

การสังเคราะห์และสมบัติทางกายภาพของ  
 $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{M}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  (M, N = Mn, Co, Ni)

นางสาววิศยามน สิงห์คะ

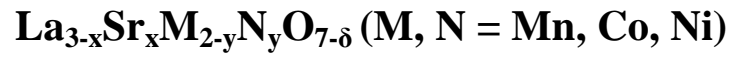
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปีการศึกษา 2552

**SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF**



**Wassayamon Singkha**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the**

**Degree of Master of Engineering in Ceramic Engineering**

**Suranaree University of Technology**

**Academic Year 2009**

การสังเคราะห์และสมบัติทางกายภาพของ  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{M}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  (M, N = Mn, Co, Ni)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

---

(อ. ดร. วีระยุทธ ลอประยูร)

ประธานกรรมการ

---

(รศ. ดร. สุทิน กุหาเรืองรอง)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

---

(รศ. ดร. จรัสศรี ลอประยูร)

กรรมการ

---

(ศ. ดร. ชูกิจ ลิ้มปีจันทร์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ

---

(รศ. น.อ. ดร. วรพจน์ จำพิศ)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

วิสัยมน ถึงห้คะ : การสังเคราะห์และสมบัติทางกายภาพของ  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{M}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  (M, N = Mn, Co, Ni) (SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{M}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  (M, N = Mn, Co, Ni)) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.สุทิน กุหาเรืองรอง, 171 หน้า.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสารประกอบ  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{M}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  (M, N = Mn, Co, Ni) ซึ่งมีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper (RP) เพื่อนำมาใช้เป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง โดยการทดลองแบ่งออกเป็น 2 ตอน คือ การทดลองตอนที่ 1 เป็นการศึกษาสถานะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบในระบบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ,  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธีต่างกันสามวิธี คือ วิธี Solid state reaction วิธีตกตะกอนร่วม และวิธี Citrate gel รวมถึงการศึกษาปริมาณของตัวได้ที่เหมาะสมสำหรับ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ส่วนการทดลองตอนที่ 2 มุ่งเน้นศึกษาผลของตัวได้ที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้า และค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุเหล่านี้ รวมทั้งศึกษาความสัมพันธ์ของเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนกับค่าการนำไฟฟ้าในวัสดุ  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยเทคนิค XANES

จากผลการทดลองพบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้เฟสเดียวของสารประกอบในระบบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  คือ  $1200^\circ\text{C}$  เมื่อสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction สำหรับวิธีตกตะกอนร่วม สารที่ช่วยให้ตกตะกอนที่ดีที่สุดในงานวิจัยนี้ คือ โพลแทสเซียมคาร์บอเนต และโซเดียมคาร์บอเนต โดยใช้เวลา Aging 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง และอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ คือ  $1200^\circ\text{C}$  สำหรับการสังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel ปริมาณที่เหมาะสมของกรดซิตริก คือ 1.5 เท่าต่อปริมาณโมลรวมของไอออนบวกใน  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ คือ  $1100^\circ\text{C}$  ปริมาณจำกัดในการได้ปสำหรับ  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  คือ x และ  $y \leq 0.1$  แต่ไม่สามารถสังเคราะห์สารเฟสเดียวได้จาก  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{7\pm\delta}$

สำหรับสารประกอบในระบบ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ทั้ง 3 วิธี คือ  $1400^\circ\text{C}$  สารที่ช่วยให้ตกตะกอนที่ดีที่สุดสำหรับการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม คือ โพลแทสเซียมคาร์บอเนต และโซเดียมคาร์บอเนต โดยใช้เวลา Aging 48 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง การได้ปด้วย Ni หรือ Co ใน  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  พบ  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$  และ  $\text{La}(\text{OH})_3$  เจือปน สำหรับการสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  กลับเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ของ  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และเฟส  $\text{La}(\text{OH})_3$  ขึ้นแทน  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

สำหรับผลการทดลองตอนที่ 2 พบว่าการได้ปด้วย Sr ช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  โดยค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  ของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ,  $\text{La}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel มีค่าเท่ากับ 64 69 และ  $81 \text{ S.cm}^{-1}$  ตามลำดับ

ผลการศึกษาเลขออกซิเดชันด้วยเทคนิค XANES พบว่านิกเกิลไอออนใน  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีเลขออกซิเดชันผสมกันทั้งประจุ +2 และ +3 การที่เลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนใน  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  สูงกว่า ส่งผลให้มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่า  $\text{La}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 50-800°C ของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีค่าประมาณ  $12.3-12.9 \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$  และมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Sr การนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 600°C ของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel มีค่าประมาณ  $0.68 \text{ S.cm}^{-1}$  และสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 50-800°C เท่ากับ  $9.9-10.7 \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$

WASSAYAMON SINGKHA : SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES  
OF  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{M}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  (M, N = Mn, Co, Ni). THESIS ADVISOR : ASSOC.  
PROF. SUTIN KU HARUANGRONG, Ph.D., 171 PP.

SOLID OXIDE FUEL CELL/CATHODE/RUDDLESDEN- POPPER/CITRATE GEL  
/COPRECIPITATION /XANES

The objective of this thesis is to investigate  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{M}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  (M, N = Mn, Co, Ni) compounds, one of the Ruddlesden-Popper (RP) structure, as a potential cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cell. The experiments were separated into two parts. The first one was conducted to study a suitable synthesis condition for  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ,  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  systems from three different methods, solid state reaction, coprecipitation and citrate gel. In addition, the suitable amount of dopants on  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  were identified. The second part was concentrated on the effects of dopants on the electrical conductivity and thermal expansion of these compositions, including the oxidation state of Ni ion related to the electrical conductivity of  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  by XANES technique.

The results show that the calcination temperature to obtain a single phase of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  system is 1200°C for solid state reaction method. For coprecipitation method, the best precipitants for this work are potassium carbonate and sodium carbonate with an aging period of 1 h at room temperature and the calcination temperature is 1200°C. For citrate gel synthesis, the appropriate amount of citric acid is 1.5 times per mole of the total cations in  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  and the calcination temperature is 1100°C. The doping limit for  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  is  $x$  and  $y \leq 0.1$ .

However, a single phase could not be obtained from  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ .

For  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  system, the suitable calcination temperature for all three synthesis methods is  $1400^\circ\text{C}$ . The best precipitants for coprecipitation method are potassium carbonate and sodium carbonate with an aging period of 48 h at room temperature. Doping with Ni or Co in  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  shows  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$  and  $\text{La}(\text{OH})_3$  in this composition. For  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  synthesis, a perovskite phase of  $\text{LaCoO}_3$  and  $\text{La}(\text{OH})_3$  occur instead of  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ .

For the second part results, Sr dopant increases the electrical conductivity of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ . The electrical conductivity values at  $600^\circ\text{C}$  for  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ,  $\text{La}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  synthesized by citrate gel method are 64, 69 and  $81 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , respectively. The result of oxidation state by XANES technique shows mixed valencies of +2 and +3 for Ni ions in  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ . The higher oxidation state of Ni ions in  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  results in a higher electrical conductivity than  $\text{La}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ . Thermal expansion coefficient in a temperature range of  $50\text{-}800^\circ\text{C}$  for  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  is around  $12.3\text{-}12.9 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$  and increases with Sr content. The electrical conductivity at  $600^\circ\text{C}$  of  $\text{La}_3\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  from citrate gel method is around  $0.68 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  and its thermal expansion coefficient at  $50\text{-}800^\circ\text{C}$  is  $9.9\text{-}10.7 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ .

School of Ceramic Engineering

Student's Signature \_\_\_\_\_

Academic Year 2009

Advisor's Signature \_\_\_\_\_

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้ สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี เนื่องจากผู้วิจัยได้รับกำลังใจและความช่วยเหลือจากผู้มีพระคุณทุกท่าน ดังต่อไปนี้

1. คุณสมควร และ คุณศรีสมลักษณ์ สิงห์คะ บิดา มารดาผู้ให้การดูแล สนับสนุน และ ให้โอกาสทางการศึกษา
2. รศ. ดร.สุทิน คูหาเรืองรอง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ให้คำปรึกษา และ คำแนะนำในสิ่งที่เป็นประโยชน์แก่ผู้วิจัย
3. รศ. ดร.จรัสศรี ลอประยูร และ อ. ดร.วิระยุทธ ลอประยูร รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่าน ในสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ความเมตตา และคำแนะนำกับผู้วิจัยมาโดยตลอด
4. เพื่อนร่วมเรียนระดับบัณฑิตศึกษาทุกท่าน ที่ให้คำปรึกษา และความช่วยเหลือในด้าน ต่าง ๆ มาโดยตลอด
5. คุณพันทิพา นำสว่างรุ่งเรือง ที่ให้ความช่วยเหลือและประสานงานด้านเอกสาร ตลอดระยะเวลาศึกษา รวมทั้งเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้คำแนะนำ และช่วยอำนวยความสะดวกทางด้าน เครื่องมือวิจัย
6. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่สนับสนุนทุนทำวิจัย
7. ครูอาจารย์ในอดีตทุกท่าน

ประโยชน์อันใดที่เกิดจากการทำงานวิจัยในครั้งนี้ ย่อมเป็นผลจากความกรุณาของทุกท่าน ที่ได้กล่าวมาข้างต้น รวมทั้งผู้ช่วยเหลือ และให้กำลังใจที่ได้เฝ้าเยี่ยม จนผู้วิจัยสามารถดำเนินการ วิจัยจนสำเร็จลุล่วงได้ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอขอบพระคุณอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

วัลยา มน สิงห์คะ



## สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฐ
สารบัญรูป.....	ฑ
<b>บทที่</b>	
<b>1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
<b>2 ปรีทศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>3</b>
2.1 บทนำ.....	3
2.1.1 ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิง.....	3
2.1.2 ส่วนประกอบสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิง.....	3
2.1.3 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง.....	4
2.2 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง.....	6
2.2.1 ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง.....	6
2.2.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง.....	6
2.2.2.1 กรณีใช้ $H_2$ เป็นเชื้อเพลิง.....	7
2.2.2.2 กรณีที่มี CO อยู่ในเชื้อเพลิง.....	7
2.2.2.3 กรณีใช้ $C_xH_y$ เป็นเชื้อเพลิง.....	8
2.2.3 คุณสมบัติที่ต้องการสำหรับส่วนประกอบ ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง.....	9

## สารบัญ (ต่อ)

## หน้า

2.3	วัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง.....	11
2.3.1	LSM แคโทด.....	11
2.3.1.1	โครงสร้างของ LSM.....	11
2.3.1.2	คุณสมบัติของ LSM.....	12
2.3.1.3	ข้อจำกัดของ LSM.....	13
2.3.2	MIEC แคโทด.....	14
2.4	วัสดุ Ruddlesden-Popper (RP).....	15
2.4.1	ลักษณะโครงสร้างของวัสดุ RP.....	15
2.4.2	คุณสมบัติของ $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ .....	17
2.4.2.1	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (n = 1).....	17
2.4.2.2	$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ (n = 2).....	18
2.4.2.3	$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ (n = 3).....	19
2.4.3	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	19
2.4.3.1	งานวิจัยที่เกี่ยวกับ $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ (n = 1).....	19
2.4.3.2	งานวิจัยที่เกี่ยวกับ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ (n = 2).....	22
2.4.3.3	งานวิจัยที่เกี่ยวกับ $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ (n = 3).....	30
2.4.3.4	งานวิจัยที่เกี่ยวกับวัสดุ $(\text{LaM})_3\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ (n = 2).....	31
2.4.3.5	งานวิจัยที่เกี่ยวกับวัสดุ $\text{La}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+1}$ (n = 1 และ 3).....	34
2.5	การศึกษาเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนด้วยเทคนิค XANES.....	36
2.5.1	ทฤษฎีพื้นฐานของ XANES.....	36
2.5.2	ส่วนประกอบสำคัญและการทำงานของอุปกรณ์วัด XANES.....	46
2.5.2.1	รังสีเอ็กซ์.....	46
2.5.2.2	ผลึกคัลเลอกรพลังงาน.....	46
2.5.2.3	Ionization chamber.....	47
2.5.3	การเตรียมตัวอย่างสำหรับวัด XANES.....	48
2.5.4	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	48

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
<b>3</b>	<b>วิธีดำเนินการวิจัย</b> ..... 52
3.1	อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง..... 52
3.2	วิธีการทดลอง..... 55
3.2.1	การเตรียมผงตัวอย่าง..... 56
3.2.1.1	การเตรียมผงตัวอย่างด้วยวิธี Solid state reaction..... 56
3.2.1.2	การเตรียมผงตัวอย่างด้วยวิธีตกตะกอนร่วม..... 57
3.2.1.3	การเตรียมผงตัวอย่างด้วยวิธี Citrate gel..... 58
3.2.2	การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของผงตัวอย่าง..... 59
3.2.2.1	การหาขนาดและรูปร่างของอนุภาค..... 59
3.2.2.2	การตรวจสอบอนุหุมนุมที่เหมาะสมในการแคลไซน์ผงตัวอย่าง..... 60
3.2.2.3	การตรวจสอบวัฏภาคของผงอนุภาค..... 60
3.2.2.4	การตรวจสอบเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออน..... 60
3.2.3	การขึ้นรูป..... 61
3.2.3.1	การขึ้นรูปโดยการอัดแห้ง (Dry press)..... 61
3.2.3.2	การขึ้นรูปแบบแรงดันเท่ากันทุกทิศทาง (Cold Isostatic Press, CIP)..... 61
3.2.4	การเผาผนึก (Sintering)..... 61
3.2.5	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน..... 61
3.2.6	การตรวจสอบค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อน..... 62
3.2.7	การวัดค่าการนำไฟฟ้า..... 62
<b>4</b>	<b>ผลการทดลองและวิจารณ์ผล</b> ..... 64
4.1	การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ..... 64
4.1.1	กรณีที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction..... 64
4.1.1.1	การวิเคราะห์เชิงความร้อน..... 64
4.1.1.2	วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์..... 65

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า	
4.1.2	กรณีที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม.....	66
4.1.2.1	ลักษณะของการตกตะกอน.....	66
4.1.2.2	รูปร่างและขนาดของอนุภาค.....	70
4.1.2.3	การวิเคราะห์เชิงความร้อน.....	73
4.1.2.4	วิฤภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์.....	74
4.1.3	กรณีที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	77
4.1.3.1	อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะของสาร.....	77
4.1.3.2	การวิเคราะห์เชิงความร้อน.....	78
4.1.3.3	วิฤภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์.....	79
4.1.3.3.1	กรณีเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างกัน.....	79
4.1.3.3.2	กรณีใช้ปริมาณกรดซิตริกต่างกัน.....	81
4.2	การศึกษาผลของตัวได้ป้ต่อการเกิดเฟสในสารพื้นฐาน $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ .....	82
4.2.1	กรณีได้ป้ Sr ในตำแหน่ง La.....	83
4.2.1.1	การวิเคราะห์เชิงความร้อน.....	83
4.2.1.2	วิฤภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์.....	84
4.2.2	กรณีได้ป้ Mn หรือ Co ในตำแหน่ง Ni.....	86
4.2.2.1	การวิเคราะห์เชิงความร้อน.....	86
4.2.2.2	วิฤภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์.....	87
4.2.2.2.1	กรณีได้ป้ด้วย Mn ใน $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG.....	87
4.2.2.2.2	กรณีได้ป้ด้วย Co ใน $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG.....	88
4.2.2.2.3	กรณีได้ป้ด้วย Mn หรือ Co ใน $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG.....	89
4.3	การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ $(\text{LaSr})_3\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ .....	91
4.3.1	กรณีที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction.....	91
4.3.1.1	การวิเคราะห์เชิงความร้อน.....	91

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3.1.2	92
4.3.1.2.1	92
4.3.1.2.2	94
4.3.2	96
4.3.2.1	96
4.3.2.2	98
4.3.2.3	99
4.3.3	102
4.3.3.1	102
4.3.3.2	102
4.4	
ต่อการเกิดเฟสในสารพื้นฐาน $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$	104
4.4.1	105
4.4.2	105
4.5	107
4.5.1	107
4.5.2	107
4.6	109
4.6.1	109
4.6.2	112
4.6.3	114
4.6.4	117
4.7	117
4.7.1	119
4.7.1.1	119
4.7.1.2	120

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.7.1.3	ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ และ $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ .....	122
4.7.2	ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุในระบบ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ .....	125
4.8	การศึกษาค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุ.....	126
4.8.1	การขยายตัวเนื่องจากความร้อน ของวัสดุในระบบ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ .....	128
4.8.2	การขยายตัวเนื่องจากความร้อน ของวัสดุในระบบ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ .....	129
4.9	การศึกษาเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนด้วยเทคนิค XANES.....	130
5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	133
5.1	สรุปผลการวิจัย.....	133
5.1.1	วัสดุในระบบ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ .....	133
5.1.1.1	สถานะในการสังเคราะห์.....	133
5.1.1.2	ปริมาณการได้ปี.....	134
5.1.1.3	โครงสร้างจุลภาคของวัสดุ.....	134
5.1.1.4	ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ.....	134
5.1.1.5	สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน ของวัสดุ.....	135
5.1.1.6	เลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออน.....	135
5.1.2	วัสดุในระบบ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ .....	136
5.1.2.1	สถานะในการสังเคราะห์.....	136
5.1.2.2	ปริมาณการได้ปี.....	136
5.1.2.3	โครงสร้างจุลภาคของวัสดุ.....	136
5.1.2.4	ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ.....	136
5.1.2.5	สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน ของวัสดุ.....	137

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
5.1.3 วัสดุในระบบ $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ .....	137
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	138
รายการอ้างอิง.....	139
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก. JCPDS.....	147
No. 50-0038.....	148
No. 50-0244.....	149
No. 84-0848.....	150
No. 89-9022.....	151
ภาคผนวก ข. ผลงานทางวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างศึกษา.....	152
Synthesis and Physical Properties of $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ Ruddlesden-Popper Phase.....	154
Electrical property of Mn and Co Dopants on $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ and $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ .....	160
การสังเคราะห์ Ruddlesden-Popper $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม.....	164
ประวัติผู้เขียน.....	171

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ลักษณะเฉพาะที่สำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด.....	5
2.2	ตัวอย่างผลึก และระนาบของผลึก ที่ใช้ในการคัดเลือกพลังงานจากแสงซินโครตรอน.....	47
3.1	อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	52
3.2	สารเคมีที่ใช้ในการทดลองด้วยวิธี Solid state reaction.....	53
3.3	สารเคมีที่ใช้ในการทดลองด้วยวิธีตกตะกอนร่วม.....	54
3.4	สารเคมีที่ใช้ในการทดลองด้วยวิธี Citrate gel.....	54
4.1	ลักษณะ และค่า pH ของสารละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม.....	67
4.2	ลักษณะของการตกตะกอนที่สังเกตได้ และ pH ที่เริ่มตกตะกอนที่อุณหภูมิห้อง เมื่อใช้สารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน เพื่อเตรียม $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$ .....	68
4.3	ลักษณะของการตกตะกอนจากการสังเคราะห์ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ โดยใช้สารที่ช่วยให้ตกตะกอนต่างชนิดกัน.....	69
4.4	ลักษณะของสาร และอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลง ขณะสังเคราะห์ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$ ด้วยวิธี Citrate gel โดยใช้กรดซิตริก 1.5 เท่า.....	78
4.5	ลักษณะของการตกตะกอนที่สังเกตได้ และ pH ที่เริ่มตกตะกอนที่อุณหภูมิห้อง เมื่อใช้สารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน เพื่อเตรียม $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$ .....	97
4.6	ความหนาแน่นของชิ้นงาน ค่าการนำไฟฟ้า และค่า Activation energy ( $E_a$ ) ของชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง.....	118
4.7	สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (TEC) ของชิ้นงานหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง.....	127
4.8	ค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืน Ni K-edge ของ $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$ .....	132



## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	ส่วนประกอบสำคัญ และการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง..... 6
2.2	การจัดเรียงอะตอมของโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์..... 12
2.3	บริเวณที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในวัสดุแคโทด ที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าแตกต่างกัน (ซ้าย) วัสดุที่นำไฟฟ้าแบบอิเล็กทรอนิกเพียงอย่างเดียว (กลาง) วัสดุเชิงประกอบที่นำไฟฟ้าได้ทั้งแบบอิเล็กทรอนิก และ ไอออนิก (ขวา) วัสดุที่นำไฟฟ้าได้ทั้งแบบอิเล็กทรอนิก และ ไอออนิกในตัวเอง..... 14
2.4	การจัดเรียงอะตอมของโครงสร้าง Ruddlesden-Popper..... 16
2.5	ตำแหน่งของ Apical oxygen ในโครงสร้างของ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ..... 18
2.6	กระบวนการเตรียม $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ให้มีออกซิเจนขาดในปริมาณต่าง ๆ..... 19
2.7	เปรียบเทียบค่าความต้านทานไฟฟ้าระหว่างสารที่เตรียมด้วยวิธี Nitrate route และ Citrate route ของ (ก) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ (ข) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ..... 23
2.8	ลักษณะการบิดเบี้ยวของออกตะฮีดรอล ในวัสดุ $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ เมื่อ $n = 1, 2$ และ $3$ ..... 24
2.9	แสดงลักษณะการนำไฟฟ้าของ $\text{La}_2\text{NiO}_{4.15}$ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.94}$ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.30}$ และ $\text{LaNiO}_3$ ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง $-260^\circ\text{C}$ ..... 25
2.10	ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{La}_2\text{NiO}_{4.15}$ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.95}$ และ $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9.78}$ ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง $900^\circ\text{C}$ ..... 26
2.11	การเปลี่ยนแปลงความชันของกราฟค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อน ของ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.95}$ ..... 27
2.12	XRD pattern ที่ชี้ให้เห็นลักษณะการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิสูง ของ (ก) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.95}$ (ข) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9.78}$ ..... 27

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.13	แสดงค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ , $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ และ $\text{LaNiO}_3$ ในช่วงอุณหภูมิ 300-1300°C ..... 29
2.14	การจัดเรียงอะตอมของ (ก) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ซึ่งมีจำนวนออกซิเจนเต็ม เปรียบเทียบกับ (ข) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.35}$ ซึ่งมีจำนวนออกซิเจนขาด ..... 30
2.15	การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอิเล็กตรอนในชั้น K ..... 36
2.16	การวัดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบทะลุผ่าน ..... 37
2.17	ตัวอย่างสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของ FeO ..... 38
2.18	การแบ่งสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ..... 39
2.19	สเปกตรัมการดูดกลืนที่ Ti K-edge ซึ่งแสดงลักษณะ Pre-edge ที่แตกต่างกัน ใน $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ (อะตอมแวดล้อม 4 ตัว) และ $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ (อะตอมแวดล้อม 6 ตัว) ..... 40
2.20	การหาค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืนจากพีคของอนุพันธ์ลำดับที่ 1 ของสเปกตรัมการดูดกลืน ..... 41
2.21	การเปรียบเทียบเลขออกซิเดชันจากค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืน ที่ Mn K-edge ใน $(\text{ZnO}_{30\text{Å}}/\text{Mn})$ multilayers ที่มีความหนาต่างกัน ..... 42
2.22	การเปรียบเทียบเลขออกซิเดชันจากค่าพลังงานที่พีคของสเปกตรัม การดูดกลืน ที่ Co K-edge ของ (1) $\text{KCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (2) $\text{K}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (3) $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ..... 43
2.23	แสดงความสัมพันธ์ตามสมการเส้นตรงของเลขออกซิเดชัน กับค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืนของแมงกานีสไอออน ..... 44
2.24	การวิเคราะห์เลขออกซิเดชันของโมลิบดีนัมในสารตัวอย่าง จากความสัมพันธ์ตามสมการเส้นตรง ..... 45
2.25	การใช้ผลึกคัดเลือกพลังงานจากแสงซินโครตรอน ..... 46
2.26	หลักการการทำงานของ Ionization chamber ..... 48
2.27	สเปกตรัมการดูดกลืนที่ Ni K-edge ของสารประกอบ $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ( $n = 1, 2$ และ $\infty$ ) ..... 49
2.28	สเปกตรัมการดูดกลืนที่ Mn K-edge ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ..... 50

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
2.29	สเปกตรัมการดูดกลืนที่ Ni K-edge ของ $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3.08}$ .....	51
3.1	ขั้นตอนและวิธีการทดลอง.....	55
3.2	ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ด้วยวิธี Solid state reaction.....	56
3.3	ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม.....	58
3.4	ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ด้วยวิธี Citrate gel.....	59
3.5	การต่อวงจรเพื่อวัดค่าการนำไฟฟ้าแบบ DC 4-point measurement.....	63
4.1	แสดงผล DTA/TG ของสารตั้งต้น ที่ใช้สังเคราะห์ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังบดผสม.....	64
4.2	แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	65
4.3	แสดงผล XRD ของ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังเผาแคลไซน์ซ้ำ ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลารวม 15 ชั่วโมง.....	66
4.4	ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 600 เท่า) แสดงรูปร่าง และขนาดอนุภาค ของตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต ลงในสารละลายแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต.....	70
4.5	ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 80000 เท่า) แสดงรูปร่าง และขนาดอนุภาค ของตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต ลงในสารละลายนิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต.....	71
4.6	ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 1000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาค ของตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต ลงในสารละลายผสม ระหว่าง แลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต กับนิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต โดยเก็บตะกอนที่ pH 6.....	71
4.7	ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 2000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาค ของตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต ลงในสารละลายผสม ระหว่างแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต กับนิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต โดยเก็บตะกอนที่ pH 9.....	72

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.8	ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาค ของตะกอนที่ขยายจากบริเวณกลุ่มตะกอนขนาดเล็กในรูปที่ 4.7.....	72
4.9	แสดงผล DTA/TG ของตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายโพแทสเซียม คาร์บอเนต ลงในสารละลายผสม ระหว่างแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต กับนิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต เพื่อสังเคราะห์ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$ .....	74
4.10	แสดงผล XRD ของของตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายโพแทสเซียม คาร์บอเนต ลงในสารละลายผสม ระหว่างแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต กับนิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต หลังเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 1000-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	75
4.11	แสดงผล XRD ของสาร $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$ หลังเผาแคลไซน์ซ้ำ ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง.....	76
4.12	แสดงผล XRD ของสาร $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$ ซึ่งเตรียมที่ pH = 10 หลังเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	77
4.13	แสดงผล DTA/TG ของเถ้าหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเอง ของสารตั้งต้นที่ใช้ในสังเคราะห์ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$ .....	79
4.14	แสดงผล XRD ของเถ้าหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเอง และหลังเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 800-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ของสารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$ .....	80
4.15	แสดงผล XRD ของสาร $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$ ที่เตรียมโดยใช้ปริมาณกรดซิตริก ต่างกัน (ตัวเลขที่ระบุ เป็นจำนวนเท่าของน้ำหนักโมลของกรดซิตริก/ น้ำหนักโมลรวม ของไอออนบวกในสารละลายไนเตรต).....	81
4.16	แสดงผล XRD ของสาร $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$ ที่เตรียมโดยใช้กรดซิตริก 1.5 เท่า หลังเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	82
4.17	แสดงผล DTA/TG ของเถ้าหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเอง ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $\text{La}_2\text{SrNi}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$ .....	83

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.18	แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	85
4.19	แสดงผล DTA/TG ของเก้าหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $\text{La}_2\text{SrNi}_{1.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG.....	86
4.20	แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ 1100°C รวมเป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	87
4.21	แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ 1100°C รวมเป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	88
4.22	แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ 1100°C รวมเป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	90
4.23	แสดงผล DTA/TG ของสารตั้งต้นหลังการบดผสมเพื่อสังเคราะห์ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS.....	91
4.24	แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000-1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	93
4.25	แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400°C รวมเป็นเวลา 7 ชั่วโมง.....	94
4.26	แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังเผาแคลไซน์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	95
4.27	แสดงผล XRD ของ $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลารวม 10 ชั่วโมง.....	96
4.28	แสดงผล DTA/TG ของตะกอนที่ได้จากการสังเคราะห์ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ .....	98
4.29	แสดงผล XRD ของตะกอนที่ได้จากการสังเคราะห์ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ หลังเผาแคลไซน์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	99

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.30	แสดงผล XRD ของตะกอนที่ได้จากการสังเคราะห์ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$ หลังเผาแคลไซน์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ..... 100
4.31	แสดงผล XRD ของ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$ และ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$ หลังเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลารวม 10 ชั่วโมง ..... 101
4.32	แสดงผล DTA/TG ของเถ้าหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้นที่ใช้ในสังเคราะห์ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$ ..... 102
4.33	แสดงผล XRD ของเถ้าหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$ และหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000-1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ..... 103
4.34	แสดงผล XRD ของ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$ หลังเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลารวม 10 ชั่วโมง ..... 104
4.35	แสดงผล DTA/TG ของตะกอนที่ได้จาก $\text{La}_2\text{SrMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ..... 105
4.36	แสดงผล XRD หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงของ (ก) $\text{La}_2\text{SrMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (ข) $\text{La}_2\text{SrMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (ค) $\text{La}_2\text{SrMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ..... 106
4.37	แสดงผล DTA/TG ของสารตั้งต้นหลังบดผสมเพื่อสังเคราะห์ $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-SS}$ ..... 107
4.38	แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-SS}$ หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ..... 108
4.39	แสดงผล XRD ของชิ้นงาน $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$ หลังเผาผนึกเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ..... 109
4.40	แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงานที่สังเคราะห์จากวิธีต่างกัน หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ก) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-SS}$ (ข) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$ (ค) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$ ..... 110

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.41	แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของชิ้นงาน $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG ที่อัดขึ้นรูปด้วยแรงดันต่างกัน หลังเผาผนึก ที่อุณหภูมิ $1100^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ก) 50 MPa (ข) 200 MPa.....111
4.42	แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของชิ้นงาน $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาผนึก ที่อุณหภูมิ $1100^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ก) $x = 0$ (ข) $x = 0.05$ (ค) $x = 0.1$ (ง) $x = 0.3$ (จ) $x = 0.5$ (ฉ) $x = 1$ .....113
4.43	แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของชิ้นงานหลังเผาผนึก ที่อุณหภูมิ $1100^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ก) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ข) $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ค) $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ง) $\text{La}_3\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (จ) $\text{La}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG.....115
4.44	แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของชิ้นงานหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1100^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ก) $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ข) $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ค) $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ง) $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (จ) $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG.....116
4.45	แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของชิ้นงานหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1100^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ก) $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS (ข) $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG.....117
4.46	แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ที่เตรียมจากผงอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีต่างกัน.....119
4.47	แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG ที่มีความหนาแน่นต่างกัน.....120
4.48	แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG.....121
4.49	Arrhenius plots ของ $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG.....122

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.50	แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ (ก) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ (ข) $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ค) $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ง) $\text{La}_3\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (จ) $\text{La}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG.....	123
4.51	Arrhenius plots ของ (ก) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ (ข) $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ค) $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ง) $\text{La}_3\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (จ) $\text{La}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG.....	123
4.52	แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ (ก) คือ $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ข) $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ค) $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ง) $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (จ) $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG.....	124
4.53	Arrhenius plots ของ (ก) $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ข) $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ค) $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ง) $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (จ) $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG.....	124
4.54	แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ที่เตรียมจากผงอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีต่างกัน.....	125
4.55	แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ และ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ที่เตรียมจากผงอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	126
4.56	แสดงกราฟการขยายตัวเนื่องจากความร้อน และอนุพันธ์ลำดับที่ 1 ของ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG และ $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาผนึก ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง.....	128
4.57	แสดงกราฟการขยายตัวเนื่องจากความร้อน และอนุพันธ์ลำดับที่ 1 ของ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง.....	129
4.58	สเปกตรัม XANES ที่ Ni K-edge ของสารมาตรฐาน NiO และสารสังเคราะห์ $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG.....	131
4.59	อนุพันธ์ลำดับที่ 1 ของสเปกตรัม XANES ที่ Ni K-edge ของสารมาตรฐาน NiO และสารสังเคราะห์ $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG.....	131



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญของปัญหา

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) เป็นทางเลือกหนึ่งของแหล่งพลังงานทดแทน ซึ่งมีข้อดี คือ เป็นอุปกรณ์ที่สามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าภายในเซลล์ สามารถใช้กับเชื้อเพลิงประเภทไฮโดรคาร์บอน เช่น แก๊สธรรมชาติได้โดยตรง โดยไม่ต้องใช้อุปกรณ์เพิ่มเติมสำหรับแปลงสารไฮโดรคาร์บอนให้เป็นแก๊สไฮโดรเจนก่อนเหมือนเซลล์เชื้อเพลิงประเภทอื่น แต่เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งมีข้อเสียที่ต้องใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า  $900^{\circ}\text{C}$  เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้า จึงมักพบปัญหาที่ตามมา เช่น ความเสียหายของเซลล์จากความแตกต่างของค่าการขยายตัวเนื่องจาก ความร้อนของส่วนประกอบต่าง ๆ ภายในเซลล์ การสึกกร่อนและการเสื่อมประสิทธิภาพเนื่องจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างส่วนประกอบของเซลล์ รวมไปถึงต้องใช้วัสดุที่ทนความร้อนสูงซึ่งมีราคาแพง การพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งจึงมุ่งเน้นที่จะลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์ให้ต่ำลงมาอยู่ที่ประมาณ  $600\text{-}800^{\circ}\text{C}$  โดยที่เซลล์ยังคงมีประสิทธิภาพในการทำงานไม่ด้อยกว่าเดิม สำหรับในส่วนของวัสดุแคโทด วัสดุชนิดเดิมที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิสูง คือ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM) ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite) ที่มีสูตรทั่วไปเป็น  $\text{ABO}_3$  แต่ LSM มีประสิทธิภาพไม่เพียงพอเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $800^{\circ}\text{C}$  จึงมีการศึกษาวิจัยเพื่อหาวัสดุชนิดใหม่มาทดแทน ซึ่งวัสดุที่ได้รับความสนใจเพิ่มขึ้นนอกจากวัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ คือ วัสดุที่มีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper (RP) ซึ่งมีสูตรทั่วไปเป็น  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  เนื่องจากวัสดุ RP มีการนำไฟฟ้าสูงทั้งแบบอิเล็กทรอนิก และไอออนิกผสมกัน (Mixed Ionic and Electronic Conductor, MIEC) จึงช่วยทำให้ค่าการนำไฟฟ้าโดยรวมที่อุณหภูมิต่ำดีกว่าวัสดุ LSM ซึ่งมีการนำไฟฟ้าแบบอิเล็กทรอนิกเป็นหลัก และมีการนำไฟฟ้าแบบไอออนิกต่ำ

## 1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{M}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  (M N = Mn Co Ni) ด้วยวิธี Solid state reaction วิธีตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) และวิธี Citrate gel

1.2.2 เพื่อลดอุณหภูมิในการเผาผลาญของวัสดุให้ต่ำลงเป็นไม่เกิน  $1300^\circ\text{C}$  และลดเวลาในการเผาผลาญที่อุณหภูมิสูงสุดลงมาต่ำกว่า 5 ชั่วโมง

1.2.3 ศึกษาเปรียบเทียบการนำไฟฟ้าของวัสดุเมื่อได้ปด้วย Mn Co และ Ni เพื่อปรับปรุงวัสดุให้มีค่าการนำไฟฟ้าไม่ต่ำกว่า  $100 \text{ S.cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $800^\circ\text{C}$

1.2.4 เพื่อศึกษาเปรียบเทียบผลของเลขออกซิเดชันของ Mn Co และ Ni ที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{M}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  (M N = Mn Co Ni) ด้วยวิธี Solid state reaction วิธีตกตะกอนร่วม และวิธี Citrate gel โดยศึกษาในช่วง  $0.0 \leq x \leq 1.0$  และ  $0.0 \leq y \leq 0.5$

1.3.2 ศึกษาลักษณะเฉพาะ ได้แก่ ขนาด และลักษณะอนุภาคของสารที่ได้จากการตกตะกอน และโครงสร้างจุลภาคของวัสดุหลังเผาผลาญที่อุณหภูมิ  $1100\text{-}1300^\circ\text{C}$

1.3.3 ศึกษาเปรียบเทียบสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุเมื่อได้ปด้วย Mn Co และ Ni

1.3.4 วัดค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนในช่วงอุณหภูมิ  $50\text{-}800^\circ\text{C}$  ของวัสดุที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด

1.3.5 ศึกษาเลขออกซิเดชันของ Mn Co และ Ni ในวัสดุ เมื่อได้ปในปริมาณต่างกัน

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ทำให้ทราบสภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{M}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  (M N = Mn Co Ni) ด้วยวิธี Solid state reaction วิธีตกตะกอนร่วม และวิธี Citrate gel

1.4.2 ทำให้สามารถลดอุณหภูมิในการเผาผลาญของวัสดุ

1.4.3 ทำให้ทราบผลของการได้ปด้วย Mn Co และ Ni ต่อค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ

1.4.4 ทำให้ทราบผลของเลขออกซิเดชันของ Mn Co และ Ni ที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ

## บทที่ 2

### ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 บทนำ

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) คือ อุปกรณ์เคมีไฟฟ้า ซึ่งแปลงพลังงานจากปฏิกิริยาเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้า หากใช้แก๊สไฮโดรเจนและอากาศเป็นสารตั้งต้น จะได้ผลผลิตเป็นไอน้ำและความร้อนจากปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic reaction) ในเซลล์เชื้อเพลิงบางชนิดอาจได้ผลผลิตเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นมา ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับเชื้อเพลิงที่ใช้

##### 2.1.1 ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิง

1. เซลล์เชื้อเพลิงแปลงพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง โดยไม่มีการเผาไหม้ จึงให้ประสิทธิภาพสูงกว่าเครื่องยนต์ทั่วไปซึ่งต้องมีการเผาไหม้เชื้อเพลิง
2. ในเซลล์เชื้อเพลิงไม่มีชิ้นส่วนใดเคลื่อนที่ขณะทำงาน จึงทำงานได้เงียบและลดการสึกหรอของส่วนประกอบ
3. เนื่องจากไม่มีการเผาไหม้ในเซลล์เชื้อเพลิง จึงไม่มีการปล่อย  $\text{NO}_x$  ออกมา ส่วนซัลเฟอร์นั้นเป็นอันตรายต่อเซลล์เชื้อเพลิงทุกชนิด จึงมักถูกกำจัดออกจากเชื้อเพลิงก่อนป้อนเข้าสู่เซลล์ ดังนั้นจึงไม่มีการปล่อย  $\text{SO}_x$  ออกมาเช่นกัน
4. สามารถออกแบบการต่อวงจรของเซลล์ ให้เซลล์เชื้อเพลิงมีขนาดกำลังการผลิตพลังงานได้ตามต้องการ

##### 2.1.2 ส่วนประกอบสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิง

1. ขั้วแอโนด (Anode): เป็นส่วนที่เชื้อเพลิงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน
2. ขั้วแคโทด (Cathode): เป็นส่วนที่อากาศ หรือออกซิเจนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน
3. อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte): เป็นส่วนที่นำไอออนเคลื่อนผ่านระหว่างแคโทดและแอโนด
4. วัสดุเชื่อมต่อระหว่างเซลล์ (Interconnect): เป็นตัวส่งผ่านอิเล็กตรอนระหว่างแอโนดของเซลล์หนึ่ง ไปสู่แคโทดของเซลล์ถัดไป
5. วัสดุเชื่อมปิดรอยต่อ (Sealing): เป็นส่วนป้องกันการรั่วซึมของแก๊ส ไม่ให้เข้าสู่เซลล์ หรือออกจากเซลล์

ส่วนประกอบต่าง ๆ เหล่านี้จะเรียงต่อกันเป็นเซลล์เชื้อเพลิง 1 เซลล์ และแต่ละเซลล์จะถูกนำมาต่อกันเป็นวงจรแบบอนุกรม และแบบขนาน ขึ้นอยู่กับการออกแบบวงจร เพื่อให้ได้ความต่างศักย์ไฟฟ้า (Voltage) และกระแสไฟฟ้า (Current) ตามต้องการ

### 2.1.3 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงมีหลายชนิดแบ่งตามวัสดุอิเล็กโทรไลต์ ได้แก่

1. Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC)
2. Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)
3. Alkaline Fuel Cells (AFC)
4. Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC)
5. Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC)
6. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)

เซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดทำงานที่อุณหภูมิต่างกันและเหมาะสำหรับการนำไปใช้ประโยชน์ในงานต่างกัน ซึ่งแสดงรายละเอียดตามตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ลักษณะเฉพาะที่สำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด (Shah, 2007, O'Hayre et al., 2006)

	<b>PEMFC</b>	<b>DMFC</b>	<b>AFC</b>	<b>PAFC</b>	<b>MCFC</b>	<b>SOFC</b>
Primary applications	Automotive and stationary power	Portable power	Space vehicles and drinking water	Stationary power	Stationary power	Vehicle auxiliary power
Electrolyte	Polymer (plastic) membrane	Polymer (plastic) membrane	Concentrated (30-50%) KOH in H <sub>2</sub> O	Concentrated 100% phosphoric acid (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	Molten Carbonate retained in a ceramic matrix of LiAlO <sub>2</sub>	YSZ
Operating temperature range	50-100°C	0-60°C	50-200°C	150-220°C	600-700°C	700-1000°C
Charge carrier	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Prime cell components	Carbon based	Carbon based	Carbon based	Graphite based	Stainless steel	Ceramic
Catalyst	Platinum	Pt-Pt/Ru	Platinum	Platinum	Nickel	Perovskite
Primary fuel	H <sub>2</sub>	Methanol	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>
Start-up time	Sec-min	Sec-min		Hours	Hours	Hours
Power density (kW/m <sup>3</sup> )	3.8-6.5	~ 0.6	~ 1	0.8-1.9	1.5-2.6	0.1-1.5
Electrical efficiency	40-50%	30-40%	50%	40%	45-55%	50-60%
Internal reforming	No	No	No	No	Yes	Yes

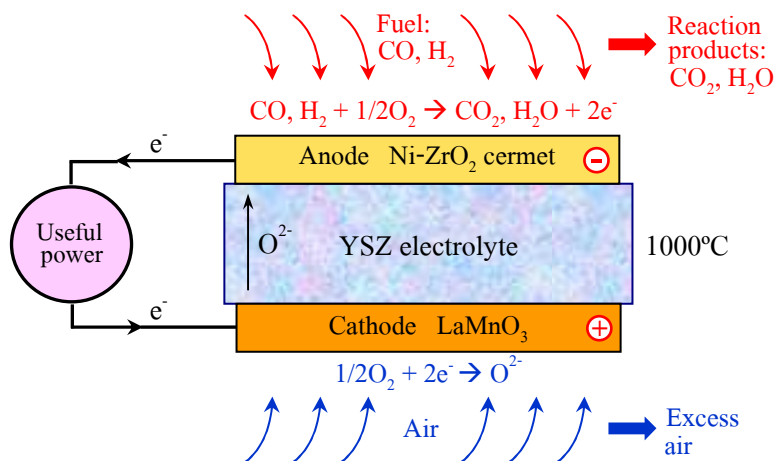
## 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

### 2.2.1 ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่แตกต่างจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ คือ

1. เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งทำงานที่อุณหภูมิสูง จึงสามารถนำความร้อนที่ได้มาใช้ประโยชน์ เป็นการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพจากเดิมที่ได้ประสิทธิภาพประมาณ 55% หากนำมาต่อเข้ากับกังหันแก๊ส (Gas turbine) จะได้ประสิทธิภาพเป็น 70% และถ้าต่อกับ Heat & power generator จะได้ประสิทธิภาพเป็น 90% (Malkow, 2008)
2. เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งสามารถใช้เชื้อเพลิงประเภทไฮโดรคาร์บอนได้โดยตรง เพราะการทำงานที่อุณหภูมิสูง เซลล์จึงมีอุณหภูมิสูงพอที่จะทำให้สารไฮโดรคาร์บอนเกิดการเปลี่ยนรูปได้ภายในเซลล์ (Internal reforming)
3. เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งมีวัสดุอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็ง จึงช่วยลดปัญหาการกัดกร่อนภายในเซลล์

### 2.2.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง



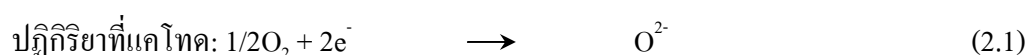
รูปที่ 2.1 ส่วนประกอบสำคัญ และการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

(University of Cambridge, www, 2006)

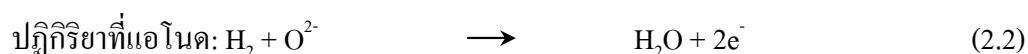
หลักการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแสดงตามรูปที่ 2.1 ซึ่งอธิบายได้ดังนี้

### 2.2.2.1 กรณีใช้ $H_2$ เป็นเชื้อเพลิง

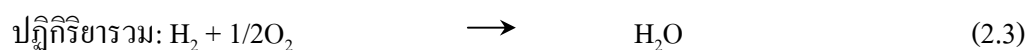
เมื่อแก๊สออกซิเจน ( $O_2$ ) จากอากาศถูกป้อนเข้าไปทางขั้วแคโทด  $O_2$  จะเกิดการแตกตัวเป็นออกซิเจนอะตอม และเกิดปฏิกิริยารีดักชัน โดยรับเอาอิเล็กตรอนจากวงจรภายนอกเข้ามา กลายเป็นออกซิเจนไอออน ( $O^{2-}$ ) ตามสมการที่ 2.1



จากนั้น  $O^{2-}$  จะเคลื่อนตัวจากขั้วแคโทดผ่านเข้าอิเล็กโทรไลต์ไปสู่ขั้วแอโนด ที่ขั้วแอโนด  $O^{2-}$  จะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สเชื้อเพลิง คือ  $H_2$  ที่ถูกป้อนเข้ามายังขั้วแอโนด เกิดผลผลิตเป็นไอน้ำ และปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกไปสู่วงจรภายนอก ตามสมการที่ 2.2

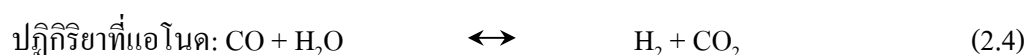


ปฏิกิริยารวมของเซลล์ในกรณีที่ใช้แก๊ส  $H_2$  เป็นเชื้อเพลิง แสดงตามสมการที่ 2.3

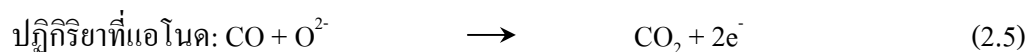


### 2.2.2.2 กรณีที่มี CO อยู่ในเชื้อเพลิง

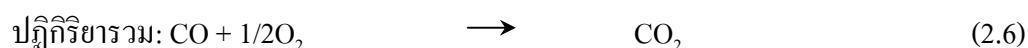
ในกรณีที่ในเชื้อเพลิงมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide, CO) อยู่ด้วย นอกจากแก๊ส CO จะไม่เป็นอันตรายต่อวัสดุประกอบเซลล์แล้ว ยังช่วยเติมเชื้อเพลิงให้กับเซลล์อีกด้วย โดยการทำให้ปฏิกิริยากับไอน้ำเกิดเป็นแก๊สเชื้อเพลิง คือ  $H_2$  ดังแสดงการเกิดปฏิกิริยาที่แอโนดตามสมการที่ 2.4 (Bove, 2007)



$H_2$  ที่ได้จากสมการที่ 2.4 เป็นเชื้อเพลิง และเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องตามสมการที่ 2.2 ดังนั้น ในกรณีที่มี CO อยู่ในเชื้อเพลิงอาจเขียนปฏิกิริยาได้อีกรูปแบบหนึ่ง ตามสมการที่ 2.5

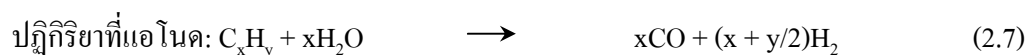


ปฏิกิริยาโดยรวมในกรณีที่มี CO อยู่ในเชื้อเพลิง แสดงตามสมการที่ 2.6

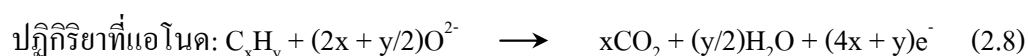


### 2.2.2.3 กรณีใช้ $C_xH_y$ เป็นเชื้อเพลิง

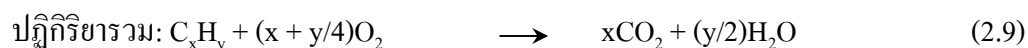
หากใช้สารไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon,  $C_xH_y$ ) เป็นเชื้อเพลิง ส่วนของขั้วแคโทดจะเกิดปฏิกิริยาตามสมการที่ 2.1 เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้  $H_2$  เป็นเชื้อเพลิง สำหรับทางขั้วแอโนด สาร  $C_xH_y$  สามารถเกิดการเปลี่ยนรูปได้ภายใต้อุณหภูมิทำงาน และสถานะที่มีไอน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง ตามสมการที่ 2.7 (Bove, 2007)



ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดตามสมการที่ 2.7 นี้ไม่อยู่ในสมดุลเมื่ออยู่ในวัสดุแอโนด และจะเกิดปฏิกิริยาในสมการที่ 2.4 ตามมาอย่างรวดเร็ว ดังนั้นอาจเขียนปฏิกิริยาได้อีกรูปแบบหนึ่ง ตามสมการที่ 2.8



ปฏิกิริยาโดยรวมในกรณีที่ใช้  $C_xH_y$  เป็นเชื้อเพลิง แสดงตามสมการที่ 2.9





### 2.2.3 คุณสมบัติที่ต้องการสำหรับส่วนประกอบในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

- อิเล็กโทรไลต์: ทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการนำไอออนจากขั้วหนึ่ง ไปยังอีกขั้วหนึ่ง ซึ่งเป็นผลมาจากความต่างศักย์ระหว่างแอโนดกับแคโทด จึงทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลออกสู่วงจรภายนอก คุณสมบัติที่ต้องการได้แก่

1. มีการนำไฟฟ้าแบบไอออนิกสูง
2. เป็นฉนวนสำหรับการนำไฟฟ้าแบบอิเล็กตรอนิก
3. มีความหนาแน่นสูง เพื่อป้องกันการรั่วซึมเข้าหากันของแก๊สเชื้อเพลิงและอากาศ
4. มีค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์

5. มีความเสถียรทางเคมี ไม่ทำปฏิกิริยากับวัสดุแอโนด และแคโทด
6. มีความเสถียรทางรูปร่างและขนาดในอุณหภูมิ และสภาวะการทำงาน
7. สามารถทนได้ทั้งสภาวะออกซิไดซ์ และรีดิวซ์
8. สามารถทนต่ออุณหภูมิ ขึ้น-ลง ของการทำงานได้หลายรอบ

วัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่ใช้ในปัจจุบัน ได้แก่ 8-10.5 โมล% Ytria Stabilized Zirconia (YSZ) (Larminie and Dick, 2003) ซึ่งนำไฟฟ้าได้ดีที่อุณหภูมิ 800-1000°C แต่มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800°C คือ มีค่าการนำไฟฟ้าด้วยไอออนประมาณ  $0.1 \text{ S.cm}^{-1}$  ที่ 1000°C แต่ลดลงมาเหลือประมาณ  $0.03 \text{ S.cm}^{-1}$  ที่ 800°C (Malkow, 2008) จึงมีการวิจัยวัสดุใหม่มาใช้ทดแทน เช่น Scandia Stabilized Zirconia (ScSZ) Gadolinia Doped Ceria (GDC) หรือวัสดุเพอโรฟสไกต์ เช่น  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$  (LSGM)

- แอโนดและแคโทด: แอโนด เป็นส่วนที่เชื้อเพลิงถูกป้อนเข้ามาสู่เซลล์ และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ส่วนแคโทด เป็นส่วนที่อากาศ หรือออกซิเจนถูกป้อนเข้ามาสู่เซลล์ และเกิดปฏิกิริยารีดักชัน คุณสมบัติที่ต้องการได้แก่

1. มีการนำไฟฟ้าแบบอิเล็กตรอนิกสูง
2. มีความพรุนตัวเพื่อให้แก๊สไหลผ่านเข้าไปในเนื้อวัสดุได้สะดวก
3. มีคุณสมบัติในการเร่งการเกิดปฏิกิริยา (Catalyst) โดยเร่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเชื้อเพลิงในแอโนด และเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในแคโทด
4. มีค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์
5. มีความเสถียรทางเคมี ไม่ทำปฏิกิริยากับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ และวัสดุเชื่อมต่อระหว่างเซลล์

6. มีความเสถียรทางรูปร่างและขนาดในอุณหภูมิ และสภาวะการทำงาน  
 7. แอโนดต้องสามารถทนสภาวะรีดิวซ์ได้ดี ส่วนแคโทดต้องสามารถทนต่อสภาวะออกซิไดซ์ได้ดี

8. สามารถทนต่ออุณหภูมิ ขึ้น-ลง ของการทำงานได้หลายรอบ  
 วัสดุแอโนดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่ใช้ในปัจจุบัน ได้แก่ Ni-YSZ ส่วนวัสดุแคโทด ได้แก่  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM)

- วัสดุเชื่อมต่อระหว่างเซลล์: ทำหน้าที่เป็นตัวนำอิเล็กตรอนระหว่างเซลล์ คุณสมบัติที่ต้องการได้แก่

1. มีการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอนสูง
2. มีความหนาแน่นสูง เพื่อป้องกันการรั่วซึมเข้าหากันของแก๊สเชื้อเพลิงและอากาศ
3. มีค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์

4. มีความเสถียรทางเคมี ไม่ทำปฏิกิริยากับวัสดุอิเล็กโทรด
5. มีความเสถียรทางรูปร่างและขนาด ในอุณหภูมิและสภาวะการทำงาน
6. สามารถทนทั้งสภาวะรีดิวซ์ และออกซิไดซ์ได้ดี
7. สามารถทนต่ออุณหภูมิ ขึ้น-ลง ของการทำงานได้หลายรอบ  
 วัสดุเชื่อมต่อระหว่างเซลล์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่ใช้ในปัจจุบัน ได้แก่  $\text{LaCrO}_3$  ที่ได้ปัดด้วย Ca หรือ Sr ในตำแหน่งของ La

- วัสดุเชื่อมปิดรอยต่อ: ทำหน้าที่เชื่อมปิดรอยต่อระหว่างเซลล์ ป้องกันการรั่วซึมของแก๊สไม่ให้เข้าสู่เซลล์ หรือออกจากเซลล์ คุณสมบัติที่ต้องการได้แก่

1. ไม่มีรูพรุน เพื่อป้องกันการรั่วซึมของแก๊สเชื้อเพลิงและอากาศ
2. เป็นฉนวนไฟฟ้า เพื่อป้องกันการลัดวงจร
3. มีค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์

4. มีความเสถียรทางเคมี ไม่ทำปฏิกิริยากับวัสดุอื่นภายในเซลล์
5. มีความเสถียรทางรูปร่างและขนาด ในอุณหภูมิและสภาวะการทำงาน
6. สามารถทนทั้งสภาวะรีดิวซ์ และออกซิไดซ์ได้ดี
7. สามารถทนต่ออุณหภูมิ ขึ้น-ลง ของการทำงานได้หลายรอบ  
 วัสดุเชื่อมปิดรอยต่อสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่ใช้ในปัจจุบัน ได้แก่ แก้วที่ทนอุณหภูมิสูง และกลาสเซรามิก (Glass-ceramic) อย่างไรก็ตาม การออกแบบเซลล์

พยายามที่จะลดจำนวน และพื้นที่ที่ต้องใช้วัสดุเชื่อมปิดรอยต่อให้น้อยที่สุด หรือไม่ต้องใช้วัสดุเชื่อมปิดรอยต่อเลย เช่น เซลล์เชื้อเพลิงที่ออกแบบเซลล์เป็นรูปท่อ (Tubular)

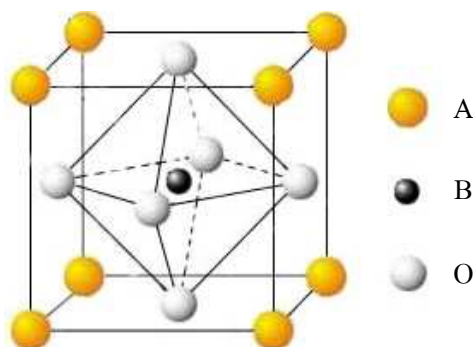
## 2.3 วัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบเดิมทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 1000°C วัสดุแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งจึงต้องทำงานภายใต้สภาวะออกซิไดซ์ และที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นโลหะทั่วไปจึงไม่สามารถนำมาใช้ได้ เนื่องจากเกิดการออกซิไดซ์ได้ง่าย ส่วนพวกโลหะมีสกุล (Noble metal) แม้จะนำไฟฟ้าได้ดีแต่ก็มีข้อจำกัด เช่น โลหะทองและเงิน มีจุดหลอมตัวใกล้เคียงกับอุณหภูมิทำงานของเซลล์ (จุดหลอมตัวของโลหะทอง ~ 1064°C โลหะเงิน ~ 961°C) โลหะแพลเลเดียม (Palladium, Pd) มีค่าความดันไอสูง ที่อุณหภูมิทำงานของเซลล์ โลหะมีสกุลที่มีคุณสมบัติเหมาะสมที่สุด คือ แพลทินัม (Platinum, Pt) แต่ก็มีราคาแพงเกินกว่าจะนำมาใช้ในทางการค้า วัสดุประเภทอื่นที่มีคุณสมบัติเหมาะสมได้แก่ สารประกอบออกไซด์ โดยวัสดุแคโทดที่ใช้ในทางการค้าในปัจจุบัน คือ LSM ซึ่งใช้งานร่วมกับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ คือ YSZ และวัสดุแอโนด คือ Ni-YSZ

### 2.3.1 LSM แคโทด

#### 2.3.1.1 โครงสร้างของ LSM

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM) เป็นสารประกอบที่มีการจัดเรียงอะตอมแบบโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite) ซึ่งมีสูตรทั่วไปเป็น  $\text{ABO}_3$  โดยอะตอม A อยู่ที่ตำแหน่งมุม (Corner) ทั้งแปดมุมของลูกบาศก์ อะตอม B อยู่ที่กึ่งกลางลูกบาศก์ (Body center) และอะตอม O อยู่ที่กึ่งกลางหน้า (Face center) ทั้งหมดนี้ ตามรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การจัดเรียงอะตอมของโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Materials Research Center, Indian Institute of Science, www, 2009)

### 2.3.1.2 คุณสมบัติของ LSM

LSM เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p-type การนำไฟฟ้าเกิดได้เนื่องจากการ Hopping ของอิเล็กตรอน โยล ระหว่าง  $Mn^{3+}$  กับ  $Mn^{4+}$  (Basu, 2007) ค่าการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity,  $\sigma$ ) ของ LSM ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ คือ การนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับปริมาณของ Sr โดยค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ  $1000^{\circ}C$  ของ LSM ที่ได้ไปด้วย Sr ปริมาณต่าง ๆ ที่มีผู้รายงานไว้ เช่น

- 20 โมล% Sr:  $\sigma \sim 100-200 \text{ S.cm}^{-1}$  (Basu, 2007)
- 30 โมล% Sr:  $\sigma \sim 250 \text{ S.cm}^{-1}$  (Kawada and Mizusaki, 2003)
- 50 โมล% Sr:  $\sigma \sim 294 \text{ S.cm}^{-1}$  (Li, 2006)

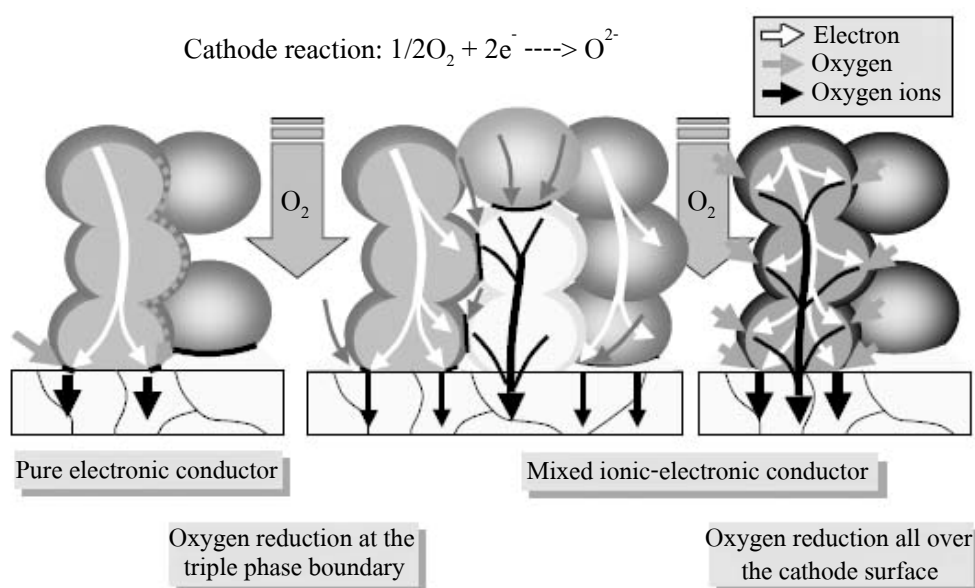
การนำไฟฟ้าของ LSM มีค่าสูงสุดที่ประมาณ 55 โมล% Sr (Basu, 2007) โดยไม่ขึ้นกับค่าความดันย่อยของออกซิเจน (Oxygen partial pressure) ในช่วง  $1-10^{-7}$  bar (Kawada and Mizusaki, 2003) แต่ในการใช้งานจริงต้องขึ้นรูป LSM ให้มีรูพรุน เพื่อให้ป้อนแก๊สออกซิเจนเข้าสู่เซลล์ได้สะดวก ซึ่งทำให้การนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ  $1000^{\circ}C$  ลดลงเหลือประมาณ  $100 \text{ S.cm}^{-1}$  ตัวอย่างเช่น 15 โมล% Sr และมีรูพรุนประมาณ 40% มีค่าการนำไฟฟ้าประมาณ  $80 \text{ S.cm}^{-1}$  (Ghosh et al., 2005) แต่การเติม Sr มีผลทำให้สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal Expansion Coefficient, TEC) มีค่ามากขึ้น ดังนั้นในการนำไปใช้งานจริงจึงเติม Sr ในปริมาณ 10-15 โมล% (Li, 2006) หรืออาจเพิ่มถึง 10-25 โมล% (Malkow, 2008) ซึ่งทำให้ LSM มีค่า TEC ประมาณ  $12.0-12.4 \times 10^{-6}^{\circ}C^{-1}$  (Minh, 1993) ใกล้เคียงกับ YSZ ซึ่งมีค่า TEC ประมาณ  $11 \times 10^{-6}^{\circ}C^{-1}$  (Singhal and Kendall, 2003)

สมบัติทางเคมีของ LSM ที่อุณหภูมิสูง เช่น ขณะขึ้นรูป หรือที่อุณหภูมิใช้งาน LSM อาจเกิดการทำปฏิกิริยากับ YSZ เกิดเป็นตะกอนของ  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  และ  $\text{SrZrO}_3$  ขึ้นตรงบริเวณรอยต่อของ LSM กับ YSZ โดยพบว่าวัสดุทั้งสองเริ่มทำปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิประมาณ  $1200^\circ\text{C}$  และทำปฏิกิริยากันอย่างมากที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  (Basu, 2007) สารประกอบ  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  เป็นฉนวน มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่า YSZ ถึงประมาณ 300 เท่า (Minh, 1993) ทำให้การนำไฟฟ้าของเซลล์ลดลง อีกทั้งยังทำให้เกิดความเค้นจากความร้อน (Thermal stress) ขึ้นระหว่างรอยต่อของ LSM กับ YSZ ทำให้เซลล์เกิดการแยกตัวออกจากกัน ในทางปฏิบัติมักแก้ปัญหาโดยการควบคุมอุณหภูมิในการขึ้นรูปไม่ให้สูงกว่า  $1300^\circ\text{C}$  เพื่อชะลอการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังใช้การลด La (หรือเพิ่ม Mn) จากสูตรประมาณ 10% (Kawada and Mizusaki, 2003) หรือได้ไปในตำแหน่ง La ด้วยไอออนของธาตุแรร์เอิร์ท (Rare earth) ที่มีขนาดเล็กกว่า เช่น Pr หรือ Ce เนื่องจากผลผลิตที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  และ  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  นั้นไม่เสถียร (Basu, 2007) จึงไม่คงรูปอยู่ และไม่กลายเป็นฉนวนเหมือนกับ  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

### 2.3.1.3 ข้อจำกัดของ LSM

การที่เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งต้องทำงานที่อุณหภูมิสูง ทำให้พบปัญหา เช่น การทำปฏิกิริยากันของส่วนประกอบภายในเซลล์เกิดได้ง่ายขึ้น ทำให้เซลล์มีประสิทธิภาพลดลง และมีอายุการใช้งานต่ำ อีกทั้งโครงสร้างต่าง ๆ ต้องเป็นวัสดุที่สามารถทนอุณหภูมิสูงได้ ซึ่งเป็นวัสดุที่มีราคาแพง หากลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์ลงจะทำให้สามารถนำโลหะมาใช้เป็นวัสดุโครงสร้าง เพื่อเป็นการช่วยลดต้นทุนในการผลิตได้ งานวิจัยเกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งในปัจจุบันจึงมุ่งเน้นในการลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์ลงมาที่  $600\text{-}800^\circ\text{C}$  ที่เรียกว่า อุณหภูมิปานกลาง (Intermediate Temperature, IT) ซึ่งยังเป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนรูป (Reforming) ของเชื้อเพลิงประเภทไฮโดรคาร์บอนได้ (Qiu et al., 2003) โดยเมื่อลดอุณหภูมิการทำงานลงแล้ว ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์ต้องไม่ด้อยไปกว่าเดิม แต่เมื่อพิจารณาในส่วนของวัสดุแคโทด พบว่า LSM มีประสิทธิภาพต่ำลง เมื่อลดอุณหภูมิทำงานลงมามากกว่า  $800^\circ\text{C}$  เนื่องจากที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  นอกจาก LSM จะมีการนำไฟฟ้าแบบอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic conductivity) ยังมีการนำไฟฟ้าแบบไอออนิก (Ionic conductivity) ด้วยค่าประมาณ  $2 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  (Kawada and Mizusaki, 2003) แต่เมื่อใช้งานที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $800^\circ\text{C}$  การนำไฟฟ้าของ LSM เป็นแบบอิเล็กทรอนิกส์เกือบ 100% โดยการนำไฟฟ้าแบบไอออนิกลดลงมาเหลือเพียง  $10^{-8}\text{-}10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าโดยรวมต่ำลง (Fleig, 2003; Basu, 2007) Conceição et al. (2009) รายงานว่า  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  ที่มีรูพรุนประมาณ 35% มีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ  $6.4 \text{ S.cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  และลดลงมาเหลือ  $0.7 \text{ S.cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  (ค่าการนำไฟฟ้าของ Conceição et al., 2009) มีค่าต่ำกว่างานวิจัยอื่น ๆ ที่กล่าวมาข้างต้น เนื่องจากใช้การวัดค่า

การนำไฟฟ้าด้วยวิธี 2-point ซึ่งทำให้ค่าที่วัดได้ต่ำกว่าการวัดด้วยวิธี 4-point) การที่วัสดุแคโทดไม่สามารถนำไอออนได้ หรือนำไอออนได้ต่ำมาก ทำให้การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเกิดได้เฉพาะบริเวณที่เฟสทั้งสาม ได้แก่ แก๊ส แคโทด และอิเล็กโทรไลต์ มาบรรจบกัน หรือที่เรียกว่า Triple Phase Boundary (TPB) ตามรูปที่ 2.3 (ซ้าย) เมื่อมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาจำกัด จึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ช้าลง ส่งผลให้การนำไฟฟ้ามีค่าลดลงไปด้วย



รูปที่ 2.3 บริเวณที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในวัสดุแคโทดที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าแตกต่างกัน (ซ้าย) วัสดุที่นำไฟฟ้าแบบอิเล็กทรอเนกเพียงอย่างเดียว (กลาง) วัสดุเชิงประกอบที่นำไฟฟ้าได้ทั้งแบบอิเล็กทรอเนกและไอออนิก (ขวา) วัสดุที่นำไฟฟ้าได้ทั้งแบบอิเล็กทรอเนกและไอออนิกในตัวเอง

### 2.3.2 MIEC แคโทด

จากการที่ LSM มีข้อจำกัดเรื่องพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้การนำไฟฟ้าลดลงเมื่อทำงานที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $800^{\circ}\text{C}$  จึงมีความพยายามที่จะปรับปรุงวัสดุแคโทดให้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ทั้งแบบอิเล็กทรอเนก และแบบไอออนิก หรือที่เรียกว่า Mixed Ionic and Electronic Conductor (MIEC) ซึ่งจะทำให้มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็นทั่วทั้งเนื้อวัสดุแคโทด ช่วยให้นำไฟฟ้าได้ดีขึ้น การปรับปรุงวัสดุแคโทดให้มีคุณสมบัติเป็น MIEC นั้นทำได้ 2 วิธี (Singhal and Kendall, 2003) ได้แก่

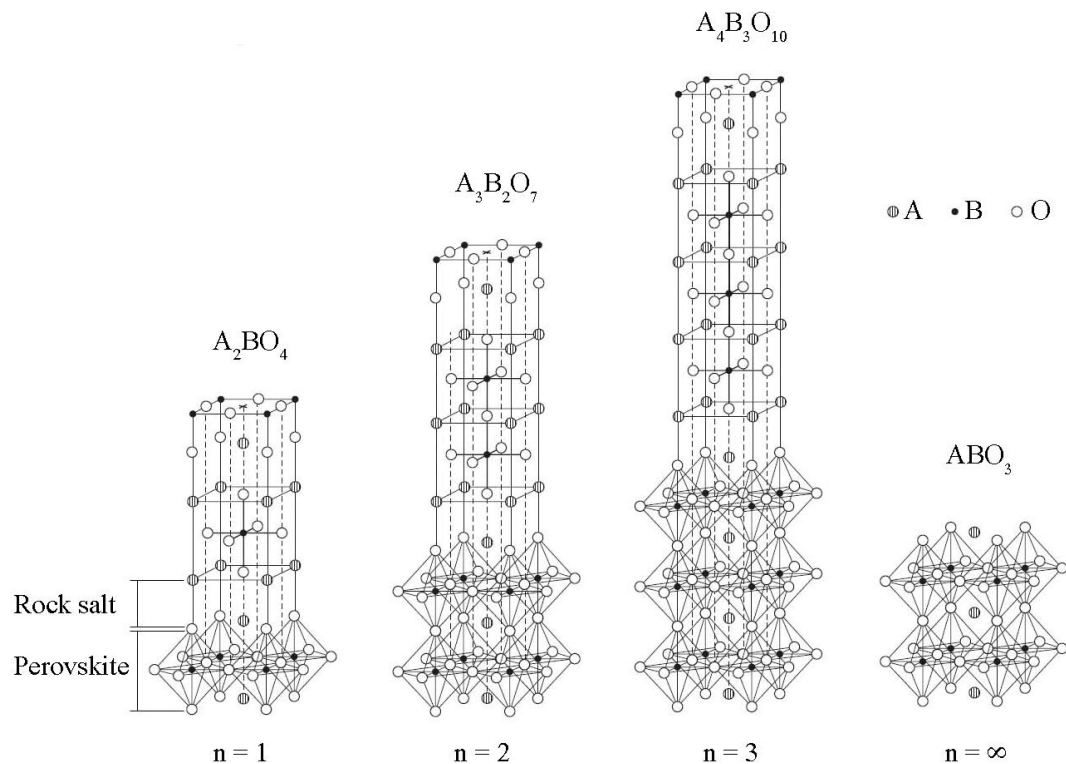
1. ทำเป็นวัสดุเชิงประกอบ (Composite): โดยนำวัสดุที่สามารถนำไฟฟ้าแบบอิเล็กทรอนิกส์ มาผสมกับวัสดุที่สามารถนำไฟฟ้าแบบไอออนิก เช่น LSM + YSZ (Yang, Wei, and Roosen, 2003) ซึ่งการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในวัสดุชนิดนี้ยังคงเกิดที่บริเวณ TPB แต่การผสมกันของวัสดุทั้งสองชนิดช่วยเพิ่มพื้นที่ของ TPB ให้กระจายตัวอยู่ทั่วทั้งเนื้อวัสดุ ดังแสดงตามรูปที่ 2.3 (กลาง) วิธีนี้มีข้อดี คือ เป็นการเพิ่มทางเลือกสำหรับวัสดุที่จะนำมาผสมกัน แต่ก็มีข้อจำกัดในการควบคุมโครงสร้างจุลภาคให้วัสดุมีความพรุนตัว และให้วัสดุทั้งสองชนิดอยู่ติดกันโดยไม่เคลือบปิดทับวัสดุอีกชนิดหนึ่ง

2. ใช้วัสดุที่เป็น MIEC ในตัวเอง: วิธีนี้มีข้อดี คือ การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในวัสดุชนิดนี้ไม่ได้จำกัดอยู่เฉพาะบริเวณ TPB เท่านั้น เพราะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้โดยตรงระหว่างสองเฟส คือ ออกซิเจน กับวัสดุแคโทด และเกิดได้ทั่วพื้นที่ผิวพรุนของวัสดุแคโทด แต่มีข้อเสีย คือ การจะทำให้วัสดุมีการนำไฟฟ้าสูงทั้งแบบไอออนิก และแบบอิเล็กทรอนิกส์ในเวลาเดียวกันทำได้ยาก วัสดุที่มีคุณสมบัติเป็น MIEC เช่น วัสดุเพอร์อฟสไกต์ที่มีไอออนในตำแหน่ง B เป็น Co Fe หรือ Ni ซึ่งแม้ Co จะมีค่าการนำไฟฟ้าสูง แต่ค่า TEC สูงมาก ประมาณ  $20 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$  จึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้งาน ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมาวัสดุ MIEC ที่ได้รับความสนใจมากขึ้น คือ วัสดุ  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ซึ่งมีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper

## 2.4 วัสดุ Ruddlesden-Popper (RP)

### 2.4.1 ลักษณะโครงสร้างของวัสดุ RP

โครงสร้างของวัสดุ Ruddlesden-Popper (RP) ได้ถูกเผยแพร่โดย Ruddlesden และ Popper ในปี ค.ศ. 1958 (Ruddlesden and Popper, 1958) วัสดุ RP มีสูตรทั่วไปเป็น  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3$  และ  $\infty$ ) โดย A เป็นไอออนบวกที่อยู่ในตำแหน่งที่มีอะตอมออกซิเจนล้อมรอบอยู่ 12 อะตอม มักเป็นไอออนของแอลคาไลน์เอิร์ท (Alkaline earth) หรือแรร์เอิร์ท (Rare earth) ได้แก่ Ca Sr Ba La-Lu ส่วน B คือ ไอออนบวกที่อยู่ในตำแหน่งที่มีอะตอมออกซิเจนล้อมรอบอยู่ 6 อะตอม มักเป็นโลหะทรานซิชัน (Transition metal) ได้แก่ Ti V Mn Fe Co Ni Nb Zr Ru หรือ Pb โครงสร้างของวัสดุ RP ประกอบด้วยชั้นที่มีโครงสร้างแบบเพอร์อฟสไกต์ ( $\text{ABO}_3$ ) ที่เรียงตัวเชื่อมต่อกันเป็น 3 มิติ ด้วยมุมของออกตะฮีดรอน (Octahedron) สลับกับชั้นที่มีโครงสร้างแบบ Rock salt (AO) โดยทุก ๆ จำนวน  $n$  ชั้นของเพอร์อฟสไกต์ที่เรียงต่อกันในแนวแกน  $c$  จะถูกคั่นด้วยชั้นของ Rock salt จำนวน 1 ชั้น สลับกันไปเช่นนี้เฉพาะในแนวแกน  $c$  (Greenblatt, 1997) ส่วนในระนาบ  $ab$  จะเชื่อมต่อกันด้วยโครงสร้างแบบเพอร์อฟสไกต์ หรือแบบ Rock salt ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบเดียวกันในแต่ละชั้นของตัวเอง ตามรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 การจัดเรียงอะตอมของโครงสร้าง Ruddlesden-Popper (Demina et al., 2005)

การที่มีโครงสร้างแบบ Rock salt สลับกับโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ ดังนั้นสูตรทั่วไปของวัสดุ RP จึงเขียนได้อีกแบบหนึ่ง คือ  $AO(ABO_3)_n$  โดยวัสดุ RP สำหรับ  $n$  ค่าต่าง ๆ เขียนสูตรได้ ดังนี้

- $n = 1$ : มีสูตรทั่วไป คือ  $A_2BO_4$  หรือเรียกว่าโครงสร้าง  $K_2NiF_4$
- $n = 2$ : มีสูตรทั่วไป คือ  $A_3B_2O_7$  หรือโครงสร้าง  $Sr_3Ti_2O_7$
- $n = 3$ : มีสูตรทั่วไป คือ  $A_4B_3O_{10}$  หรือโครงสร้าง  $Sr_4Ti_3O_{10}$
- $n = \infty$ : มีสูตรทั่วไป คือ  $ABO_3$  หรือโครงสร้างเพอโรฟสไกต์
- $n = 4$ : เป็นโครงสร้างที่ไม่เสถียร และทำให้เป็นเฟสเดี่ยวได้ยาก แต่อาจพบได้

ในลักษณะที่เป็นตำหนิอยู่ในเฟสของ RP ที่มี  $n < 4$

วัสดุ RP มีคุณสมบัติทางกายภาพแบบ 2 มิติ คือ ในแนวระนาบของชั้นที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (ในแนวระนาบ  $ab$ ) คุณสมบัติของวัสดุ RP ขึ้นอยู่กับจำนวนชั้นเพอโรฟสไกต์ ( $n$ ) ธรรมชาติของไอออน A ความยาวพันธะ และมุมระหว่างพันธะของ B-O-B และปริมาณออกซิเจนที่อยู่ในโครงสร้าง โดยในงานวิจัยนี้เลือกทำการศึกษาวัสดุ RP ในตระกูล  $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$



## 2.4.2 คุณสมบัติของ $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$

### 2.4.2.1 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ( $n = 1$ )

$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ที่สังเคราะห์ในบรรยากาศปกติ มักพบว่าเกิดมีออกซิเจนเกินมาในโครงสร้าง (Oxygen excess,  $\delta$ ) โดยแทรกเข้ามาอยู่ในตำแหน่ง Interstitial (Ling et al., 1999; Skinner and Kilner, 2000; Jenning and Skinner, 2002) ปริมาณของออกซิเจนที่เกินเข้ามาขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและ Oxygen partial pressure การเกิดออกซิเจนเกิน และการปรับประจุของ  $\text{Ni}^{2+}$  ไปเป็น  $\text{Ni}^{3+}$  ช่วยให้โครงสร้างที่มีความบิดเบี้ยว (Distortion) อันเนื่องมาจากความไม่พอดีกันระหว่างชั้นเพอโรฟสไกต์ กับชั้น Rock salt ในโครงสร้าง  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  เกิดความเสถียรมากขึ้น

ความบิดเบี้ยวของโครงสร้างสามารถคำนวณได้จากค่า Goldschmidt tolerance factor ( $t$ ) ตามสมการที่ 2.10 (Greenblatt, 1997; Singhal and Kendall, 2003)

$$\text{Goldschmidt tolerance factor } (t) = (r_{\text{La}} + r_{\text{O}}) / \sqrt{2} (r_{\text{Ni}^{2+}, \text{Ni}^{3+}} + r_{\text{O}}) \quad (2.10)$$

$r$  คือ รัศมีของไอออน (Effective ionic radius) ซึ่งแม้จะเป็นไอออนชนิดเดียวกัน แต่ขนาดรัศมีของไอออนมีค่าแตกต่างกันออกไป ขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมล้อมรอบ โดยทั่วไปมักอ้างอิงค่ารัศมีสำหรับไอออนที่มีอะตอมล้อมรอบจำนวนต่าง ๆ ตามค่ารัศมีไอออนของแซนนอน (Shannon's ionic radii) (Shannon, 1976) สำหรับวัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ หาก  $t$  มีค่าเข้าใกล้ 1 หมายถึงมีรูปทรงผลึกแบบโครงสร้างทางอุดมคติ คือ เป็นรูปลูกบาศก์ (Cubic) แต่ถ้าค่า  $t$  ห่างจาก 1 หมายถึงมีรูปทรงผลึกแบบ Tetragonal หรือ Orthorhombic และอาจมีความบิดเบี้ยว สำหรับโครงสร้างทางอุดมคติของ  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  มีค่า  $t$  อยู่ในช่วง  $0.866 < t < 1.0$  โดยมีโครงสร้างผลึกแบบ Tetragonal ซึ่งจัดอยู่ใน Space group  $I4/mmm$

นอกจากค่า  $t$  แล้ว ปริมาณของออกซิเจนเกิน ( $\delta$ ) เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อโครงสร้าง เช่น

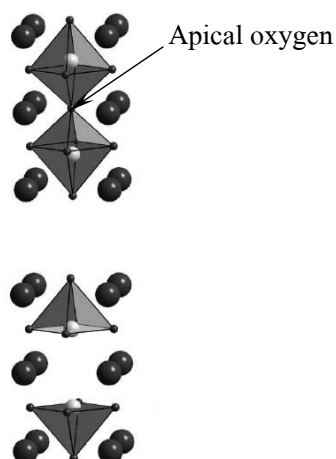
- $\delta = 0$ : มีโครงสร้างผลึกแบบ Orthorhombic ซึ่งจัดอยู่ใน Space group  $Bmab$
- $0.02 \leq \delta \leq 0.03$ : มีโครงสร้างแบบ Distorted tetragonal ซึ่งจัดอยู่ใน Space group  $P42/ncm$
- $0.055 \sim \delta \sim 0.137$ : มีโครงสร้างแบบ Tetragonal symmetry (Ideal  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ) ซึ่งจัดอยู่ใน Space group  $I4/mmm$
- $0.168 \sim \delta \sim 0.18$ : มีโครงสร้างแบบ Orthorhombic

ปกติเมื่อสังเคราะห์ในบรรยากาศ  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  จะมี  $\delta \sim 0.15$  มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำแบบ p-type ที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากการ Hopping ของ  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  (Kharton et al., 2004) แต่ที่อุณหภูมิประมาณ  $327\text{-}497^\circ\text{C}$  ( $600\text{-}770\text{ K}$ ) การนำไฟฟ้าจะค่อย ๆ เปลี่ยนจากแบบกึ่งตัวนำไปเป็นแบบโลหะ เนื่องจากการสูญเสียออกซิเจนจากโครงสร้างเมื่ออุณหภูมิสูง และการสมดุลประจุทำให้ปริมาณ  $\text{Ni}^{3+}$  ซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้าลดลง การนำไฟฟ้าของ  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  จัดเป็น Anisotropic คือ การนำไฟฟ้าในทิศทางขนานกับชั้นเพอร์อฟสไกต์ (ในแนวระนาบ ab) มีค่าสูงกว่าการนำไฟฟ้าในทิศทางตั้งฉากกับระนาบของชั้นเพอร์อฟสไกต์ (ในแนวแกน c) ประมาณ 1000 เท่า

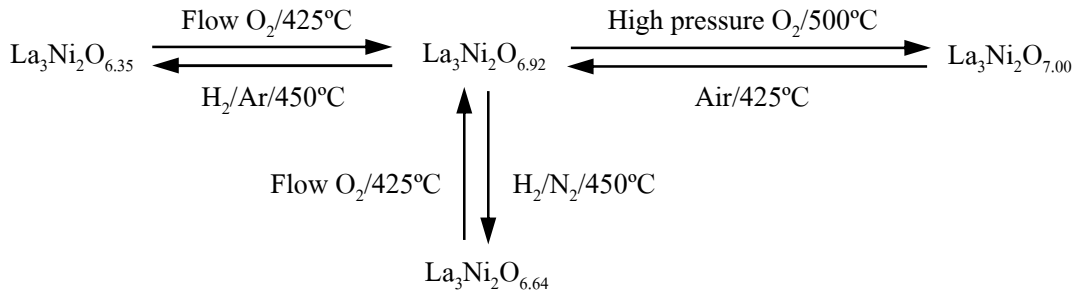
$\text{A}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  จะเกิดเฟสเดี่ยวที่เสถียรได้ เมื่อไอออน A เป็น La, Nd หรือ Pr หาก A เป็นไอออนที่มีขนาดเล็กกว่านี้จะไม่สามารถเกิดเป็นโครงสร้าง  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  ได้ เนื่องจากความไม่สมดุลกันของชั้นเพอร์อฟสไกต์ กับชั้น Rock salt (Tolerance effect) การเติม Sr ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าเข้าไปในโครงสร้างจะช่วยลดความเครียด (Strain) ที่เกิดจากความไม่พอดีกันของชั้น Rock salt กับชั้นเพอร์อฟสไกต์ ทำให้โครงสร้างเสถียรขึ้น นอกจากนี้ Sr ยังช่วยทำให้อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะการนำไฟฟ้า (Transition temperature) จากแบบกึ่งตัวนำไปเป็นแบบโลหะ เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลง

#### 2.4.2.2 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ( $n = 2$ )

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ที่เตรียมในบรรยากาศปกติมักเกิดออกซิเจนขาดหายไปจากโครงสร้าง (Oxygen deficient,  $\delta$ ) ซึ่งเกิดจากการขาดหายไปของ Apical oxygen คือ ออกซิเจนซึ่งอยู่ในตำแหน่งที่เป็นจุดเชื่อมต่อกันระหว่างชั้นเพอร์อฟสไกต์สองชั้นที่อยู่ติดกัน ตามรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ตำแหน่งของ Apical oxygen ในโครงสร้างของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  (Poltavets et al., 2006)



รูปที่ 2.6 กระบวนการเตรียม  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ให้มีออกซิเจนขนาดในปริมาณต่าง ๆ (Greenblatt, 1997)

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ที่เตรียมในบรรยากาศปกติมี  $\delta \sim 0.08$  คือ มีสูตรเป็น  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.92}$  แต่ก็สามารถเตรียมให้เกิดออกซิเจนขนาดในปริมาณ  $\delta = 0$  0.08 0.16 หรือ 0.65 ได้ตามกระบวนการในรูปที่ 2.6 ปริมาณออกซิเจนขนาดมีผลต่อโครงสร้างผลึก และคุณสมบัติการนำไฟฟ้า โดย Fully reduce phase ( $\delta = 0.65$ ) คือ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.35}$  มีโครงสร้างผลึกแบบ Tetragonal ที่จัดอยู่ใน Space group  $I4/mmm$  มีการนำไฟฟ้าแบบกึ่งตัวนำ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.92}$  ( $\delta = 0.08$ ) มีโครงสร้างผลึกแบบ Orthorhombic: Space group  $Fmmm$  มีการนำไฟฟ้าแบบกึ่งตัวนำ ในขณะที่ Fully oxygen ( $\delta = 0$ ) คือ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  ซึ่งก็มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Orthorhombic: Space group  $Fmmm$  เช่นเดียวกันกลับมีการนำไฟฟ้าแบบโลหะ ความต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.92}$  และ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  มีค่าค่อนข้างสูง คือ ประมาณ  $10^{-1}$ - $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$

#### 2.4.2.3 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ( $n = 3$ )

ขนาดของไอออน A ที่เล็กที่สุด ที่ยังคงรักษาโครงสร้าง  $\text{A}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  ไว้ได้ คือ Nd หาก A เป็น Pr หรือ Nd จะเกิดโครงสร้างที่มีออกซิเจนขนาด ในขณะที่หาก A เป็น La จะได้โครงสร้างที่มีออกซิเจนพอดี (Stoichiometry) สารประกอบทั้ง 3 ชนิด คือ  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$   $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  และ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  แสดงคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าแบบโลหะ

#### 2.4.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการค้นคว้าพบว่ามีนักวิจัยหลายกลุ่มที่ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับวัสดุ  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$

##### 2.4.3.1 งานวิจัยเกี่ยวกับ $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ( $n = 1$ )

Skinner and Kilner (2000) ศึกษาสารประกอบ  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  เมื่อ  $x = 0$  และ 0.1 โดยเตรียมด้วยวิธี Modified citrate route และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  พบว่าทั้งสารประกอบ  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x = 0$ ) และ  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x = 0.1$ ) มีเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนเท่ากันคือ +2.48 แต่เมื่อคำนวณค่าปริมาณสารสัมพันธ์ของออกซิเจน (Oxygen stoichiometry) โดยการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analysis) พบว่า

ค่าออกซิเจนส่วนเกินของ  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  เท่ากับ  $0.24 \pm 0.01$  และ  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$  เท่ากับ  $0.19 \pm 0.01$  แสดงว่าการได้ปด้วย Sr ทำให้ออกซิเจนส่วนเกินมีปริมาณลดลง หลังจากนำผงหลังเผาแคลไซน์มาอัดขึ้นรูปเป็นแผ่นกลมขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร และเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1370^\circ\text{C}$  ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน เพื่อให้ได้ความหนาแน่นมากกว่า 95% ของความหนาแน่นเชิงทฤษฎี (Theoretical density) และศึกษาเกี่ยวกับการแพร่ของออกซิเจนไอออน (Oxygen diffusion) พบว่า  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  มีการแพร่ของออกซิเจนที่เร็วกว่า  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$  และยิ่งอุณหภูมิสูงขึ้น การแพร่ของออกซิเจนยิ่งสูงขึ้นแบบเอ็กซ์โพเนนเชียล

Tang, Dass, and Manthiram (2000) ศึกษา  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_4$  ( $A = \text{Ca Sr Ba}$ ) โดยเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีตกตะกอนร่วม จากสารตั้งต้นซึ่งเป็นสารไนเตรด กับสารที่ช่วยให้ตกตะกอน คือ KOH ผสมกับ  $\text{K}_2\text{CO}_3$  พบว่าได้เฟสเดียวของสารในแต่ละอนุกรม ดังนี้

- กรณีได้ปด้วย Ca: เมื่อ  $0 \leq x \leq 0.6$
- กรณีได้ปด้วย Sr: เมื่อ  $0 \leq x \leq 1.5$
- กรณีได้ปด้วย Ba: เมื่อ  $0 \leq x \leq 1.1$

ทุกตัวอย่างที่ได้ปด้วย Ba หรือ Ca และตัวอย่างที่ได้ปด้วย Sr ในปริมาณ  $x < 0.6$  แสดงลักษณะการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำ ตลอดช่วงอุณหภูมิห้องถึง  $527^\circ\text{C}$  (800 K) ส่วนตัวอย่างที่ได้ปด้วย Sr ในปริมาณ  $x > 0.6$  แสดงการเปลี่ยนแปลงลักษณะการนำไฟฟ้าจากแบบกึ่งตัวนำไปเป็นแบบโลหะ

Kilner and Shaw (2002) เตรียม  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0.1 \ 0.2 \ 0.5$ ) ด้วยวิธี Nitrate/Citric acid route เผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  ในบรรยากาศอาร์กอน เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ได้เฟสเดียวทุกตัวอย่าง ยกเว้นตัวอย่าง  $x = 0.5$  พบ  $\text{La}_2\text{O}_3$  เจือปน วัดค่าปริมาณออกซิเจนส่วนเกินได้เท่ากับ 0.14 0.16 0.18 และ 0.22 ในตัวอย่าง  $x = 0 \ 0.1 \ 0.2$  และ 0.5 ตามลำดับ ทดสอบความเร็วในการแพร่ของออกซิเจน พบว่ามีค่าสูงขึ้นเมื่อ Co มากขึ้น เนื่องจากมีปริมาณออกซิเจนส่วนเกินมากขึ้น

Makhnach et al. (2002) ศึกษาการเตรียม  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_y$  ด้วยวิธี Solid state reaction และ วิธี Citrate gel พบว่าอนุกรมของ  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_y$  ไม่สามารถเกิดเป็นเฟสเดียวได้ แต่เกิดแยกเป็น  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  CeO และ NiO

Al Daroukh et al. (2003) ศึกษาเกี่ยวกับค่าการนำไฟฟ้า และค่า TEC เปรียบเทียบระหว่างสารประกอบเพอโรฟสไกต์  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  กับสารประกอบ RP ที่มี  $n = 1$  คือ  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MO}_4$  ( $M = \text{Ni Co Fe Mn}$ ) โดยเตรียมสารด้วยวิธี Solid state reaction พบว่าปริมาณการได้ป Sr ที่ยังคงได้เฟสเดียวสำหรับสารแต่ละอนุกรมมีค่า ดังนี้

- $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ : เมื่อ  $0 < x < 1.5$
- $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ : เมื่อ  $0.5 < x < 1.5$
- $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_4$ : เมื่อ  $1 < x < 1.3$
- $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$ : เมื่อ  $x < 1.2$  และจะเสถียรในบรรยากาศปกติ

ในรูปของออกซิเจนขนาดเท่านั้น

ค่าการนำไฟฟ้าของ  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  และ  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$  ที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  และ Oxygen partial pressure สูงกว่า  $1 \text{ Pa}$  มีค่าสูงสุดเกือบ  $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  แต่ที่ Oxygen partial pressure ต่ำกว่า  $1 \text{ Pa}$  การนำไฟฟ้ามีค่าลดลง เนื่องจากสารทั้งสองชนิดนี้ไม่เสถียร แต่การลดลงของค่าการนำไฟฟ้าของสารในกลุ่ม RP ที่มี  $n = 1$  ชั่วกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับสารประกอบในกลุ่มเพอโรฟสไกต์ คือ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  และ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  เมื่อเปรียบเทียบกับในเรื่องของสัมประสิทธิ์การขยายตัว เนื่องจากความร้อน พบว่าสารในกลุ่ม RP ที่มี  $n = 1$  มีค่า TEC ต่ำกว่าสารเพอโรฟสไกต์ที่มีไอออน  $M$  ชนิดเดียวกัน

Fontaine et al. (2004) ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดเฟส และขนาดอนุภาคของ  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  จากการเตรียมสารประกอบด้วยวิธี Pechini method พบว่าปัจจัยต่าง ๆ ส่งผลดังนี้

- ความเข้มข้นของไอออนของโลหะในสารละลาย: ส่งผลต่อการเกิดเฟสของสารประกอบ เมื่อใช้ความเข้มข้นของไอออนโลหะ  $0.15\text{-}0.60$  โมล/ลิตร พบว่าสารละลายที่มีความเข้มข้น  $0.15$  โมล/ลิตร เท่านั้นที่เตรียมได้เฟสเดียวของ  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ส่วนสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงกว่า  $0.15$  โมล/ลิตร เกิดเป็นเฟสของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  และ  $\text{La}_2\text{O}_3$  เจือปน
- ชนิดของสารที่ทำให้เกิด Polymerization: ส่งผลต่อขนาดอนุภาค โดยการใช้สาร Polymerization ที่เป็นกรดซิตริก (Citric acid) ผสมกับเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) ทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าการใช้เฮกซะเมทิลีนเตตระมีน (Hexamethylenetetramine)
- ความเข้มข้นของสารทำให้เกิด Polymerization: ส่งผลต่อขนาดอนุภาค โดยสารที่มีความเข้มข้นน้อยจะทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่า
- ความหนืดของสารละลายตั้งต้น: ส่งผลต่อความหนาของฟิล์มในการทำเป็นฟิล์มบาง (Thin film) หากใช้ความหนืดของสารละลายมาก จะทำให้ฟิล์มมีความหนามากขึ้น
- อุณหภูมิในการเผา: อุณหภูมิในการเผาในช่วง  $800\text{-}1000^\circ\text{C}$  ไม่ส่งผลต่อความหนาของฟิล์ม แต่มีผลกับโครงสร้างจุลภาค โดยเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น และมีความหนาแน่นมากขึ้น

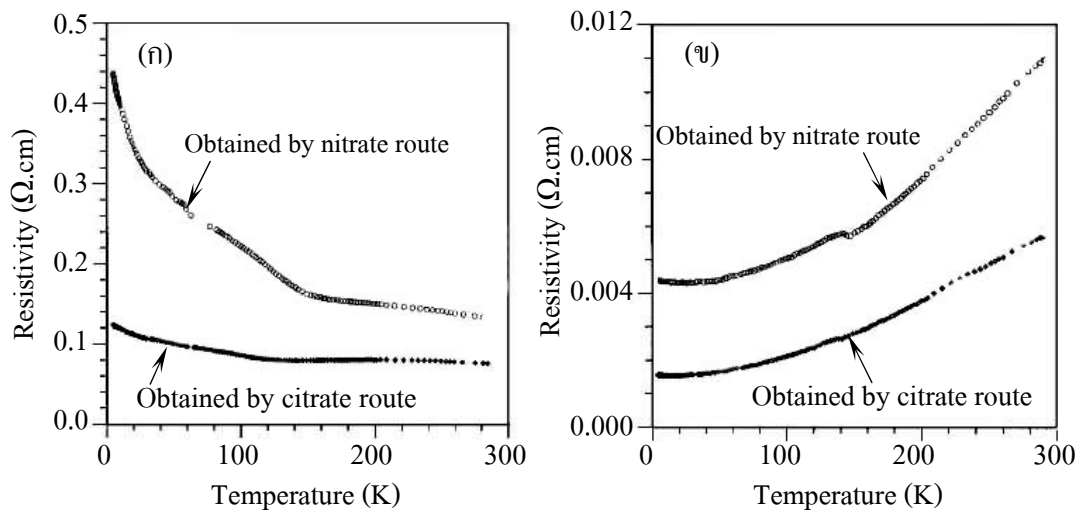
Amow and Skinner (2006) ศึกษา  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  และ  $\text{La}_{2-y}\text{Sm}_y\text{NiO}_{4+\delta}$  โดยเตรียมสารประกอบด้วยวิธี Pechini method ในกรณีของ  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  พบว่าได้เฟสเดี่ยวเมื่อ  $0.0 \leq x \leq 0.2$  เมื่อเผาในอากาศ และ  $0.3 \leq x \leq 1.0$  เมื่อเผาในบรรยากาศอาร์กอน เมื่อเปรียบเทียบสมบัติในภายในกลุ่มตัวอย่างที่เตรียมในอากาศ และภายในกลุ่มที่เตรียมในบรรยากาศอาร์กอน พบว่าออกซิเจนส่วนเกินมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อ Co เพิ่มขึ้น แต่ค่าการนำไฟฟ้าลดลงเมื่อ Co เพิ่มขึ้น ทดสอบค่าการนำไฟฟ้า โดยทาตัวอย่างลงบนวัสดุอิเล็กโทรไลต์ เปรียบเทียบกันระหว่าง วัสดุอิเล็กโทรไลต์ 2 ชนิด คือ  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (DGO-10) กับ  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM-9182) พบว่าการนำไฟฟ้ามีค่าสูงกว่าเมื่อใช้กับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด LSGM-9182

ส่วนกรณีของ  $\text{La}_{2-y}\text{Sm}_y\text{NiO}_{4+\delta}$  พบว่าได้เฟสเดี่ยวเมื่อ  $0.0 \leq y \leq 1.1$  ค่าปริมาณออกซิเจนส่วนเกินเพิ่มขึ้นเมื่อ ได้ไป Sm แต่ไม่เป็นแนวโน้มตามปริมาณของ Sm ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่อ Sm เพิ่มขึ้น แต่เมื่อทดสอบค่าการนำไฟฟ้าของตัวอย่างที่ทาบบน อิเล็กโทรไลต์ชนิด  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM-8282) พบว่าค่าการนำไฟฟ้าลดลงเมื่อ Sm เพิ่มขึ้น ซึ่งอาจเนื่องมาจากเกิดการเปลี่ยนเฟสเมื่อใช้งานไประยะหนึ่ง โดยหลังการทดสอบ พบเฟสของ  $\text{Ni}^{2+}$  ปนกับเฟสของ  $\text{Ni}^{3+}$  บนผิวของตัวอย่าง  $y = 1.1$  แต่ไม่พบในตัวอย่าง  $y = 0.1$

Corbel and Lacorre (2006) ศึกษาการใช้งานของวัสดุแคโทด  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ร่วมกับวัสดุอิเล็กโทรไลต์  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  โดยเตรียม  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ด้วยวิธี Nitrate method โดยการนำ  $\text{La}_2\text{O}_3$  และ  $\text{NiO}$  มาละลายด้วยกรดไนตริก แล้วให้ความร้อนจนตัวทำละลายระเหยหมดไป และเกิดการเผาไหม้ จากนั้นจึงนำไปเผาแคลไซน์ เมื่อนำผง  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  มาผสมกับ  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  และเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่า  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  และ  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  เกิดการทำปฏิกิริยากันเป็น  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  และ  $\text{NiO}$  ที่อุณหภูมิต่ำเพียง  $600^\circ\text{C}$  ดังนั้นวัสดุ  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  และ  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  จึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้งานร่วมกัน

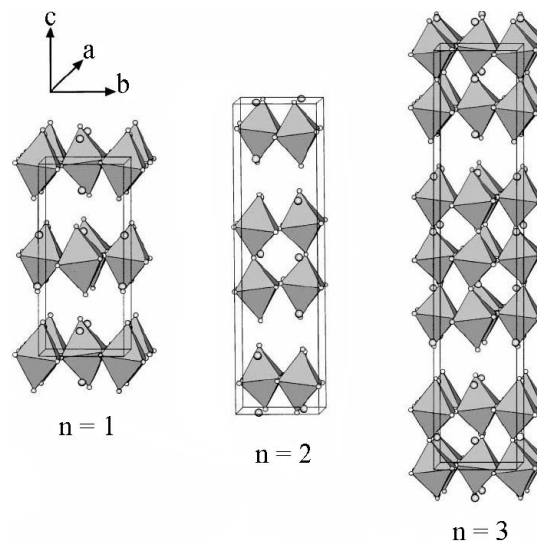
#### 2.4.3.2 งานวิจัยเกี่ยวกับ $\text{La}_n\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $n = 2$ )

Carvalho et al. (1997) ศึกษาเปรียบเทียบสมบัติของ  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1-\delta}$  ( $n = 2$  และ  $3$ ) ที่เตรียมจากวิธีต่างกันคือ Nitrate route และ Citrate route พบว่าตัวอย่างที่เตรียมจาก Citrate route ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่า และมีค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้ในช่วงอุณหภูมิประมาณ  $-160^\circ\text{C}$  ถึงอุณหภูมิห้องสูงกว่า ตามรูปที่ 2.7 ทั้งนี้เนื่องมาจากมีปริมาณออกซิเจนในโครงสร้างมากกว่า



รูปที่ 2.7 เปรียบเทียบค่าความต้านทานไฟฟ้าระหว่างสารที่เตรียมด้วยวิธี Nitrate route และ Citrate route ของ (ก)  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7.5}$  (ข)  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10.8}$  (Carvalho et al., 1997)

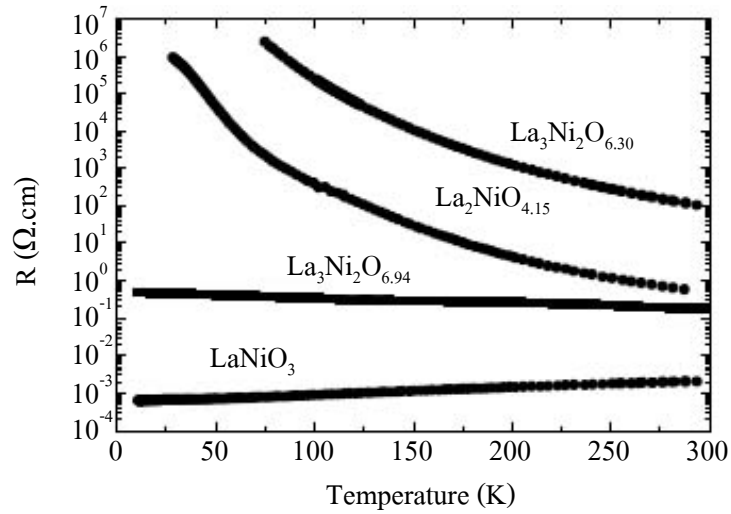
Ling et al. (1999) เตรียม  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7.02}$  ด้วยวิธี Solid state reaction และเตรียม  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7.05}$  ด้วยวิธี Nitrate method ทดสอบค่าการนำไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิ  $-273^\circ\text{C}$  ถึง  $27^\circ\text{C}$  พบว่า  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7.05}$  มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า เนื่องจากมีปริมาณออกซิเจนมากกว่า คำนวณความยาวพันธะของ Ni-O ในออกตะฮีดรอล ของตัวอย่าง  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7.02}$  จากผลทดสอบการเลี้ยวเบนนิวตรอน (Neutron diffraction) พบว่าพันธะของ Ni-O ในแนวแกน c ที่ต่อกับชั้น Rock salt มีความยาวมากกว่าพันธะ Ni-O ในแนวระนาบ ab และพันธะ Ni-O ในแนวแกน c ที่ต่อกับชั้นเพอร์อฟสไกต์ ซึ่งกรณีนี้พบกับสารอื่น ๆ ในอนุกรม  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$  และ  $3$ ) เช่นเดียวกัน นอกจากนี้ยังพบว่าสารในอนุกรม  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$  และ  $3$ ) มีมุมของพันธะ Ni-O-Ni ในแนวระนาบ ab เท่ากับประมาณ  $170^\circ$  ซึ่งเกิดจากการบิดเบี้ยวของออกตะฮีดรอล อันเป็นผลมาจากการยึดของพันธะ Ni-O ที่ต่อกับชั้น Rock salt ตามรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ลักษณะการบิดเบี้ยวของออกตะฮีดรอลในวัสดุ  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$   
เมื่อ  $n = 1, 2$  และ  $3$  (Ling et al., 1999)

Park et al. (2001) ศึกษาเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าของ  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$  และ  $\infty$ ) ได้แก่  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.15}$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.94}$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.30}$  และ  $\text{LaNiO}_3$  โดยเตรียมสารประกอบด้วยวิธี Citrate based sol-gel process วัดค่าการนำไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิห้องลงไปถึง  $-260^\circ\text{C}$  ตามรูปที่ 2.9 พบว่า  $\text{LaNiO}_3$  (ซึ่งมี  $n = \infty$  และเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนเป็น +3 เกือบ 100%) มีลักษณะการนำไฟฟ้าแบบโลหะ ตลอดทั้งช่วงอุณหภูมิที่วัด  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.94}$  (ซึ่งมี  $n = 2$  และเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนเป็น +3 ประมาณ 44%) มีลักษณะการนำไฟฟ้าแบบโลหะเช่นเดียวกัน โดยค่าการนำไฟฟ้าแทบไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ในขณะที่  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.30}$  มีลักษณะการนำไฟฟ้าแบบกึ่งตัวนำ และมีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่า  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.94}$  ส่วน  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.15}$  (ซึ่งมี  $n = 1$  และเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนเป็น +3 ประมาณ 30%) มีลักษณะการนำไฟฟ้าแบบกึ่งตัวนำ โดยค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องต่ำกว่า  $\text{LaNiO}_3$  ประมาณ 100 เท่า เรียงลำดับค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องจากสูงไปต่ำได้ดังนี้  $\text{LaNiO}_3 > \text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.94} > \text{La}_2\text{NiO}_{4.15} > \text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.30}$  ซึ่งชี้ให้เห็นว่าค่าการนำไฟฟ้าขึ้นอยู่กับทั้งจำนวนชั้น  $n$  และปริมาณ  $\text{Ni}^{3+}$





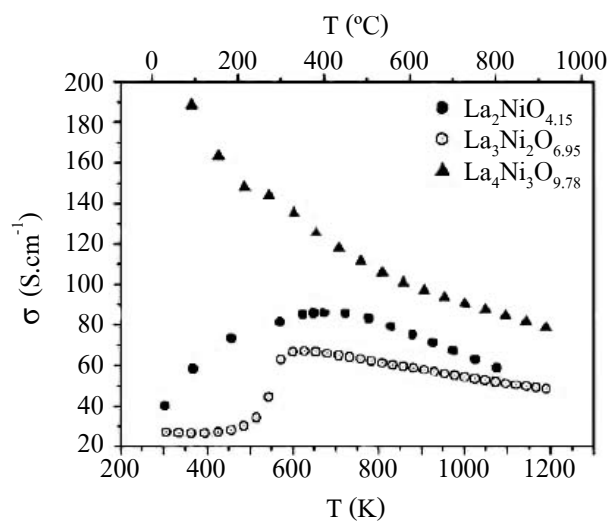
รูปที่ 2.9 แสดงลักษณะการนำไฟฟ้าของ  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.15}$   $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.94}$   $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.30}$  และ  $\text{LaNiO}_3$  ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง  $-260^\circ\text{C}$  (Park et al., 2001)

Nedilko et al. (2004) ศึกษาสมบัติของ  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) โดยเตรียมสารด้วยวิธีตกตะกอนร่วม จากสารตั้งต้นที่เป็นสารละลายไนเตรต และใช้  $\text{K}_2\text{CO}_3$  เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน หลังเผาที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 8 ชั่วโมง พบว่าสารที่มีปริมาณ Ca ในช่วง  $x = 0-0.8$  ได้เฟสเดี่ยวของ  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  แต่เมื่อ  $x > 0.8$  เกิดเป็นสาร  $\text{La}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4-(y/2)}$  และ  $\text{La}_{1-x+y}\text{Ca}_x\text{NiO}_{3-\delta+(y/2)}$  เลขออกซิเดชันเฉลี่ยของนิกเกิลไอออนลดลงจาก 2.63 ในตัวอย่าง  $x = 0$  เป็น 2.34 ในตัวอย่าง  $x = 0.8$  วัดค่าการนำไฟฟ้าของตัวอย่าง  $x = 0$  0.2 และ 0.4 ในช่วงอุณหภูมิ  $-198^\circ\text{C}$  ถึง  $27^\circ\text{C}$  พบว่าการนำไฟฟ้าลดลงเมื่อปริมาณ Ca มากขึ้น

Amow, Davidson, and Skinner (2006) ศึกษาเปรียบเทียบคุณสมบัติของ สารประกอบ  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1$  2 และ 3) โดยเตรียมสารด้วยวิธี Pechini method ด้วยการนำ แลนทานัมไนเตรต และนิกเกิลไนเตรต มาละลายน้ำ เติมกรดซิตริก และเอทิลีนไกลคอล จากนั้น นำไปให้ความร้อนด้วยแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) เพื่อระเหยน้ำออก จนสารละลายกลายเป็นเจล (Gel) แล้วจึงนำไปทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศ ที่อุณหภูมิประมาณ  $180^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 คืน จนสาร กลายเป็นโฟม (Foam) จึงนำมาบด และนำไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ  $750^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ และเวลาต่างกันสำหรับแต่ละตัวอย่างดังนี้

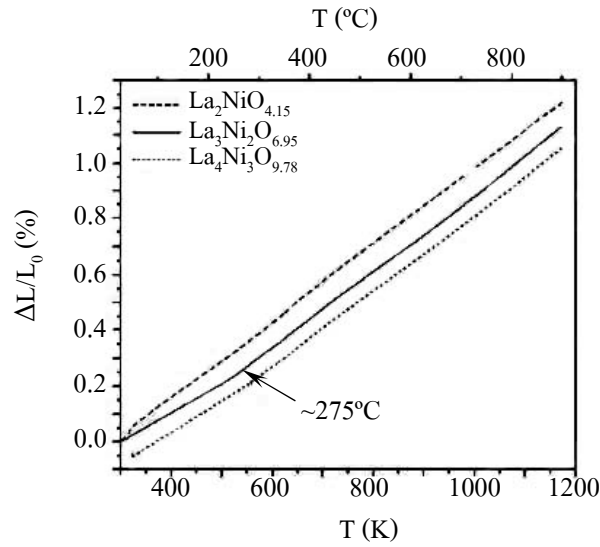
- $n = 1$ : เผาที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
- $n = 2$ : เผาที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 วัน
- $n = 3$ : เผาที่อุณหภูมิ  $1050^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 6 วัน

หลังจากขึ้นรูปแบบแรงดันเท่ากันทุกทิศทาง ด้วยแรงดัน 300 MPa และเผาผนึกทำให้ได้ความหนาแน่นของตัวอย่าง  $n = 1$ : > 85% ส่วน  $n = 2$  และ  $n = 3$ : ~ 58% ทดสอบปริมาณออกซิเจนโดย Thermogravimetric analysis พบว่าตัวอย่าง  $n = 1$  มีปริมาณออกซิเจนเกินเท่ากับ 0.15 ดังนั้นจึงเขียนสูตรได้เป็น  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.15}$  มีโครงสร้างผลึกแบบ Tetragonal ซึ่งจัดอยู่ใน Space group  $I4/mmm$  มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 75-900°C ประมาณ  $13.8 \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$  มีลักษณะการนำไฟฟ้าแบบกึ่งตัวนำ จากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิประมาณ 400°C และค่อย ๆ เปลี่ยนเป็นแบบโลหะที่อุณหภูมิสูงกว่า 400°C ดังแสดงในรูปที่ 2.10

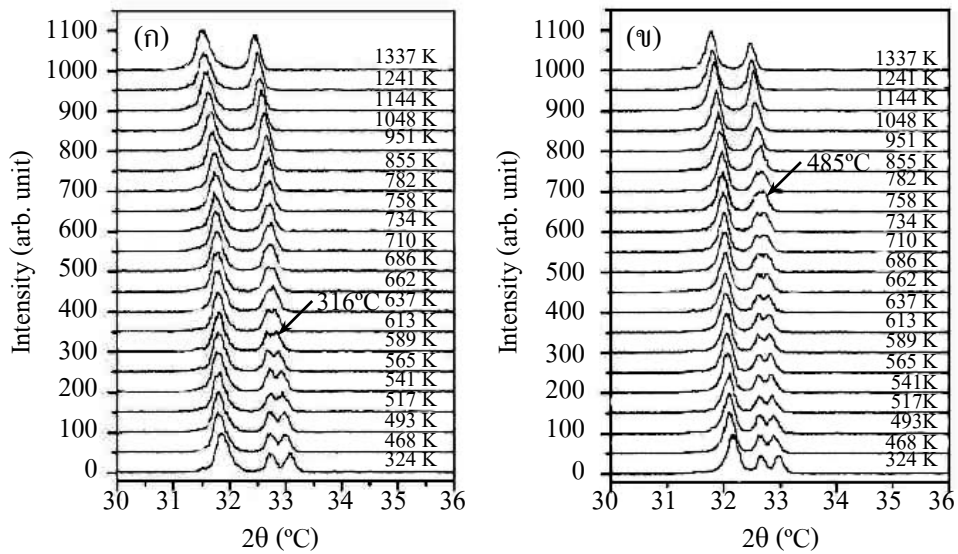


รูปที่ 2.10 ค่าการนำไฟฟ้าของ  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.15}$   $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.95}$  และ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9.78}$  ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 900°C (Amow, Davidson, and Skinner, 2006)

ตัวอย่าง  $n = 2$  มีปริมาณออกซิเจนขาดไปเท่ากับ 0.05 ดังนั้นจึงเขียนสูตรได้เป็น  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.95}$  มีโครงสร้างผลึกแบบ Orthorhombic ซึ่งจัดอยู่ใน Space group  $Fmmm$  มีค่า TEC ในช่วงอุณหภูมิ 75-900°C ประมาณ  $13.2 \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$  และพบว่ากราฟการขยายตัวเนื่องจากความร้อน มีการเปลี่ยนแปลงความชันที่อุณหภูมิประมาณ 275°C ดังแสดงด้วยลูกศรในรูปที่ 2.11 ซึ่งเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก (Phase transition) จาก Orthorhombic ไปเป็น Tetragonal ค่า TEC ในช่วงอุณหภูมิ 75-275°C เท่ากับ  $10.5 \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$  และค่า TEC ในช่วงอุณหภูมิ 275-900°C เท่ากับ  $13.2 \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$  การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกนี้สามารถยืนยันได้จากผล XRD ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งพบว่าพีคคู่กันของระนาบ (020) และ (200) เปลี่ยนไปเป็นพีคเดี่ยว ตามรูปที่ 2.12 (ก)



รูปที่ 2.11 การเปลี่ยนแปลงความชันของกราฟค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.95}$  (Amow, Davidson, and Skinner, 2006)

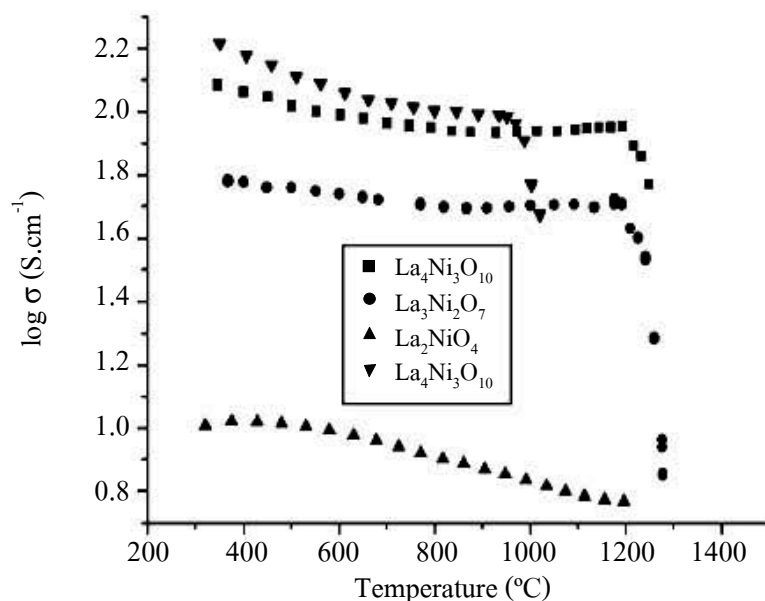


รูปที่ 2.12 XRD pattern ที่ชี้ให้เห็นลักษณะการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิสูงของ (ก)  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.95}$  (ข)  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9.78}$  (Amow, Davidson, and Skinner, 2006)

จากรูปที่ 2.12 (ก) อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก (Transition temperature) คือ  $316^{\circ}\text{C}$  ซึ่งการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกนี้ส่งผลต่อลักษณะการนำไฟฟ้าของตัวอย่าง  $n = 2$  โดยที่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิประมาณ  $275^{\circ}\text{C}$  ซึ่งมีโครงสร้างแบบ Orthorhombic แสดงลักษณะการนำไฟฟ้าแบบกึ่งตัวนำ และเปลี่ยนลักษณะการนำไฟฟ้าไปเป็นแบบโลหะที่อุณหภูมิสูงกว่า  $275^{\circ}\text{C}$  ซึ่งมีโครงสร้างแบบ Tetragonal แม้ว่าจากรูปที่ 2.10 ตัวอย่าง  $n = 2$  มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่า  $n = 1$  แต่เมื่อพิจารณาถึงค่าความหนาแน่นซึ่ง  $n = 1: > 85\%$  และ  $n = 2: \sim 58\%$  จึงคาดได้ว่า หากทั้งสองตัวอย่างมีความหนาแน่นเท่ากัน ค่าการนำไฟฟ้าของ  $n = 2$  จะสูงกว่า  $n = 1$

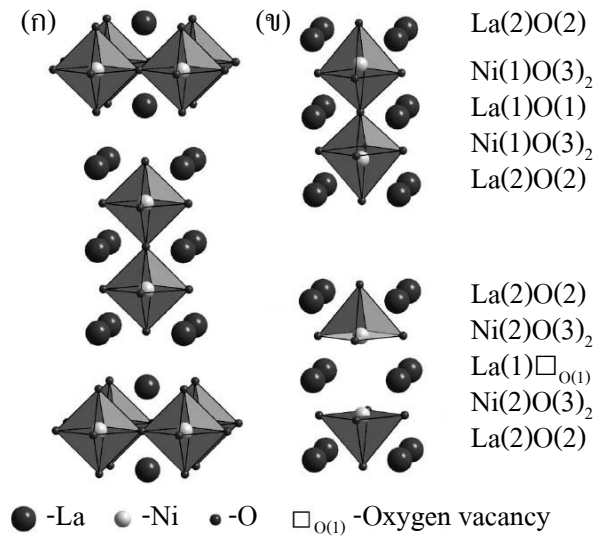
ตัวอย่าง  $n = 3$  มีปริมาณออกซิเจนขาดไปเท่ากับ 0.22 ดังนั้นจึงเขียนสูตรได้เป็น  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9.78}$  มีโครงสร้างผลึกแบบ Orthorhombic ซึ่งจัดอยู่ใน Space group Fmmm มีค่า TEC ในช่วงอุณหภูมิ  $75-900^{\circ}\text{C}$  ประมาณ  $13.2 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกเช่นเดียวกับ  $n = 2$  โดย Transition temperature ที่สังเกตได้จากผล XRD ตามรูปที่ 2.12 (ข) คือประมาณ  $485^{\circ}\text{C}$  มีลักษณะการนำไฟฟ้าแบบโลหะตลอดช่วงอุณหภูมิ  $75-900^{\circ}\text{C}$  และมีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับระหว่างตัวอย่าง  $n = 1$   $n = 2$  และ  $n = 3$  ตามรูปที่ 2.10 แม้ว่าความหนาแน่นของตัวอย่าง  $n = 3$  ( $\sim 58\%$ ) ต่ำกว่าตัวอย่าง  $n = 1$  ( $> 85\%$ )

Bannikov and Cherepanov (2006) เตรียมสารประกอบ  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  และ  $\text{LaNiO}_3$  จาก Citrate route ทดสอบความเสถียรที่อุณหภูมิสูง โดยดูผลจากค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ  $300-1300^{\circ}\text{C}$  พบว่ามีค่าการนำไฟฟ้าเรียงลำดับจากสูงไปต่ำได้ดังนี้  $\text{LaNiO}_3 > \text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10} > \text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7 > \text{La}_2\text{NiO}_4$  ตามรูปที่ 2.13 โดยในช่วงอุณหภูมิ  $300^{\circ}\text{C}$  ถึงประมาณ  $1000^{\circ}\text{C}$  สารทุกตัว มีลักษณะการนำไฟฟ้าแบบโลหะ คือ ค่าการนำไฟฟ้าลดลงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และพบว่าค่าการนำไฟฟ้าของ  $\text{LaNiO}_3$  ลดลงอย่างฉับพลันที่อุณหภูมิประมาณ  $980^{\circ}\text{C}$  และค่าการนำไฟฟ้าของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  และ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ลดลงอย่างฉับพลันที่อุณหภูมิประมาณ  $1200^{\circ}\text{C}$  ซึ่งแสดงว่าสารประกอบเกิดการแตกตัวไปเป็นสารอื่น การศึกษาเลขออกซิเดชันเฉลี่ยของนิกเกิลไอออน โดยดูจากปริมาณของออกซิเจน พบว่าเลขออกซิเดชันเฉลี่ยของนิกเกิลไอออนมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและ Oxygen partial pressure ลดลง และเลขออกซิเดชันเฉลี่ยของนิกเกิลไอออนในสาร  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  มีค่าต่ำกว่าในสาร  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  เสมอ



รูปที่ 2.13 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของ  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  และ  $\text{LaNiO}_3$  ในช่วงอุณหภูมิ 300-1300°C (Bannikov and Cherepanov, 2006)

Poltavets et al. (2006) ศึกษาโครงสร้างและสมบัติของสารประกอบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  และ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.35}$  โดยเตรียม  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  ด้วยวิธี Sol-gel Pechini technique เเผาในบรรยากาศ ออกซิเจนที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 100 ชั่วโมง จากนั้นเผาในบรรยากาศออกซิเจนอีกครั้ง ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และเตรียมสารประกอบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.35}$  โดยการนำสาร  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  ไปทำการรีดักชันในบรรยากาศ 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง พบว่าออกซิเจน ที่ขาดหายไป คือ ออกซิเจนที่อยู่ในตำแหน่งที่เชื่อมต่อระหว่างชั้นของเพอโรฟสไกต์ทั้งสองชั้น (Apical oxygen) คือ ตำแหน่ง O(1) ตามรูปที่ 2.14 โดยมีออกซิเจนอยู่ในตำแหน่งนี้เพียงประมาณ 35% เท่านั้น ในขณะที่ออกซิเจนในตำแหน่งอื่นมีครบ 100% จึงมีผลทำให้นิกเกิลไอออนที่อยู่ใกล้ กับออกซิเจนที่หายไป คือ Ni(2) มีจำนวนออกซิเจนล้อมรอบเพียง 5 ตัว ต่างจากนิกเกิลไอออนปกติ คือ Ni(1) ที่ต้องมีออกซิเจนล้อมรอบ 6 ตัว และพบว่าตำแหน่งของ Ni(2) จะอยู่ในระนาบเดียวกัน กับออกซิเจนในแนวระนาบ ab ในขณะที่ Ni(1) ไม่อยู่ในแนวระนาบ แต่จะถูกดึงเข้าไปอยู่ใกล้กับ Apical oxygen ทำให้ความยาวพันธะ Ni-O ตัวที่เชื่อมต่อระหว่างชั้นเพอโรฟสไกต์ สั้นกว่า Ni-O ตัวที่เชื่อมต่อกับชั้น Rock salt ทำให้โครงสร้างเกิดการบิดเบี้ยว



รูปที่ 2.14 การจัดเรียงอะตอมของ (ก)  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  ซึ่งมีจำนวนออกซิเจนเต็ม เปรียบเทียบกับ  
(ข)  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.35}$  ซึ่งมีจำนวนออกซิเจนขาด (Poltavets et al., 2006)

Weng et al. (2008) เตรียม  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3$  และ  $\infty$ ) ด้วยวิธี Hydrothermal flow coprecipitation method พบว่าตัวอย่าง  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $n = 1$ ) ได้เฟสเดี่ยวหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 6 ชั่วโมง มีขนาดอนุภาค  $127 \pm 20$  นาโนเมตร มีปริมาณออกซิเจนในโครงสร้างเท่ากับ 4.18 ตัวอย่าง  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$  ( $n = 2$ ) ได้เฟสเดี่ยวหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1150^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง มีขนาดอนุภาค  $424 \pm 80$  นาโนเมตร มีปริมาณออกซิเจนในโครงสร้างเท่ากับ 7.08 ตัวอย่าง  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$  ( $n = 3$ ) ได้เฟสเดี่ยวหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1075^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง มีขนาดอนุภาค  $249 \pm 41$  นาโนเมตร มีปริมาณออกซิเจนในโครงสร้างเท่ากับ 9.54 และตัวอย่าง  $\text{LaNiO}_{3+\delta}$  ( $n = \infty$ ) ได้เฟสเดี่ยวหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $750^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 6 ชั่วโมง มีขนาดอนุภาค  $50 \times 100$  นาโนเมตร มีปริมาณออกซิเจนในโครงสร้างเท่ากับ 2.91

#### 2.4.3.3 งานวิจัยที่เกี่ยวกับ $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ( $n = 3$ )

Amow, Au, and Davidson (2006) เตรียม  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10+\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 3.0$ ;  $\Delta x = 0.2$ ) ด้วยวิธี Pechini method โดยใช้เอทิลีนไกลคอล และกรดซิตริก เป็นสารออกซิแดนซ์เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยสารในกลุ่ม  $0.0 \leq x \leq 1.8$  เผาในอากาศ ส่วนสารในกลุ่ม  $2.0 \leq x \leq 3.0$  ต้องเผาในบรรยากาศอาร์กอนจึงจะได้เฟสเดี่ยว ศึกษาปริมาณออกซิเจนโดย Thermogravimetric analysis ภายใต้สภาวะรีดิวซ์ พบว่าสารทั้ง 2 คือ กลุ่มที่เผาในอากาศ และกลุ่มที่เผาในบรรยากาศอาร์กอน มีปริมาณออกซิเจนเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Co เพิ่มขึ้น

วัดค่าการนำไฟฟ้าของตัวอย่างขนาด  $12 \times 12 \times 1.88$  มิลลิเมตร ที่มีความหนาแน่นประมาณ 40% ของความหนาแน่นเชิงทฤษฎี จากอุณหภูมิห้องถึง  $900^\circ\text{C}$  ในอากาศ ด้วยวิธี Van der Pauw method พบว่า  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  มีลักษณะการนำไฟฟ้าแบบโลหะตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง  $900^\circ\text{C}$  โดยการนำไฟฟ้ามีค่าลดลงเมื่อปริมาณ Co มากขึ้นจนถึง  $x = 2.0$  และกลับเพิ่มสูงขึ้นเมื่อ  $x > 2.0$  ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงของ  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  เมื่อปริมาณ Co เพิ่มขึ้น

ในงานวิจัยนี้ได้เลือกศึกษา  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ซึ่งเป็นวัสดุ RP ที่มี  $n = 2$  ในตระกูล  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  เป็นสารพื้นฐาน เนื่องจากข้อมูลที่ศึกษามาพบว่า แม้ว่า  $\text{LaNiO}_3$  ( $n = \infty$ ) จะนำไฟฟ้าสูงแต่ไม่เสถียร โดยจะแตกตัวเป็น  $\text{La}_2\text{O}_3$  และ  $\text{NiO}$  ที่อุณหภูมิสูงกว่า  $850^\circ\text{C}$  (Zhu, 2005; Chiba, Yoshimura, and Sakurai, 1999; Ruiz de Larramendi et al., 2007) วัสดุ  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ( $n = 1$ ) เกิดเป็นเฟสอื่นเจือปนเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิ  $900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 สัปดาห์ (Amow, Davidson, and Skinner, 2006) ส่วนวัสดุ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ( $n = 3$ ) ทำการสังเคราะห์ได้ยาก และใช้เวลาเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้เฟสเดี่ยวเป็นเวลานาน (Amow, Davidson, and Skinner, 2006) นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาวัสดุ RP ที่มี  $n = 2$  ในตระกูลของแลนทานัม-แมงกานีสออกไซด์ ( $\text{La}_3\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ) และแลนทานัม-โคบอลต์ออกไซด์ ( $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ) เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำวัสดุเหล่านี้มาใช้เป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลางอีกด้วย

#### 2.4.3.4 งานวิจัยที่เกี่ยวกับวัสดุ $(\text{LaM})_3\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $n = 2$ )

จากการค้นคว้าไม่พบข้อมูลของ  $\text{La}_3\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  แต่พบข้อมูลของ  $(\text{LaM})_3\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ซึ่งมีโครงสร้างแบบ RP ที่มี  $n = 2$  โดย  $M$  คือ Sr Ca หรือ Ba เป็นต้น และพบรายงานของ Seshadri et al. (1997) ว่า  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  เกิดเป็นเฟสเดี่ยวได้เมื่อ  $0.25 < x \leq 0.5$  โดยทั่วไป  $(\text{LaM})_3\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  เป็นวัสดุที่มีผู้ศึกษาเพื่อเน้นการใช้ประโยชน์ทางด้านแม่เหล็กไฟฟ้า งานวิจัยที่เกี่ยวกับวัสดุ  $(\text{LaM})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  ได้แก่

Shen et al. (1999) สังเคราะห์  $\text{La}_{1.2}(\text{Sr}_{1.8-x}\text{Ca}_x)\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.0-0.8$ ) ด้วยวิธี Solid state reaction ใช้สารตั้งต้น คือ  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  และ  $\text{MnO}_2$  เผาแคลไซน์ในอากาศที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เผาที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตามด้วยเผาที่อุณหภูมิ  $1500^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำมาบด อัดเม็ด และเผาที่อุณหภูมิ  $1500^\circ\text{C}$  ในอากาศเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากผล XRD พบว่าทุกสูตรที่มี Ca ในปริมาณ  $x = 0.0-0.8$  เกิดเป็นเฟสเดี่ยว แต่ถ้าหาก  $x > 0.8$  เตรียมให้เกิดเฟสเดี่ยวได้ยาก และมักเกิดการแตกตัวได้ในอากาศ อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อปริมาณ Ca มากขึ้น โดยมีขนาดประมาณ 2 ไมโครเมตร เมื่อ  $x = 0$  และ 5 ไมโครเมตร เมื่อ  $x = 0.8$

Chen et al. (2002) สังเคราะห์สารประกอบ  $\text{La}_{1.2}(\text{Sr}_{1.4}\text{Ca}_{0.4})\text{Mn}_2\text{O}_7$  โดยศึกษาเปรียบเทียบกัน 2 วิธี คือ

(1) วิธี Solid state reaction: ใช้สารตั้งต้น คือ  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  และ  $\text{MnO}_2$  หลังบดผสมแล้วนำไปเผาแคลไซน์ในอากาศที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นบดแล้วเผาที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และบดแล้วเผาที่อุณหภูมิ  $1500^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง บด อัดเม็ดแล้วเผาผนึกในอากาศที่อุณหภูมิ  $1500^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

(2) วิธี Citrate gel: นำสารตั้งต้น ซึ่งได้แก่  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ละลายในสารละลายกรดซิตริก ปรับ pH ให้ได้ประมาณ 6 ด้วยเอทิลีนไดเอมีน (Ethylenediamine) จะได้สารละลายใส นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $910^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 30 นาที จะกลายเป็น Gel จึงนำไปเผาที่อุณหภูมิ  $280^\circ\text{C}$  ในอากาศ จากนั้นเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิและเวลาเช่นเดียวกับวิธีที่ (1)

ผลจาก XRD ของตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธี Citrate gel หลังเผาแคลไซน์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเริ่มเกิดเฟสที่ต้องการที่อุณหภูมิสูงกว่า  $1200^\circ\text{C}$  และได้เฟสเดียวที่อุณหภูมิ  $1400\text{-}1500^\circ\text{C}$  ผลจาก SEM พบว่าวิธี Citrate gel ได้อนุภาคขนาดประมาณ 2 ไมโครเมตร เล็กกว่าวิธี Solid state reaction ซึ่งมีขนาดประมาณ 4 ไมโครเมตร นอกจากนี้ยังพบว่าสารที่เตรียมด้วยวิธี Solid state reaction อนุภาคเกิดการหลอมเข้าหากัน เกิดเป็นเกรนขนาดใหญ่ประมาณ 6 ไมโครเมตร เมื่อเผาที่สภาวะเช่นเดียวกันกับวิธี Citrate gel

Schüpp et al. (2005) ศึกษาสมบัติทางแม่เหล็ก และไฟฟ้าของวัสดุ  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$ ) โดยเตรียมสารประกอบด้วยวิธี Solid state reaction วัดค่าแมกนีไทเซชัน (Magnetization) ที่อุณหภูมิห้องลงไปจนถึงอุณหภูมิต่ำประมาณ  $-260^\circ\text{C}$  พบว่า อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางแม่เหล็ก (Magnetic transition temperature หรือ Curie temperature,  $T_c$ ) สูงขึ้นเมื่อปริมาณ Ru มากขึ้น แต่เมื่อวัดค่าการนำไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน พบว่า การได้ Ru ไม่มีความสัมพันธ์ที่ชัดเจนต่ออุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะการนำไฟฟ้า (Insulator to metal transition temperature,  $T_{IM}$ )

Cherif et al. (2007) สังเคราะห์  $\text{La}_{1.4}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ ) ด้วยวิธี Sol-gel ใช้สารตั้งต้น คือ  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  และ  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  ละลายในกรดไนตริก เติมกรดซิตริก และเอทิลีนไกลคอล จะได้สารละลายใส จากนั้นนำไปต้มจะได้ Gel สีน้ำตาล นำไปอบที่อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  และเผาที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  เพื่อไล่สารอินทรีย์ และให้ไนเตรดเกิดการแตกตัว จะได้ผงสีดำ นำไปอัดเม็ด จากนั้นเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว จากนั้นจึงนำมาบด อัด และเผาซ้ำอีกครั้ง พบว่าได้เฟสเดียวเมื่อ  $x = 0.0\text{-}0.6$



และผลจาก SEM พบว่าได้อนุภาคขนาด 20-320 นาโนเมตร การโด๊ปด้วย Ba ทำให้  $T_c$  ลดลงจาก  $-122^\circ\text{C}$  เมื่อ  $x = 0$  เป็น  $-181^\circ\text{C}$  เมื่อ  $x = 0.6$

Reddy and Kistaiah (2007) เตรียมสารประกอบ  $\text{La}_{1.2}(\text{Sr}_{1.8-x}\text{Ca}_x)\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0.0 \leq x \leq 0.4$ ) ด้วยวิธี Citrate gel วัดค่าการนำไฟฟ้าจากอุณหภูมิห้องลงมาถึงอุณหภูมิ  $-193^\circ\text{C}$  พบว่าตัวอย่างที่ไม่โด๊ป Ca คือ  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  มีลักษณะการนำไฟฟ้าแบบกึ่งตัวนำ จากอุณหภูมิห้องลงมาถึงอุณหภูมิประมาณ  $-147^\circ\text{C}$  จากนั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะการนำไฟฟ้าไปเป็นแบบโลหะ และการโด๊ป Ca ในปริมาณเพียง  $x = 0.1$  ช่วยยับยั้งการเปลี่ยนแปลงลักษณะการนำไฟฟ้านี้ได้

Yu et al. (2007) ศึกษา  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_{1.96}\text{TE}_{0.04}\text{O}_7$  ( $\text{TE} = \text{Cr Mn F Co Ni Cu Zn}$ ) โดยเตรียมสารประกอบด้วยวิธี Solid state reaction เผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1450^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 40 ชั่วโมง วัดค่าการนำไฟฟ้าจากอุณหภูมิห้อง ลงมาถึงอุณหภูมิประมาณ  $-260^\circ\text{C}$  พบว่าตัวอย่างที่ไม่โด๊ป คือ  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  จะเกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะการนำไฟฟ้า จากแบบกึ่งตัวนำไปเป็นแบบโลหะที่อุณหภูมิ  $T_{\text{IM}} = -161^\circ\text{C}$  แต่เมื่อโด๊ปด้วยโลหะทรานซิชันส่งผลให้  $T_{\text{IM}}$  ลดลง โดย Zn เป็นตัวที่ทำให้  $T_{\text{IM}}$  ลดลงต่ำสุด คือ มี  $T_{\text{IM}} = -185^\circ\text{C}$  นอกจากนี้การโด๊ปด้วยโลหะทรานซิชันยังส่งผลให้ค่าการนำไฟฟาลดลงด้วย ยกเว้นเฉพาะ Cr ที่ทำให้  $T_{\text{IM}}$  และค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น เรียงลำดับผลของการโด๊ปด้วยโลหะทรานซิชัน ที่ทำให้ค่าการนำไฟฟาลดลงจากมากไปน้อย ดังนี้  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$

Yaremchenko et al. (2008) ศึกษาผลของการโด๊ป Ni โดยเลือก  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  เป็นสารพื้นฐาน เนื่องจากสารตัวนี้มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดสำหรับสารในอนุกรมของ  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  โดยการเตรียมสารประกอบ  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7-\delta}$  ( $y = 0-0.6$ ) ด้วยกระบวนการไกลซีน-ไนเตรต (Glycine-nitrate process) โดยใช้สารละลายไนเตรตเป็นสารออกซิแดนท์ และใช้สารละลายไกลซีนเป็นเชื้อเพลิงและ Chelating agent นำมาผสมกัน และให้ความร้อนจนสารเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเอง นำเอาที่ได้มาบด และนำไปเผาไล่สารอินทรีย์ ที่อุณหภูมิ  $900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำไปอัดแบบทิศทางเดียว ด้วยแรงดัน 350-400 MPa เผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1400-1550^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 10-40 ชั่วโมง พบว่าในตัวอย่างที่โด๊ปด้วย Ni ในปริมาณ  $y = 0-0.2$  ได้เฟสเดียวหลังเผาที่อุณหภูมิ  $1450^\circ\text{C}$  หากเผาที่อุณหภูมิ  $1500^\circ\text{C}$  จะพบเฟสของเพอร์อฟสไกต์เจือปน และปริมาณของเฟสเพอร์อฟสไกต์จะเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการเผาแซ่ ในตัวอย่างที่โด๊ปด้วย Ni ในปริมาณ  $y = 0.4$  ได้เฟสเดียวหลังเผาที่อุณหภูมิ  $1500^\circ\text{C}$  ส่วนตัวอย่างที่  $y = 0.6$  ไม่ได้เฟสเดียว และพบเฟสที่มีโครงสร้างแบบ RP ที่มี  $n = 1$  เจือปน ดังนั้นการโด๊ป Ni ในตำแหน่ง Mn ของ  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7-\delta}$  ที่เตรียมในบรรยากาศปกติ จำกัดปริมาณที่ประมาณ 25%

ผลการทดสอบค่าการนำไฟฟ้า พบว่าค่าการนำไฟฟ้ารวม (Total conductivity) มาจากการนำไฟฟ้าแบบอิเล็กทรอนิกส์เป็นหลัก ซึ่งมีค่าสูงกว่าแบบไอออนิกมากกว่า 10000 เท่า และแมงกานีสไอออนเป็นตัวที่มีบทบาทสำคัญในการนำไฟฟ้าแบบอิเล็กทรอนิกส์ การทดสอบ Seebeck coefficient แสดงผลว่าเป็นการนำไฟฟ้าแบบ n-type ค่าการนำไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิ 700-950°C ไม่ขึ้นอยู่กับ Oxygen partial pressure ส่วนที่อุณหภูมิคงที่ที่ 950°C สมบัติการนำไฟฟ้าไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อ Oxygen partial pressure ลดลง แต่ค่าการนำไฟฟ้าเริ่มลดลงอย่างช้า ๆ เมื่อ Oxygen partial pressure ต่ำกว่า  $10^{-10}$  atm และค่าการนำไฟฟ้าลดลงอย่างฉับพลันเมื่อ Oxygen partial pressure ต่ำกว่า  $10^{-12}$  atm ซึ่งเป็นผลมาจากการแตกตัวเป็นเฟส RP ที่มี  $n = 1$

#### 2.4.3.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุ $\text{La}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+1}$ ( $n = 1$ และ $3$ )

จากการค้นคว้าไม่พบข้อมูลของเฟส  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่มีโครงสร้างแบบ RP ที่มี  $n = 2$  แต่พบข้อมูลงานวิจัยเกี่ยวกับ  $\text{La}_2\text{CoO}_{4\pm\delta}$  และ  $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ซึ่งมีโครงสร้างแบบ RP ที่มี  $n = 1$  และ  $n = 3$  ตามลำดับ ได้แก่

Sánchez-Andújar and Señaris-Rodríguez (2004) เตรียมสารประกอบ  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La Nd Gd}$ ) โดยการละลาย  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  และ  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ในกรดไนตริก นำมาผสมกันและให้ความร้อนเพื่อระเหยตัวทำละลายออก จากนั้นผสม  $\text{KNO}_3$  ลงไป แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง บด และเผาที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง บด และเผาที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และสุดท้ายบด และเผาที่อุณหภูมิ 975°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าในกรณีที่  $\text{Ln}$  คือ La เกิดเฟสเดี่ยวเมื่อ  $0 \leq x \leq 0.4$  กรณี Nd เมื่อ  $0 \leq x \leq 0.3$  และกรณี Gd เมื่อ  $0 \leq x \leq 0.2$

Riza and Ftikos (2007) เตรียม  $\text{LaSrCo}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_4$  ( $M = \text{Co Fe Mn Ni}$ ) และ  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_4$  ( $M = \text{Co Ni}$ ) ด้วยวิธี Citrate synthesis and pyrolysis method เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง บดในอะซิโตน (Acetone) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง อัดขึ้นรูป จากนั้นเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง พบว่าทุกตัวอย่างได้เฟสเดี่ยวของ RP ที่มี  $n = 1$  และมีโครงสร้างผลึกแบบ Tetragonal การโด๊ปด้วย Sr ทำให้ปริมาตรของหน่วยเซลล์ (Unit cell volume) ลดลง ค่า TEC เพิ่มขึ้น ค่าการนำไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 1000°C ลดลง ส่วนการโด๊ปใน B-site ทำให้ปริมาตรของหน่วยเซลล์ลดลงเรียงตามลำดับได้ดังนี้  $\text{Ni} < \text{Co} < \text{Mn} < \text{Fe}$  และค่าการนำไฟฟ้าเรียงตามลำดับได้ดังนี้  $\text{Mn} < \text{Fe} < \text{Ni}$

Zhong and Zeng (2006) เตรียม  $\text{LaSrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.1 0.3 0.5$ ) โดยการผสมสารละลายไนเตรตของโลหะ กับกรดซิตริก และ Ethylene Diamine Tetraacetic Acid (EDTA) ให้ความร้อนเพื่อระเหยตัวทำละลาย จากนั้นจึงนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

ได้แก่ 500 650 800 และ 950°C และใช้เวลาเผาแตกต่างกันได้แก่ 4 6 8 และ 10 ชั่วโมง พบว่า สารอินทรีย์ถูกเผาไหม้หมดหลังเผาที่อุณหภูมิ 500°C และได้เฟสเดี่ยวของ  $\text{LaSrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  หลังเผา แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง อุณหภูมิเผาส่งผลต่อขนาดอนุภาคมากกว่าเวลาเผา และพบว่า เมื่อได้ Mn มากขึ้นทำให้ปริมาณ  $\text{Co}^{2+}$  ลดลง และเลขออกซิเดชันของแมงกานีสไอออน ส่วนใหญ่คือ +3

El Shinawi and Greaves (2008) เตรียมสารประกอบ  $\text{LaSrCO}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$  และ  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$  ด้วยวิธี Solid state reaction เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1350°C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 30 ชั่วโมง นำมาบด และเผาที่อุณหภูมิ 800°C ในอากาศเป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อเตรียมตัวอย่างที่มีออกซิเจนพอดี และเผาที่อุณหภูมิ 800°C ในบรรยากาศ 10%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อเตรียมตัวอย่างที่มีออกซิเจนขาด คือ  $\text{LaSrCO}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3.75}$  และ  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3.85}$  พบว่าทุกตัวอย่างได้เฟสเดี่ยวของ RP ที่มี  $n = 1$  มีโครงสร้างผลึกแบบ Tetragonal ที่จัดอยู่ใน Space group  $I4/mmm$  ไอออนของ Co และ Fe กระจายตัวแบบสุ่ม อยู่ในตำแหน่ง B-site โดย Fe มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 ในทุกตัวอย่าง ส่วนเลขออกซิเดชันของ Co ในตัวอย่างที่มีออกซิเจนขาดเกือบทั้งหมดเป็น +2 และในตัวอย่างที่มีออกซิเจนพอดีเป็น +3

Hansteen and Fjellvåg (1998) เตรียม  $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10+\delta}$  ด้วยวิธี Citrate gel เผาแคลไซน์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนซ้ำ 2 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 1000°C รวมเป็นเวลา 110 ชั่วโมง จากนั้นทำให้มีปริมาณออกซิเจนในโครงสร้างต่างกัน โดยการควบคุมสภาวะการเย็นตัว และการจัดเก็บ ดังนี้

(1)  $\delta = 0.00$ : ทำให้เย็นตัวในเตา ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากอุณหภูมิ 1000°C ลงมาถึงอุณหภูมิห้อง ด้วย Cooling rate 2°C/นาที

(2)  $\delta = 0.07$ : ทำให้เย็นตัวในสถานะเดียวกับ (1) ตามด้วยนำมาเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้น (Desiccator) ในบรรยากาศปกติเป็นเวลา 6 เดือน เพื่อให้ตัวอย่างเกิดการออกซิเดชันอย่างช้า ๆ

(3)  $\delta = 0.30$ : ทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว โดยนำออกจากเตาที่อุณหภูมิ 1000°C สู่อากาศภายนอกเตาโดยทันที

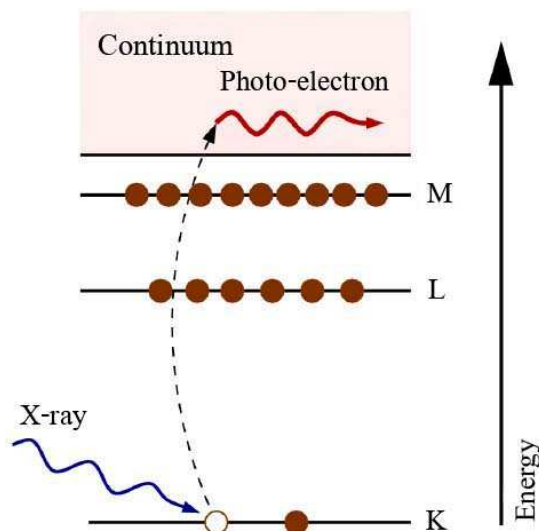
พบว่า ทุกตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกแบบ Monoclinic distorted จัดอยู่ใน Space group  $C2/m$  เมื่อปริมาณ  $\delta$  มากขึ้น ทำให้ความบิดเบี้ยวของโครงสร้างมากขึ้น และปริมาตรของหน่วยเซลล์ลดลง พบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากแบบ Monoclinic ไปเป็น Tetragonal ที่อุณหภูมิ 567°C ซึ่งในระหว่างการเปลี่ยนแปลงนี้อาจเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Orthorhombic ก่อน

## 2.5 การศึกษาเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนด้วยเทคนิค XANES

ในงานวิจัยนี้ได้นำเทคนิค XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) มาใช้ในการศึกษาเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออน เพื่อศึกษาถึงความสัมพันธ์ของเลขออกซิเดชันต่อค่าการนำไฟฟ้า

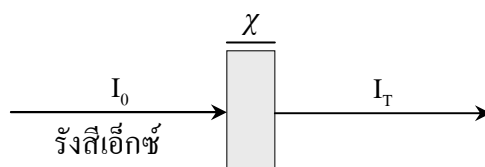
### 2.5.1 ทฤษฎีพื้นฐานของ XANES

รังสีเอ็กซ์ เป็นแสงที่มีพลังงานประมาณ 0.1 keV-100 keV หรืออยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 100 Å-0.1 Å ซึ่งแสงในช่วงนี้จะถูกดูดกลืน (Absorption) โดยกระบวนการ Photo-electric effect เทคนิค XANES เป็นการศึกษาวัตถุโดยอาศัยคุณสมบัติการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ เมื่ออะตอมได้รับพลังงานจากรังสีเอ็กซ์ (Photon energy) ถ้าพลังงานที่ได้รับมีค่าน้อยกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน (Electron binding energy,  $E_b$ ) การดูดรังสีเอ็กซ์จะไม่เกิดขึ้น แต่ถ้าพลังงานที่ได้รับมีค่าเท่ากับ หรือมากกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน อะตอมจะดูดกลืนพลังงานเพื่อนำไปกระตุ้น (Exciting) อิเล็กตรอนให้ย้ายไปยังที่ว่างในชั้นวาเลนซ์ ตามรูปที่ 2.15 และเนื่องจากรังสีเอ็กซ์มีพลังงานสูงมากอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจึงมักเป็นอิเล็กตรอนชั้นในที่อยู่ติดกับนิวเคลียส (Core-shell) เช่น ชั้น K และ L



รูปที่ 2.15 การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอิเล็กตรอนในชั้น K (Newville, www, 2008)

หลักการของ XANES คือการหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (X-ray absorption coefficient,  $\mu$ ) ของวัตถุที่ค่าพลังงานต่าง ๆ (Photon energy,  $h\nu$  หรือ  $E$ ) การวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์สามารถวัดค่าได้ทั้งแบบทะลุผ่าน (Transmission mode) แบบเรืองแสง (Fluorescent-yield mode) และแบบกระแสวิกฤต (Electron-yield mode) โดยในการวัดแบบทะลุผ่านจะวัดค่าความเข้มของรังสีเอ็กซ์ก่อนถึงวัตถุ ( $I_0$ ) และค่าความเข้มของรังสีเอ็กซ์หลังทะลุผ่านวัตถุ ( $I_T$ ) ตามรูปที่ 2.16 ส่วนในการวัดแบบเรืองแสงจะวัดสัญญาณเรืองแสง ( $I_f$ ) และในการวัดแบบกระแสวิกฤตจะวัดสัญญาณอิเล็กตรอน ( $I_e$ ) ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้การวัดแบบทะลุผ่าน



รูปที่ 2.16 การวัดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบทะลุผ่าน (Newville, www, 2008)

ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์เป็นตัวบ่งบอกถึงความน่าจะเป็นที่รังสีเอ็กซ์จะถูกดูดกลืน ซึ่งมีความสัมพันธ์กับความเข้มของรังสีเอ็กซ์ก่อนทะลุผ่านวัตถุ ( $I_0$ ) และความเข้มของรังสีเอ็กซ์หลังทะลุผ่านวัตถุ ( $I_T$ ) ซึ่งเป็นไปตามกฎของเบียร์ (Beer's Law) ดังสมการที่ 2.11

$$I_T = I_0 e^{-\mu\chi} \quad (2.11)$$

- เมื่อ  $I_0$  คือ ความเข้มของรังสีเอ็กซ์ก่อนทะลุผ่านวัตถุ  
 $I_T$  คือ ความเข้มของรังสีเอ็กซ์หลังทะลุผ่านวัตถุ  
 $\mu$  คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์  
 $\chi$  คือ ความหนาของวัตถุ

สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ขึ้นอยู่กับพลังงานของรังสีเอ็กซ์ เลขอะตอม ความหนาแน่น และมวลอะตอม ตามความสัมพันธ์ในสมการที่ 2.12

$$\mu = \rho Z^4/AE^3 \quad (2.12)$$

เมื่อ  $\mu$  คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

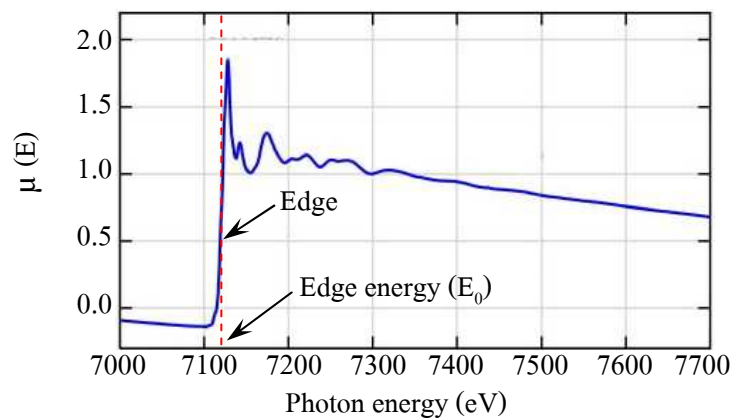
$E$  คือ พลังงานของรังสีเอ็กซ์

$Z$  คือ เลขอะตอม

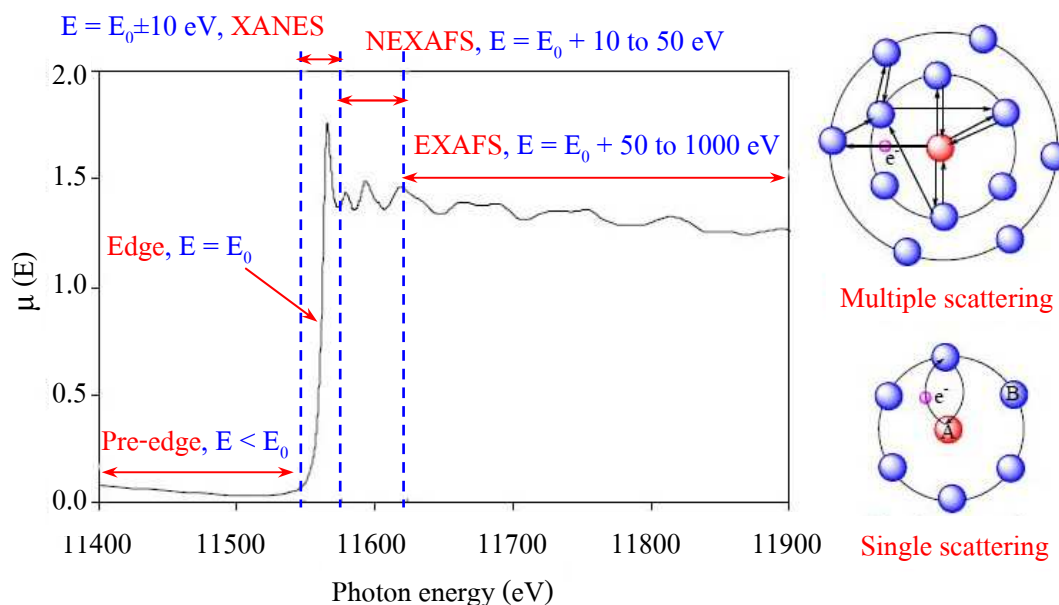
$\rho$  คือ ความหนาแน่น

$A$  คือ มวลอะตอม

จากสมการจะเห็นว่าเลขอะตอม และพลังงานของรังสีเอ็กซ์ ส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์อย่างมาก โดยเฉพาะเลขอะตอม ซึ่งเป็นค่ายกกำลัง 4 ดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์สำหรับแต่ละธาตุจึงแตกต่างกันมาก การเตรียมตัวอย่างสำหรับวัดค่าการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบทะลุผ่านจึงต้องเตรียมให้มีความหนาแน่นที่เหมาะสมสำหรับแต่ละธาตุ โดยธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำ ๆ จำเป็นต้องเตรียมตัวอย่างให้มีความหนาแน่นมากกว่าธาตุที่มีเลขอะตอมสูง ๆ หากเขียนกราฟระหว่างพลังงานของรังสีเอ็กซ์ กับสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ จะได้เส้นสเปกตรัมที่มีลักษณะคล้ายรูปที่ 2.17 ซึ่งเป็นสเปกตรัมการดูดกลืนที่ Fe K-edge ของ FeO จากภาพจะเห็นขอบการดูดกลืนที่พลังงานประมาณ 7120 eV ดังแสดงด้วยลูกศร ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเพิ่มสูงขึ้นมากอย่างชัดเจน ปรากฏเป็นขอบในสเปกตรัมการดูดกลืน จึงเรียกพลังงานตรงนี้ว่า “พลังงานที่ขอบการดูดกลืน” (Edge energy,  $E_0$ )

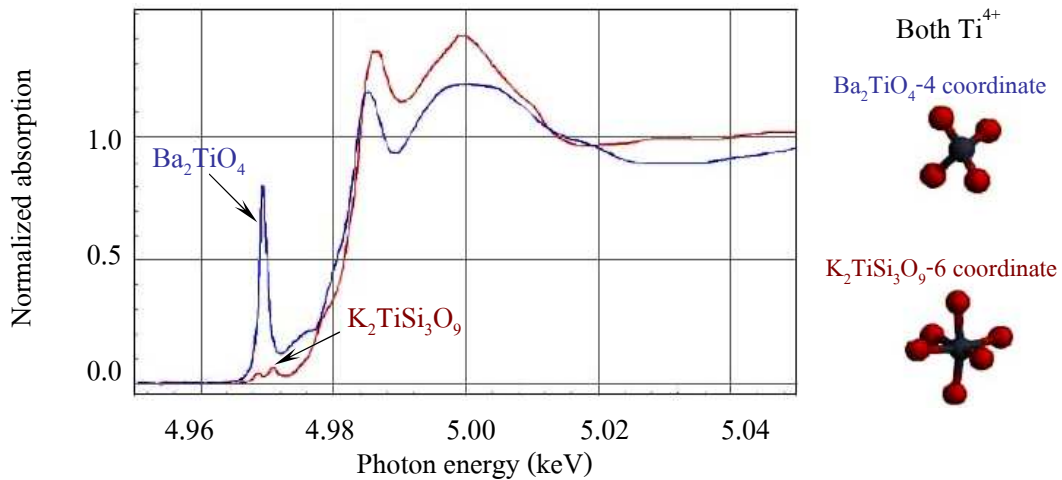


รูปที่ 2.17 ตัวอย่างสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของ FeO (Newville, www, 2008)



รูปที่ 2.18 การแบ่งสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (Jalilehvand, www, 2005)

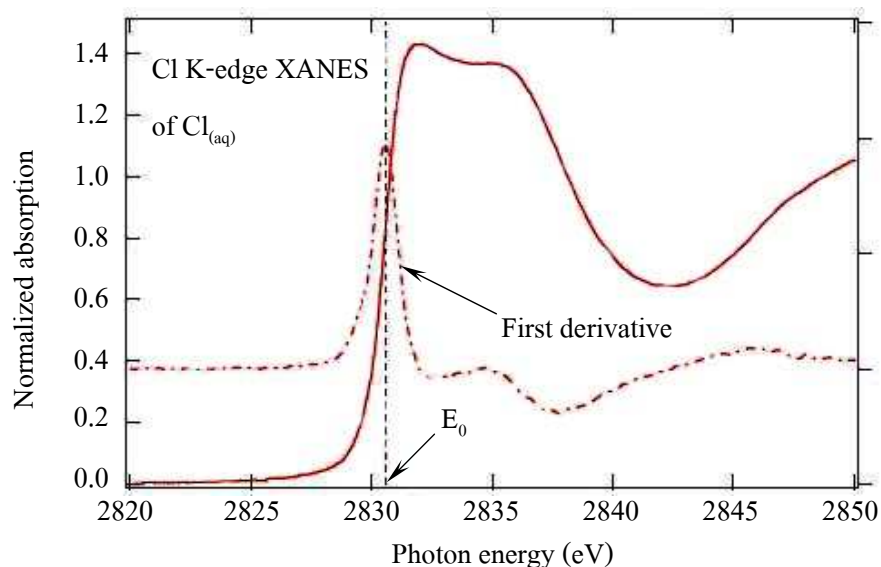
การเรียกชื่อขอบการดูดกลืนมักจะระบุว่าเป็นพลังงานที่ถูกดูดกลืนโดยอิเล็กตรอนในชั้นใด เช่น หากเป็นพลังงานที่ถูกดูดกลืนโดยอิเล็กตรอนในชั้น K เรียกว่า K-edge energy เป็นต้น โดยทั่วไปแบ่งสเปกตรัมการดูดกลืนออกเป็น 4 ส่วน (Jalilehvand, 2005) ตามรูปที่ 2.18 ซึ่งเป็นสเปกตรัมของแพลทินัม Pt L<sub>III</sub>-edge ใน K<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>4</sub>] สเปกตรัมในส่วนแรกเรียกว่า Pre-edge คือ ส่วนที่มีพลังงานต่ำกว่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืน ( $E < E_0$ ) ส่วนที่สองเรียกว่า XANES คือ ส่วนที่มีพลังงานต่ำกว่า และสูงกว่าขอบการดูดกลืนประมาณ 10 eV ( $E = E_0 \pm 10$  eV) ส่วนที่สามเรียกว่า Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) คือ ส่วนที่มีพลังงานสูงกว่าขอบการดูดกลืนตั้งแต่ 10-50 eV ( $E = E_0 + 10$  ถึง 50 eV) และส่วนที่สี่เรียกว่า Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) คือ ส่วนที่มีพลังงานสูงกว่าขอบการดูดกลืนตั้งแต่ 50-1000 eV ( $E = E_0 + 50$  ถึง 1000 eV)



รูปที่ 2.19 สเปกตรัมการดูดกลืนที่ Ti K-edge ซึ่งแสดงลักษณะ Pre-edge ที่แตกต่างกันใน  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  (อะตอมแวดล้อม 4 ตัว) และ  $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$  (อะตอมแวดล้อม 6 ตัว) (Bare, www, 2003)

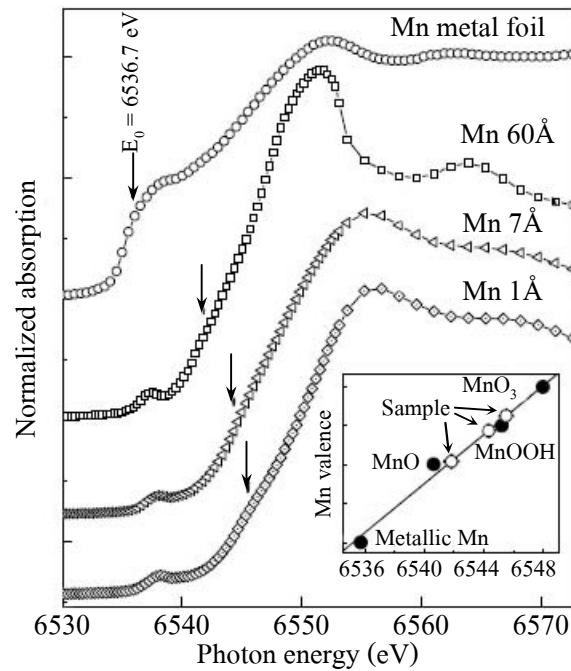
สเปกตรัมในส่วนของ Pre-edge ในสารบางชนิด เช่น ออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน อาจมีพีคเล็ก ๆ เกิดขึ้น ซึ่งเกิดจากการทรานซิชันของอิเล็กตรอนจาก Core-shell ไปสู่ชั้นสูงขึ้นไปไม่มีอิเล็กตรอน (Unfilled orbital) หรือมีอิเล็กตรอนไม่เต็ม (Half-filled orbital) ได้แก่  $s \rightarrow p$  หรือ  $p \rightarrow d$  ลักษณะความสูง และตำแหน่งของ Pre-edge บ่งบอกถึงความแตกต่างของเลขออกซิเดชัน และตำแหน่งของอะตอม (Local symmetry) (Bare, www, 2003; Newville, www, 2008) เช่น สเปกตรัมการดูดกลืนที่ Ti K-edge ใน  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  และ  $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$  ซึ่งมีเลขออกซิเดชันของไทเทเนียมไอออนเป็น +4 เหมือนกัน แต่อยู่ในตำแหน่งที่มีจำนวนอะตอมแวดล้อมต่างกัน จึงแสดงลักษณะ และความสูงของ Pre-edge ที่แตกต่างกัน ตามรูปที่ 2.19 สเปกตรัมในส่วนของ NEXAFS เกิดจากการกระเจิงของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นออกจากชั้นเคม ซึ่งมีพลังงานจลน์ต่ำ ( $E-E_0$  ต่ำ) โดยชนกับอะตอมใกล้เคียง หรืออะตอมที่อยู่ห่างออกไป มากกว่า 1 ตัว (Multiple scattering) ตามรูปที่ 2.18 และสเปกตรัมในส่วนของ EXAFS เกิดจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ที่ถูกกระตุ้นออกจากชั้นเคม ซึ่งมีพลังงานจลน์สูง ( $E-E_0$  สูง) โดยชนกับอะตอมที่ใกล้ที่สุดเพียงตัวเดียว และสะท้อนกลับมายังอะตอมเดิม (Single scattering) ซึ่งสเปกตรัมในส่วนของ EXAFS ถูกนำมาใช้ประโยชน์ในการศึกษาการจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างของวัสดุ





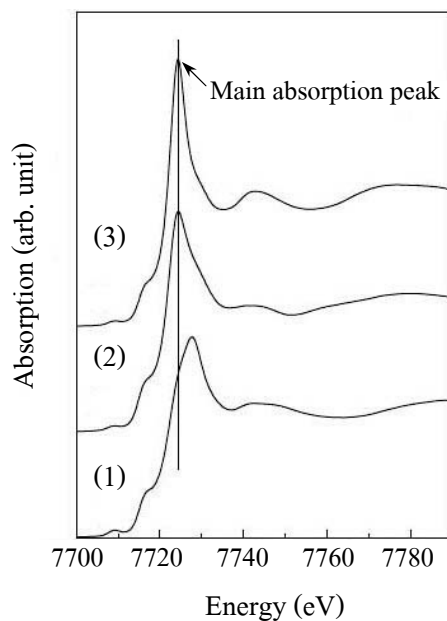
รูปที่ 2.20 การหาค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืนจากพีคของอนุพันธ์ลำดับที่ 1 ของสเปกตรัมการดูดกลืน (Bare, www, 2003)

ค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืนหาได้จากพีคของอนุพันธ์ลำดับที่ 1 (First derivative peak) ของสเปกตรัมการดูดกลืน ดังแสดงในรูปที่ 2.20 ซึ่งเป็นตัวอย่างการหาค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืนที่ Cl K-edge การใช้พลังงานที่ขอบการดูดกลืนในการศึกษาเลขออกซิเดชันให้ความแม่นยำมากกว่าการศึกษาจากพีคของ Pre-edge หรือจากพีคของสเปกตรัมการดูดกลืน (Main absorption peak หรือ White line) เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่ขอบการดูดกลืนมีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงของเลขออกซิเดชันมากกว่าพีคที่ Pre-edge และ Main absorption peak ซึ่งพลังงานที่พีคสองประเภทหลังนี้ นอกจากจะขึ้นอยู่กับเลขออกซิเดชันแล้ว ยังขึ้นอยู่กับตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้างอีกด้วย (Bare, www, 2003; Newville, www, 2008; Céspedes et al., 2008)



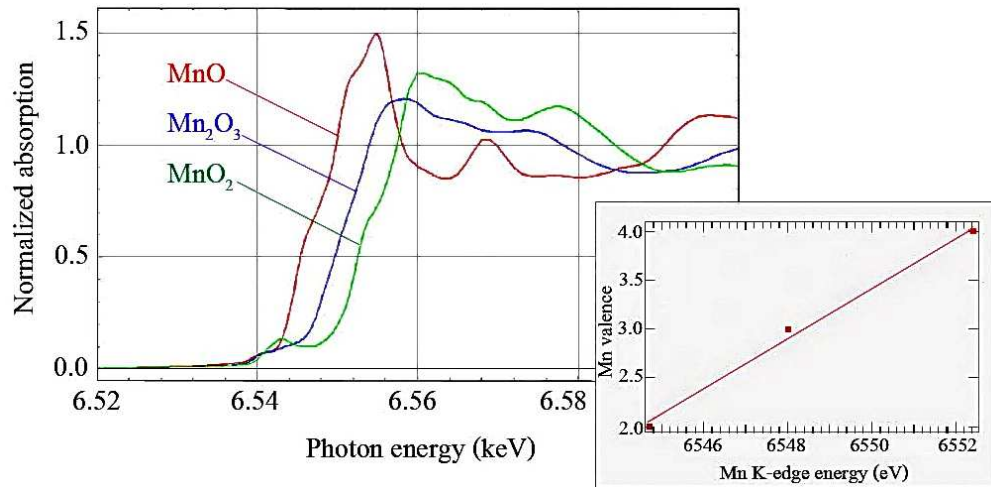
รูปที่ 2.21 การเปรียบเทียบเลขออกซิเดชันจากค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืนที่ Mn K-edge ใน  $(\text{ZnO}_{30\text{Å}}/\text{Mn}_t)$  multilayers ที่มีความหนาต่างกัน (Céspedes et al., 2008)

ตัวอย่างงานวิจัยที่ศึกษาเลขออกซิเดชันจากพลังงานที่ขอบการดูดกลืน เช่น การศึกษาเลขออกซิเดชันของแมงกานีสไอออนใน  $(\text{ZnO}_{30\text{Å}}/\text{Mn}_t)$  multilayers ของ Céspedes et al., 2008 โดยวัดสเปกตรัมการดูดกลืนที่ Mn K-edge ของตัวอย่างที่มีความหนา (t) ของฟิล์มบางในชั้นของแมงกานีสแตกต่างกัน ตำแหน่งของพลังงานที่ขอบการดูดกลืนที่หาได้จากฟีกของอนุพันธ์ลำดับที่ 1 แสดงในรูปที่ 2.21 ซึ่งจะเห็นได้ว่าตำแหน่งของพลังงานที่ขอบการดูดกลืนจะเลื่อนไปทางพลังงานสูงขึ้น เมื่อความหนาของฟิล์มลดลง และเมื่อเปรียบเทียบพลังงานจากข้อมูลอ้างอิงตามรูปที่ 2.21 (มุมล่างขวา) พบว่าเลขออกซิเดชันของแมงกานีสไอออนในฟิล์มบางมีทั้ง +2 และ +3 ผสมกัน โดยฟิล์มที่หนา 60 Å มีเลขออกซิเดชันของแมงกานีสไอออนส่วนใหญ่เป็น +2 ส่วนฟิล์มที่หนา 7 Å และ 1 Å มีเลขออกซิเดชันของแมงกานีสไอออนส่วนใหญ่เป็น +3



รูปที่ 2.22 การเปรียบเทียบเลขออกซิเดชันจากค่าพลังงานที่พีคของสเปกตรัมการดูดกลืนที่ Co K-edge ของ (1)  $\text{KCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (2)  $\text{K}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  และ (3)  $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (Hallmeier, Sauter, and Szargan, 2001)

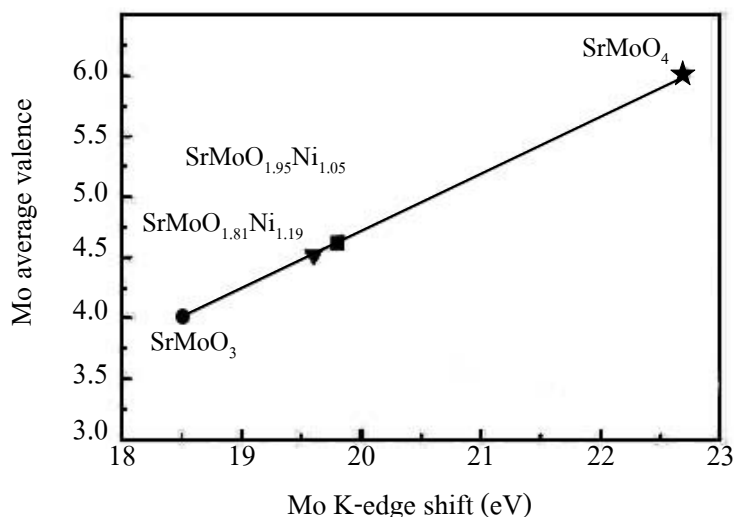
แต่ในงานวิจัยบางชิ้นใช้การอ้างอิงพลังงานจากยอดพีคของสเปกตรัมการดูดกลืน เช่น Hallmeier, Sauter, and Szargan (2001) ที่ศึกษาเลขออกซิเดชันของโคบอลต์ไอออนในสาร (1)  $\text{KCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (2)  $\text{K}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  และ (3)  $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  โดยเปรียบเทียบพลังงานจากพีคของสเปกตรัมการดูดกลืนที่ Co K-edge ของสารแต่ละชนิด ดังแสดงในรูปที่ 2.22 ซึ่งเห็นได้ชัดว่าสารชนิดที่ (2) และ (3) มีตำแหน่งพีคตรงกัน แสดงว่ามีเลขออกซิเดชันเฉลี่ยของโคบอลต์ไอออนเท่ากัน ส่วนพีคของสารชนิดที่ (1) เลื่อนไปทางพลังงานสูงขึ้น แสดงว่าเลขออกซิเดชันเฉลี่ยของโคบอลต์ไอออนในสารชนิดที่ (1) สูงกว่าในสารชนิดที่ (2) และ (3)



รูปที่ 2.23 แสดงความสัมพันธ์ตามสมการเส้นตรงของเลขออกซิเดชัน กับค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืนของแมงกานีสไอออน (Bare, www, 2003)

ค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืนเป็นคุณลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ ในกรณีที่อะตอมมีสถานะออกซิเดชันเท่ากับศูนย์ ค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืนจะมีค่าเท่ากับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน เลขออกซิเดชันกับค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืนมีความสัมพันธ์กันแบบสมการเส้นตรง ( $y = mx + c$ ) โดยค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืนจะเลื่อนตำแหน่ง (Binding energy shift หรือ Chemical shift) ไปทางพลังงานสูงขึ้น คือ มีค่ามากขึ้น เมื่อเลขออกซิเดชันมากขึ้น ดังตัวอย่างตามรูปที่ 2.23 กราฟทางด้านซ้ายแสดงเส้นสเปกตรัมการดูดกลืนที่ Mn K-edge ในสารประกอบ MnO,  $Mn_2O_3$ , และ  $MnO_2$  ซึ่งมีเลขออกซิเดชันของแมงกานีสไอออนเป็น +2, +3 และ +4 ตามลำดับ จะเห็นว่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืนมีค่าสูงขึ้นเมื่อเลขออกซิเดชันมากขึ้น และเมื่อนำค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืน กับเลขออกซิเดชันมาเขียนกราฟ จะได้กราฟเส้นตรงตามกราฟด้านขวา ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิค XANES ในการศึกษาเลขออกซิเดชันได้โดยการวัดค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืนของธาตุในสารตัวอย่างที่ต้องการทราบเลขออกซิเดชัน เทียบกับธาตุชนิดเดียวกันในสารมาตรฐานที่ทราบค่าเลขออกซิเดชันแน่นอน เช่น งานวิจัยของ Logvinovich et al. (2007) เปรียบเทียบพลังงานที่ขอบการดูดกลืนที่ Mo K-edge ใน  $SrMoO_{3-x}N_x$  โดยอ้างอิงพลังงาน  $E_0$  ด้วยพลังงานที่ขอบการดูดกลืนของโลหะโมลิบดีนัม เท่ากับ 19.999 keV และวัดค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืนของสารมาตรฐาน ได้แก่  $SrMoO_3$  ( $Mo^{4+}$ ) และ  $SrMoO_4$  ( $Mo^{6+}$ ) นำค่าความแตกต่างของพลังงานที่วัดได้เมื่อเทียบกับพลังงานของโลหะโมลิบดีนัม มาเขียนกราฟในแกน x และเลขออกซิเดชันของสารมาตรฐานในแกน y ตามรูปที่ 2.24 และรายงานค่าเลขออกซิเดชันของ

โมลิบดีนัมไอออนใน  $\text{SrMoO}_{1.95}\text{Ni}_{1.05}$  และ  $\text{SrMoO}_{1.81}\text{Ni}_{1.19}$  ว่ามีค่าเท่ากับ +4.52 และ +4.62 ตามลำดับ



รูปที่ 2.24 การวิเคราะห์เลขออกซิเดชันของโมลิบดีนัมในสารตัวอย่าง จากความสัมพันธ์ตามสมการเส้นตรง (Logvinovich et al., 2007)

เมื่อทบทวนจากความสัมพันธ์ตามสมการเส้นตรง และจากรูปที่ 2.24 จะเห็นได้ว่า

- สารมาตรฐาน  $\text{SrMoO}_3$  และ  $\text{SrMoO}_4$  และสารตัวอย่าง  $\text{SrMoO}_{1.95}\text{Ni}_{1.05}$  และ  $\text{SrMoO}_{1.81}\text{Ni}_{1.19}$  มีพลังงานต่างจากโลหะโมลิบดีนัม (Mo K-edge shift) เท่ากับ 18.5 22.7 19.8 และ 19.6 eV ตามลำดับ

- กำหนดจุดเริ่มต้นของแกน x ที่ค่าของ  $\text{SrMoO}_3$  คือ  $x = 18.5$
- ค่าความชันของกราฟ  $m = \Delta y / \Delta x$  คือ  $(6-4)/(22.7-18.5)$
- ค่าคงที่ (c) คือ ค่า y ที่จุดตัดแกน x เท่ากับประจุ +4
- เมื่อ x ของ  $\text{SrMoO}_{1.95}\text{Ni}_{1.05}$  เท่ากับ  $19.8-18.5 = 1.3$  คำนวณค่าเลขออกซิเดชันของ  $\text{SrMoO}_{1.95}\text{Ni}_{1.05}$  ได้เท่ากับ  $y = [(6-4)/(22.7-18.5) \times 1.3] + 4 = 4.62$
- เมื่อ x ของ  $\text{SrMoO}_{1.81}\text{Ni}_{1.19}$  เท่ากับ  $19.6-18.5 = 1.1$  คำนวณค่าเลขออกซิเดชันของ  $\text{SrMoO}_{1.81}\text{Ni}_{1.19}$  ได้เท่ากับ  $y = [(6-4)/(22.7-18.5) \times 1.1] + 4 = 4.52$  ซึ่งคำนวณได้เท่ากับค่าเลขออกซิเดชันจากการรายงานของ Logvinovich et al. (2007)

## 2.5.2 ส่วนประกอบสำคัญและการทำงานของอุปกรณ์วัด XANES

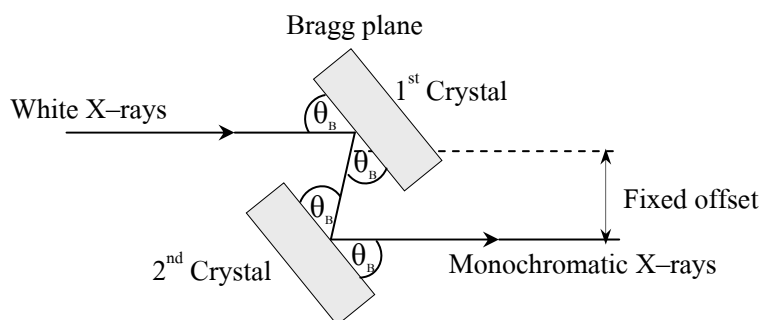
ส่วนประกอบสำคัญในการศึกษา XANES ได้แก่

### 2.5.2.1 รังสีเอ็กซ์

รังสีเอ็กซ์ที่ใช้งานในเทคนิค XANES นั้นได้มาจากแสงซินโครตรอน (Synchrotron light) คือ แสงที่ได้จากเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน โดยการเร่งอนุภาคที่มีประจุ เช่น อิเล็กตรอน ให้มีความเร็วใกล้ความเร็วแสง และบังคับให้เคลื่อนที่ในแนววงกลมภายในสุญญากาศ ในขณะที่เลี้ยวอิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วนโดยการปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า หรือแสง ที่เรียกว่า “แสงซินโครตรอน” แสงซินโครตรอนเป็นแสงที่มีคุณลักษณะพิเศษ เช่น มีความเข้มแสงและความคมชัดสูงมาก และมีความถี่ตั้งแต่ย่านอินฟราเรดจนถึงรังสีเอ็กซ์ จึงสามารถเลือกช่วงความยาวคลื่นหรือพลังงานตามที่ต้องการใช้งานได้

### 2.5.2.2 ผลึกคัดเลือกพลังงาน

แสงซินโครตรอนที่ได้จากเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนเป็นแสงขาว (แสงที่รวมกันหลายความถี่) จึงต้องใช้ผลึกเพื่อคัดเลือกพลังงาน (Monochromator crystal) ให้เหลือแต่พลังงานช่วงที่ต้องการใช้งาน ซึ่งอาจใช้ผลึกเพียงชั้นเดียว หรือ 2 ชั้น สำหรับผลึกคัดเลือกพลังงานที่สถานีทดลอง Beamline 8 (BL-8) สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ใช้ระบบผลึก 2 ชั้น ตามรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.25 การใช้ผลึกคัดเลือกพลังงานจากแสงซินโครตรอน (วันทนา คล้ายสุบรรณ, 2549)

เมื่อแสงซินโครตรอนตกกระทบบนระนาบผลึกตามมุมแบรกก์ (Bragg angle) จะเกิดการสะท้อนแสงออกมาเป็นค่าพลังงานเฉพาะที่ต้องการตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังสมการที่ 2.13

$$n\lambda = 2d \sin(\theta_B) \quad (2.13)$$

เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบอะตอมภายในผลึก

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

$\theta_B$  คือ มุมตกกระทบบที่วัดจากระนาบของผลึก

$n$  คือ ลำดับของการเลี้ยวเบน ( $n = 1$  สำหรับการใช้งานปกติ)

ซึ่งผลึกแต่ละชนิดมีระยะระหว่างระนาบต่างกัน จึงนำมาใช้ในการคัดเลือกพลังงานในช่วงต่างกัน ดังแสดงตัวอย่างตามตารางที่ 2.2

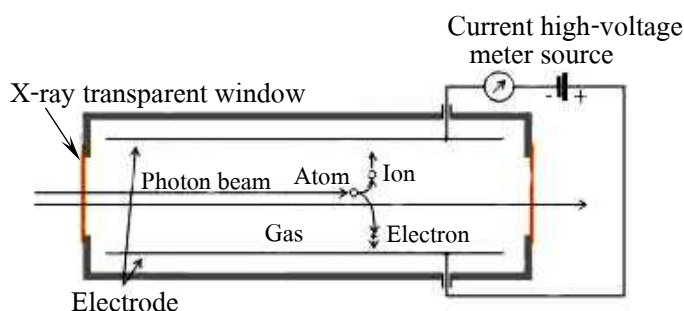
ตารางที่ 2.2 แสดงตัวอย่างผลึก และระนาบของผลึกที่ใช้ในการคัดเลือกพลังงาน

จากแสงซินโครตรอน (วันทนา คล้ายสุบรรณ, 2549)

ชนิด (ระนาบ) ของผลึก	ระยะ $2d$ (Å)	ช่วงพลังงานที่ได้จากการสะท้อน (eV)
InSb(111)	7.481	1830-7000
Si(111)	6.271	2180-8350
Ge(220)	4.001	3440-13000

### 2.5.2.3 Ionization chamber

หลังผ่านผลึกคัดเลือกพลังงาน รังสีเอ็กซ์จะถูกวัดความเข้มแสงก่อน และหลังทะลุผ่านตัวอย่างที่ต้องการศึกษา ด้วยอุปกรณ์ที่เรียกว่า Ionization chamber ซึ่งเป็นท่อบรรจุแก๊ส ภายในท่อประกอบด้วยแผ่นโลหะนำไฟฟ้า 2 แผ่นวางขนานห่างกันประมาณ 1-2 เซนติเมตร ต่อเข้ากับไฟฟ้าความต่างศักย์สูง เมื่อมีรังสีเอ็กซ์ผ่านท่อนี้ พลังงานของรังสีเอ็กซ์จะทำให้แก๊สที่บรรจุอยู่ในท่อแตกตัว (Ionization) ออกเป็นไอออนบวก และอิเล็กตรอน และถูกดูดเข้าหาแผ่นโลหะที่มีขั้วไฟฟ้าตรงข้ามกัน ตามรูปที่ 2.26 และเมื่อต่ออุปกรณ์วัดแบบครบวงจร สามารถวัดความเข้มแสงได้จากปริมาณกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการแตกตัวของแก๊ส ซึ่งแก๊ส และความดันของแก๊สที่ใช้บรรจุภายใน Ionization chamber ต้องเลือกให้เหมาะสมกับช่วงพลังงานที่ต้องการใช้ในการทดลองด้วย



รูปที่ 2.26 หลักการทำงานของ Ionization chamber (University of Wuppertal, www, 2000)

### 2.5.3 การเตรียมตัวอย่างสำหรับวัด XANES

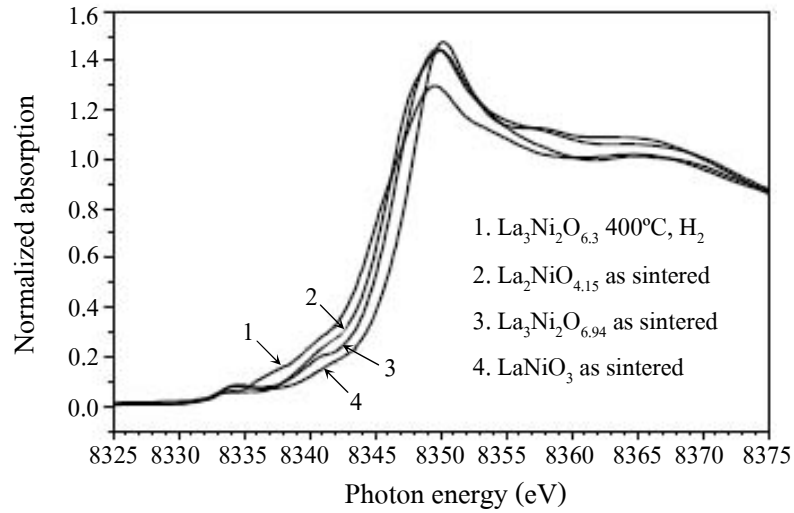
ตัวอย่างสำหรับที่จะใช้ทดสอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบทะลุผ่านต้องมีลักษณะเป็นแผ่นที่มีความหนาประมาณ 5-30 ไมโครเมตร สำหรับตัวอย่างที่เป็นผงต้องเกลี่ยผงให้เป็นแผ่นโดยประกบติดด้วยเทปกาวที่ทำจากวัสดุโพลีอิมไนด์ (Polyimide) หรือเทป Kapton หรืออื่น ๆ ซึ่งต้องมีความหนาไม่น้อยกว่า 25 ไมโครเมตร และไม่มีการปนเปื้อนจากอะตอมของธาตุที่ต้องการศึกษา สำหรับตัวอย่างที่เป็นของเหลวต้องมีอุปกรณ์ใส่เป็นพิเศษ และอาจต้องทำการแช่แข็งตัวอย่างให้อยู่ในสถานะของแข็งก่อน

### 2.5.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่ใช้เทคนิค XANES ในการศึกษาเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออน มีดังนี้

Park et al. (2001) ศึกษาเกี่ยวกับการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ N K-edge ในสารประกอบ  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$  และ  $\infty$ ) โดยวัดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบทะลุผ่านที่อุณหภูมิห้อง ใช้ Si(311) เป็นผลึกคัลเลอกรพลังงาน และใช้ Ni-foil สำหรับสอบเทียบพลังงาน พบว่า Main absorption peak อยู่ที่พลังงาน 8345-8350 eV และเส้นสเปกตรัมจะเลื่อนไปทางด้านที่มีพลังงานสูงขึ้นเมื่อจำนวนชั้น  $n$  มากขึ้น หรืออีกนัยหนึ่งคือเมื่อจำนวน  $\text{Ni}^{3+}$  มากขึ้น ตามรูปที่ 2.27

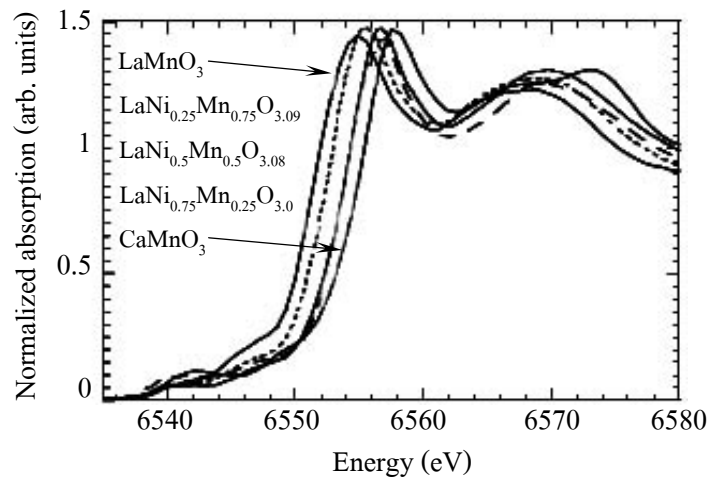




รูปที่ 2.27 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสี Ni K-edge ของสารประกอบ

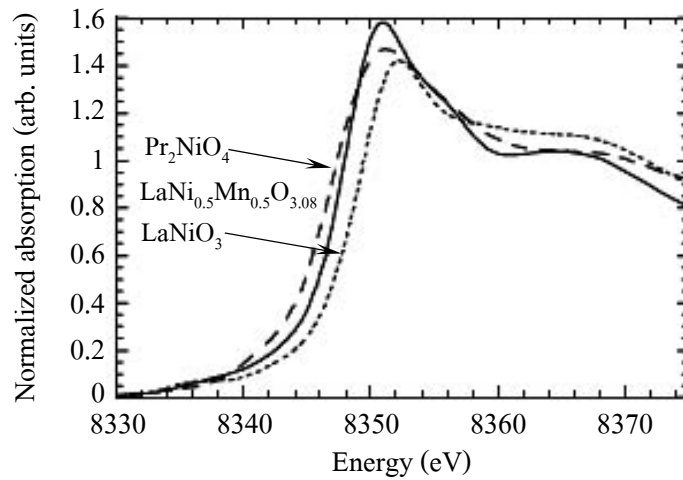


Sánchez et al. (2001) ศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของ Mn และ Ni ที่ K-edge ในสารประกอบ  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0 \ 0.1 \ 0.25 \ 0.5 \ 0.75 \ 0.9$  และ 1) โดยวัดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่อุณหภูมิห้อง ทั้งแบบทะลุผ่าน และแบบเรืองแสง ใช้ Si(111) เป็นผลึกคัตเลือกพลังงาน สเปกตรัมการดูดกลืนของ Mn K-edge ในตัวอย่าง  $\text{LaNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3.09}$ ,  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3.08}$  และ  $\text{LaNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$  แสดงตามรูปที่ 2.28 เมื่อเปรียบเทียบกับ  $\text{LaMnO}_3$  และ  $\text{CaMnO}_3$  ที่ใช้เป็นตัวอย่างอ้างอิงพลังงานของแมงกานีสไอออน ที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 และ +4 ตามลำดับ และพิจารณาเลขออกซิเดชัน กับค่าพลังงานที่ชอบการดูดกลืนตามความสัมพันธ์แบบเส้นตรง พบว่า  $\text{CaMnO}_3$  (+4) มีพลังงานต่างจาก  $\text{LaMnO}_3$  (+3) เท่ากับ 4.4 eV และมีเลขออกซิเดชันต่างกันเท่ากับ 1 ดังนั้นเมื่อ  $\text{LaNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3.09}$  มีพลังงานห่างออกไปจาก  $\text{LaMnO}_3$  เท่ากับ 1.5 eV เลขออกซิเดชันของ Mn ใน  $\text{LaNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3.09}$  จึงมีค่าเป็น +3.34 ขณะที่  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3.08}$  และ  $\text{LaNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$  มีพลังงานห่างออกไปจาก  $\text{LaMnO}_3$  เท่ากัน จึงมีเลขออกซิเดชันของ Mn ไอออนเท่ากันซึ่งคำนวณได้เป็น +3.77 ดังนั้นจึงเขียนสูตรของสารแต่ละตัวตามการคูณประจุได้เป็น  $\text{LaNi}^{+2.7}_{0.25}\text{Mn}^{+3.34}_{0.75}\text{O}_{3.09}$ ,  $\text{LaNi}^{+2.55}_{0.5}\text{Mn}^{+3.77}_{0.5}\text{O}_{3.08}$  และ  $\text{LaNi}^{+2.74}_{0.75}\text{Mn}^{+3.77}_{0.25}\text{O}_3$  โดยปริมาณออกซิเจนตามสูตรนี้ ได้มาจากการวิเคราะห์ Thermogravimetric analysis



รูปที่ 2.28 สเปกตรัมการดูดกลืนที่ Mn K-edge ของ  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  (Sánchez et al., 2001)

จากรายงานของ Sánchez et al. (2001) จะเห็นได้ว่าแมงกานีสไอออนในสารประกอบทุกตัวที่ได้ไป ด้วย Ni มีเลขออกซิเดชันเฉลี่ยเพิ่มขึ้นมากกว่า +3 แสดงว่าเลขออกซิเดชันของแมงกานีสไอออนในสารเหล่านี้มีผสมกันทั้ง +3 และ +4 และการที่  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3.08}$  และ  $\text{LaNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$  ซึ่งมีปริมาณ Mn ต่างกันแต่เลขออกซิเดชันเฉลี่ยของแมงกานีสไอออนในสารทั้งสองชนิดมีค่าเป็น +3.77 เท่ากัน ซึ่งในกรณีนี้เมื่อคำนวณจากการคูณประจุจะได้ค่าเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนที่แตกต่างกันในสารทั้งสองชนิด Sánchez et al. (2001) ได้ศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนที่ Ni K-edge XANES ของตัวอย่าง  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3.08}$  แสดงตามรูปที่ 2.29 พบว่าเส้นสเปกตรัมมี Main absorption edge อยู่ระหว่าง  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  ที่ใช้เป็นตัวอย่างอ้างอิงพลังงานของ  $\text{Ni}^{2+}$  และ  $\text{LaNiO}_3$  ที่ใช้เป็นตัวอย่างอ้างอิงพลังงานของ  $\text{Ni}^{3+}$  แสดงว่าเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนใน  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  มีทั้ง +2 และ +3 ผสมกัน แต่ไม่มีรายงานถึงการคำนวณค่าเลขออกซิเดชันเฉลี่ยของ Ni ไอออนในสารชนิดนี้ และไม่มีการศึกษาเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนใน  $\text{LaNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$  เพื่อเปรียบเทียบผลกัน



รูปที่ 2.29 สเปกตรัมการดูดกลืนที่ Ni K-edge ของ  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3.08}$  (Sánchez et al., 2001)

จากงานวิจัยทั้งสองเรื่องนี้ได้ข้อสังเกตว่า การศึกษาเลขออกซิเดชันด้วยเทคนิค XANES ควรจะต้องทำการวัดสเปกตรัมของสารมาตรฐานที่ทราบค่าเลขออกซิเดชันที่แน่นอนไปพร้อมกับการทดลองทุกครั้งด้วย เพื่อใช้ในการพิจารณาเลขออกซิเดชันเฉลี่ยของธาตุที่ต้องการศึกษา โดยสารมาตรฐานที่ใช้หากเป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเดียวกันกับสารที่ต้องการศึกษาจะให้ค่าที่แม่นยำมากขึ้น นอกจากนี้การใช้เทคนิคอื่น ๆ ประกอบการพิจารณา เช่น การหาปริมาณออกซิเจนจากการวิเคราะห์ Thermogravimetric analysis ช่วยให้ผลวิเคราะห์น่าเชื่อถือยิ่งขึ้น โดยเฉพาะในสารประกอบที่มีปริมาณไม่เป็นไปตามสูตร (Nonstoichiometry)

### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง วิเคราะห์และทดสอบแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

อุปกรณ์	ผู้ผลิต	แบบ/รุ่น
เครื่องชั่ง	Denver Instrument Company	TC-254
รางปด	Milano	-
Magnetic stirrer	Fisher Scientific	-
Hot plate	PMC	-
pH Meter	Sartorius	Docu-pH Meter
Vacuum pump	GAST	DAA-V515A-ED
Transmission Electron Microscope (TEM)	JEOL	JEM 2010
Simultaneous Thermal Analyzer (STA)	TA Instruments	SDT 2960
X-Ray Diffractometer (XRD)	Bruker	D5005
Hydraulic press	Carver	2702
Cold Isostatic Press (CIP)	Kobelco	Dr CIP
Scanning Electron Microscope (SEM)	JEOL	JSM-6400
Dilatometer	Netsch	DIL 402EP
DC Power supply	Agilent	E3620A
Multimeter (สำหรับอ่านค่าอนุหภูมิ)	Hewlett Packard	HP 973A
Multimeter (สำหรับวัดความต่างศักย์)	Fluke	189
Multimeter (สำหรับวัดกระแส)	Agilent	3458A

ในงานวิจัยนี้ ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{M}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  (M N = Mn Co Ni) โดยใช้วิธีการเตรียมผงตัวอย่าง 3 วิธีเปรียบเทียบกัน ได้แก่

1. วิธี Solid state reaction
2. วิธีตกตะกอนร่วม
3. วิธี Citrate gel

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองทั้ง 3 วิธี แสดงในตารางที่ 3.2 3.3 และ 3.4 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลองด้วยวิธี Solid state reaction

ประเภทสาร	ชื่อการค้า	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
สารตั้งต้น	Lanthanum (III) oxide	$\text{La}_2\text{O}_3$	99.99%	Alfa AESAR
	Strontium carbonate	$\text{SrCO}_3$	99.9%	Aldrich
	Nickel (II) oxide	$\text{NiO}$	99%	J.T. Baker
	Manganese (III) oxide	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	99%	Aldrich
	Cobalt oxide	$\text{Co}_3\text{O}_4$	99%	Aldrich
ตัวกลาง สำหรับ บดผสม	เอทานอล	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99.8%	Liquor Distillery Organization

ตารางที่ 3.3 สารเคมีที่ใช้ในการทดลองด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

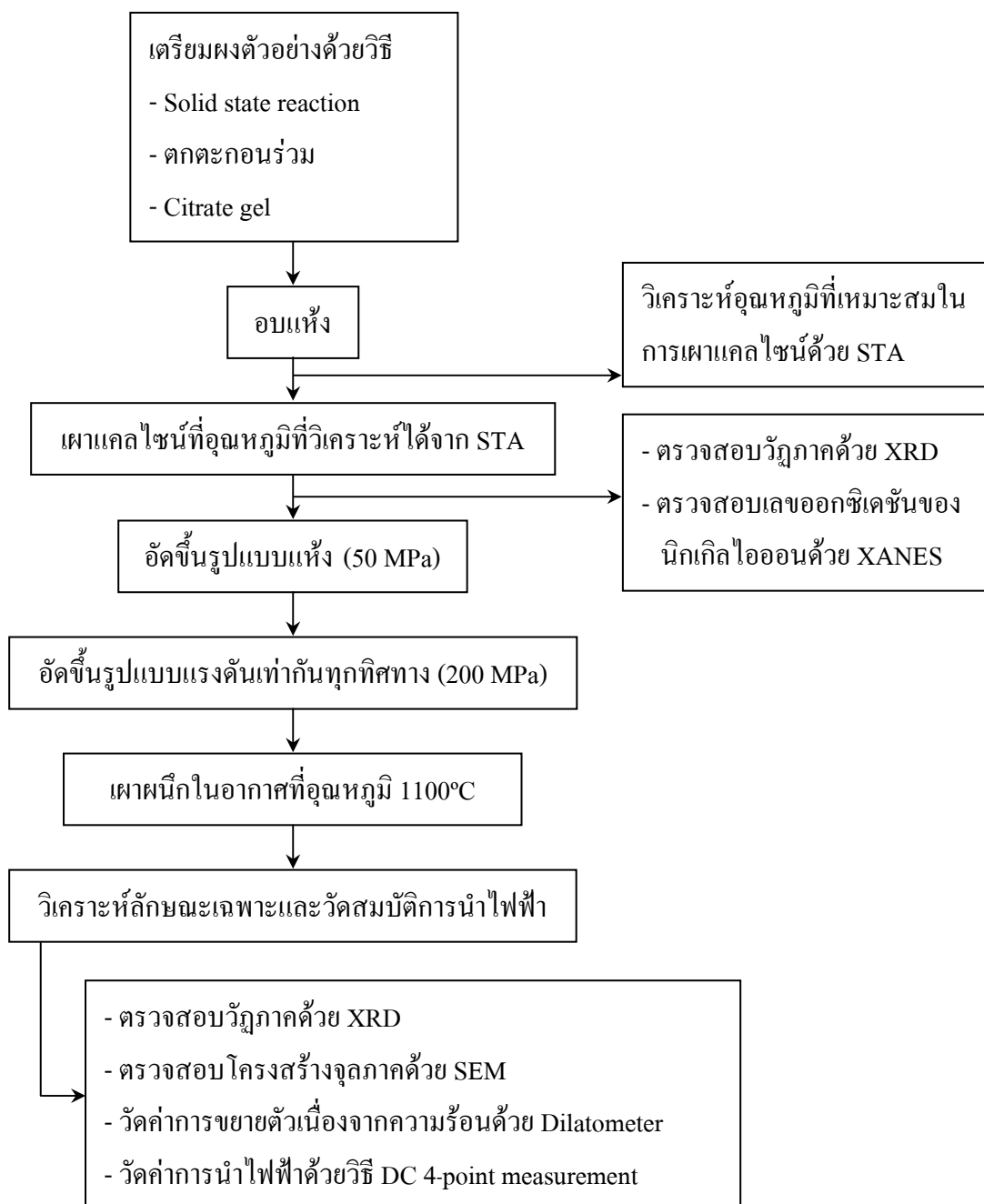
ประเภทสาร	ชื่อการค้า	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
สารตั้งต้น	Lanthanum (III) nitrate hexahydrate	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.99%	Kanto
	Nickel (II) nitrate hexahydrate	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	AnalaR
	Strontium (II) nitrate	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99.5%	Kanto
	Manganese (II) nitrate 4-hydrate	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	97%	Panreac
	Cobalt (II) nitrate hexahydrate	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	Univar
สารที่ช่วยให้ตกตะกอน	Ammonium carbonate	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	-	Riedel-de Haën
	Ammonium hydrogen carbonate	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	-	Carlo Erba
	Potassium carbonate anhydrate	$\text{K}_2\text{CO}_3$	100%	J.T. Baker
	Sodium carbonate anhydrous	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	100%	J.T. Baker
ตัวทำละลาย	Deionized water	$\text{H}_2\text{O}$		

ตารางที่ 3.4 สารเคมีที่ใช้ในการทดลองด้วยวิธี Citrate gel

ประเภทสาร	ชื่อการค้า	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
สารตั้งต้น (Oxidant)	Lanthanum (III) nitrate hexahydrate	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.99%	Kanto
	Nickel (II) nitrate hexahydrate	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	AnalaR
	Strontium (II) nitrate	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99.5%	Kanto
	Manganese (II) nitrate 4-hydrate	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	97%	Panreac
	Cobalt (II) nitrate hexahydrate	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	Univar
สารเชื้อเพลิง (Fuel)	Citric acid	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99.7%	AnalaR
ตัวทำละลาย	Deionized water	$\text{H}_2\text{O}$		

### 3.2 วิธีการทดลอง

ขั้นตอนและวิธีการทดลอง แสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนและวิธีการทดลอง

จากรูปสามารถแบ่งเป็นขั้นตอนและวิธีการทดลองโดยละเอียด ซึ่งจะยกตัวอย่างเฉพาะการเตรียม  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  โดยการเตรียมตัวอย่างสูตรอื่น ๆ ด้วยวิธีเดียวกันจะใช้ขั้นตอนเช่นเดียวกันดังนี้

### 3.2.1 การเตรียมผงตัวอย่าง

#### 3.2.1.1 การเตรียมผงตัวอย่างด้วยวิธี Solid state reaction

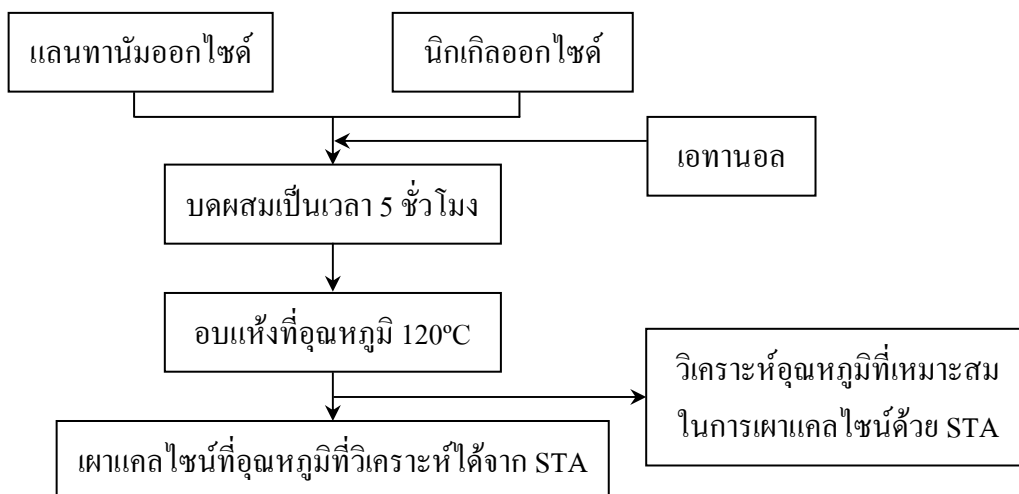
ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Solid state reaction แสดงในรูปที่ 3.2 ในงานวิจัยนี้จะใช้ชื่อของผงอนุภาคที่เตรียมด้วยวิธี Solid state reaction เป็น “สูตรเคมี-SS” เช่น  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS โดยอธิบายขั้นตอนการเตรียมได้ดังนี้

1. ชั่งแลนทานัมออกไซด์ กับนิกเกิลออกไซด์ ตามน้ำหนักที่กำหนด
2. นำสารในข้อ 1. มาบดผสมกันเป็นเวลา 5 ชั่วโมงในขวดบดที่ทำ

จากวัสดุโพลีเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (High Density Polyethylene, HDPE) โดยใช้ลูกบดที่ทำจากอะลูมินา และใช้เอทานอลเป็นตัวกลาง

3. นำสารผสมในข้อ 2. ไปอบที่อุณหภูมิ  $120^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 คืน เพื่อระเหยเอทานอลออก

4. นำผงแห้งไปบดด้วยโกร่ง และนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่วิเคราะห์ได้จาก STA



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Solid state reaction



### 3.2.1.2 การเตรียมผงตัวอย่างด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม แสดงในรูปที่ 3.3 ในงานวิจัยนี้จะใช้ชื่อของผงอนุภาคที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม เป็น “สูตรเคมี-สารที่ช่วยให้ตกตะกอน” เช่น  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$  โดยอธิบายขั้นตอนการเตรียมได้ดังนี้

1. ชั่งน้ำหนัก และละลายแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต และ นิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ในน้ำ Deionized water ให้มีความเข้มข้นรวมของไอออนบวกเท่ากับ 0.1 โมลาร์

2. ชั่งน้ำหนักและละลายสารที่ช่วยให้ตกตะกอนในน้ำ Deionized water ให้มีความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ โดยทดลองสารที่ช่วยให้ตกตะกอนมีทั้งหมด 4 ชนิด ได้แก่ แอมโมเนียมคาร์บอเนต  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต  $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$  โพแทสเซียมคาร์บอเนต  $(\text{K}_2\text{CO}_3)$  และ โซเดียมคาร์บอเนต  $(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  เปรียบเทียบกัน

3. หยดสารละลายของสารที่ช่วยให้ตกตะกอนลงในสารละลายไนเตรต ด้วยความเร็วในการหยด 5-6 มิลลิลิตร/นาที่ พร้อมกับการกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง จนกระทั่งสารผสมมีค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) เท่ากับ 9 จึงหยุดการหยดสารที่ช่วยให้ตกตะกอน

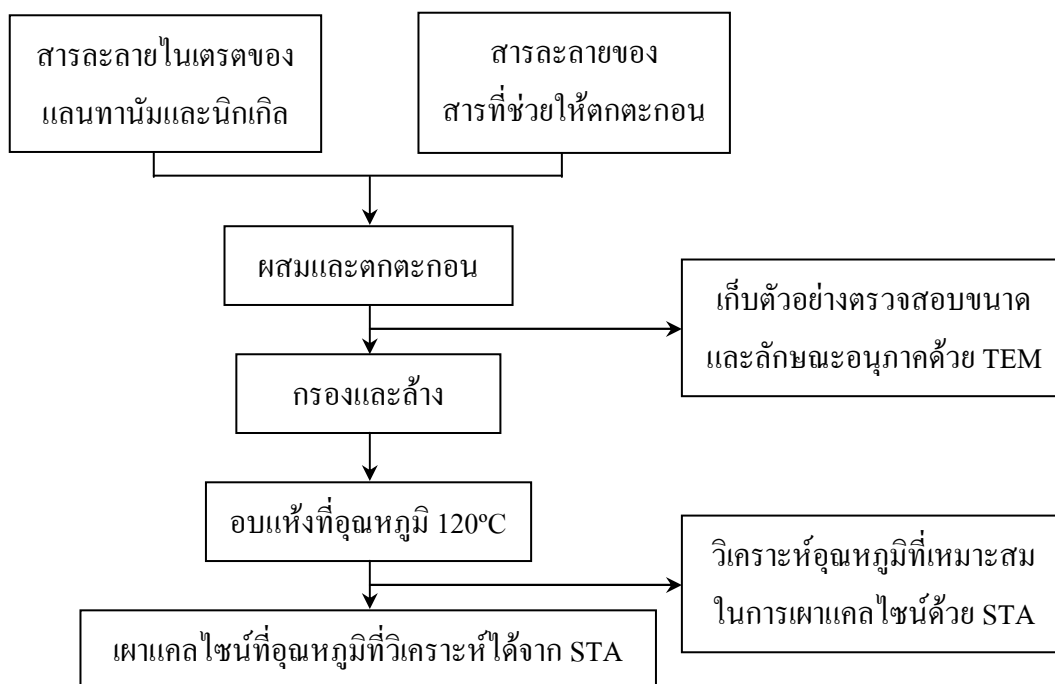
4. กวนทิ้งไว้ (Aging) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

5. ดูดตัวอย่างตะกอนหลัง Aging ไปตรวจสอบขนาดและลักษณะอนุภาคด้วย TEM

6. นำมากรอง และล้างด้วยน้ำ Deionized water 5 ครั้ง และล้างครั้งสุดท้ายด้วยเอทานอล

7. นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ  $120^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 คืน

8. นำผงแห้งไปบดด้วยโกร่ง และนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่วิเคราะห์ได้จาก STA



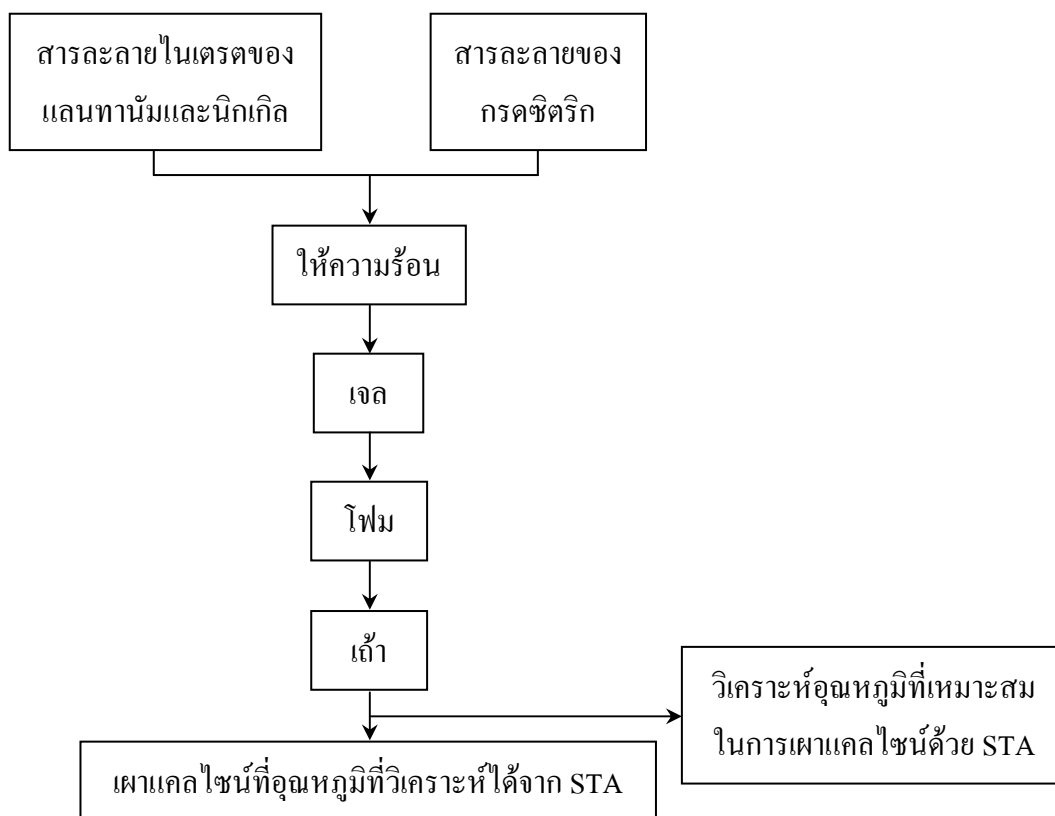
รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

### 3.2.1.3 การเตรียมผงตัวอย่างด้วยวิธี Citrate gel

ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Citrate gel แสดงในรูปที่ 3.4 ในงานวิจัยนี้จะใช้ชื่อของผงอนุภาคที่เตรียมด้วยวิธี Citrate gel เป็น “สูตรเคมี-CG” เช่น  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG โดยอธิบายขั้นตอนการเตรียมได้ดังนี้

1. ชั่งน้ำหนัก และละลายแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต และนิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ในน้ำ Deionized water
2. ชั่งน้ำหนักกรดซิตริก โดยทดลองเปรียบเทียบเมื่อกรดซิตริกมีน้ำหนักโมลเป็น 1 1.5 2 และ 3 เท่า ของน้ำหนักโมลรวมของไอออนบวกในสารไนเตรต และละลายกรด ซิตริก ในน้ำ Deionized water
3. เติมสารละลายกรดซิตริกลงในสารละลายไนเตรตในข้อ 1. พร้อมกับการกวนผสมด้วยแท่งกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 5 นาที
4. นำแท่งกวนแม่เหล็กออก และให้ความร้อนกับสารละลายบนแผ่นความร้อน (Hot plate) เพื่อระเหยตัวทำละลายออก ซึ่งจะทำให้สารละลายกลายเป็นเจล (Gel)
5. ให้ความร้อนต่อไปจนกระทั่งเจลเริ่มแห้งและพองฟูเป็นโฟม (Foam) และจะเกิดการเผาไหม้ด้วยตนเอง (Self combustion หรือ Auto ignition) กลายเป็นเถ้า (Ash)

6. นำผงเถ้าไปบดด้วยโกร่ง และนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่วิเคราะห์ได้จาก STA



รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Citrate gel

### 3.2.2 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของผงตัวอย่าง

#### 3.2.2.1 การหาขนาดและรูปร่างของอนุภาค

ศึกษาขนาด และรูปร่างของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ ด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) โดยใช้วิธีการทดสอบ ดังนี้

1. ใช้หลอดหยด (Dropper) หยดตะกอน โดยเก็บตะกอนจากสองช่วง คือ (1) ทันทีที่ตะกอนเริ่มเกิดหลังการหยดสารที่ช่วยให้ตกตะกอน และ (2) หลังจาก Aging เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. หยดตะกอนลงบนแผ่น Grid ทองแดงที่เคลือบด้วยคาร์บอน
3. อบให้แห้งแล้วนำไปตรวจวิเคราะห์

### 3.2.2.2 การตรวจสอบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ผงตัวอย่าง

ตรวจวิเคราะห์อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้หลังจากอบแห้งแล้ว ด้วยเครื่อง Simultaneous Thermal Analyzer (STA) โดยใช้วิธีการทดสอบ ดังนี้

1. ใส่ผงตัวอย่างและสารมาตรฐาน คือ อะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) ลงในถ้วยใส่ผงตัวอย่าง (Crucible) ที่ทำจากอะลูมินา
2. นำไปตรวจวิเคราะห์โดยเลือกวิเคราะห์ในรูปแบบ DTA/TGA โดยทดสอบในช่วงอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ  $1200^{\circ}C$  ในอากาศไหล ใช้อัตราการไหลของอากาศ 100 มิลลิลิตร/นาที และอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ  $10^{\circ}C/นาที$

### 3.2.2.3 การตรวจสอบวัฏภาคของผงอนุภาค

ตรวจวิเคราะห์วัฏภาคของผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้หลังเผาแคลไซน์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer, XRD) ใช้  $Cu K\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดรังสี โดยมีวิธีการทดสอบ ดังนี้

1. ใส่ผงตัวอย่างลงในกรอบใส่ผงตัวอย่าง (Sample holder)
2. ใช้แผ่นกระจกกดผงตัวอย่างที่อยู่ในกรอบใส่ผงตัวอย่างให้เรียบและอัดแน่น
3. นำไปตรวจวิเคราะห์ในช่วง  $2\theta = 20^{\circ}-60^{\circ}$  Step size =  $0.02^{\circ}$  Time per step = 0.5 วินาที สักย์ไฟฟ้า = 40 kV กระแสไฟฟ้า = 40 mA

### 3.2.2.4 การตรวจสอบเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออน

ตรวจสอบเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนด้วยเทคนิค XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) ที่สถานีทดลอง Beamline 8 (BL-8) ของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอนแห่งชาติ (องค์การมหาชน) โดยใช้วิธีการทดสอบ ดังนี้

1. ติดเทป Kapton ลงบนแผ่นเฟรมพลาสติก
2. ใส่ผงตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์แล้วลงในช่องของแผ่นเฟรมบนเทปด้านที่เป็นกาว และใช้ด้านแบนของช้อนตักสารเกลี่ยผงตัวอย่างให้ติดบนเทปเป็นชั้นบาง ๆ อย่างสม่ำเสมอ
3. ใช้เทป Kapton ปิดทับตัวอย่างให้ผนึกอยู่ในช่องของแผ่นเฟรม
4. นำไปตรวจวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบทะลุผ่าน (Transmission mode) ที่ชั้น K (K-edge absorption) ของนิกเกิลไอออน โดยใช้ Ge(220) Double-crystal เป็นผลึกคัดเลือกพลังงาน ใช้ Ni-foil เป็นตัววัดเพื่อสอบเทียบพลังงาน และใช้ NiO เป็นสาร

มาตรฐานสำหรับอ้างอิงพลังงานของ  $\text{Ni}^{2+}$  ทำการวัดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วงพลังงาน 8310-8420 eV Step size = 0.25 eV Time per step = 1 วินาที

### 3.2.3 การขึ้นรูป

#### 3.2.3.1 การขึ้นรูปโดยการอัดแห้ง (Dry press)

นำผงอนุภาคที่ผ่านการเผาแคลไซน์มาชั่งด้วยเครื่องชั่ง แล้วบรรจุในแม่แบบ (Die) Stainless steel แล้วทำการอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic press) โดยใช้แม่แบบชนิดอัดขึ้นงานเป็นแผ่นกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร สำหรับชิ้นงานที่จะนำไปตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค และใช้แม่แบบชนิดอัดขึ้นงานเป็นแท่งสี่เหลี่ยมขนาดกว้าง 6.5 มิลลิเมตร ยาว 30 มิลลิเมตร สำหรับชิ้นงานที่จะนำไปวัดค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนและวัดค่าการนำไฟฟ้า โดยใช้แรงดันในการอัด 50 MPa และเวลาอัดแห้ง 10 วินาที

#### 3.2.3.2 การขึ้นรูปแบบแรงดันเท่ากันทุกทิศทาง (Cold Isostatic Press, CIP)

นำชิ้นงานที่ได้จากการขึ้นรูปโดยการอัดแห้ง มาอัดขึ้นรูปด้วยเครื่อง CIP เพื่อเพิ่มความหนาแน่นและความแข็งแรงให้กับชิ้นงาน โดยเตรียมตัวอย่างสำหรับการอัด ดังนี้

1. นำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปโดยการอัดแห้งในข้อ 3.2.3.1 มาห่อหุ้มด้วยถุงยางอนามัย เพื่อป้องกันไม่ให้ชิ้นงานถูกปนเปื้อนจากของเหลวที่อยู่ภายในภาชนะความดันของเครื่อง CIP
2. ใช้เครื่องปั๊ม (Vacuum pump) ดูดอากาศออก ให้ภายในถุงยางอนามัยเป็นสุญญากาศ เพื่อป้องกันการแตกของถุงยางอนามัยขณะได้รับแรงอัด
3. นำตัวอย่างในข้อ 2. ไปอัดขึ้นรูปด้วยเครื่อง CIP โดยใช้แรงดันในการอัด 200 MPa และเวลาอัดแห้ง 5 นาที

#### 3.2.4 การเผาผนึก (Sintering)

นำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยการอัดแบบแรงดันเท่ากันทุกทิศทาง มาเผาผนึกเพื่อให้ชิ้นงานเกิดความหนาแน่นสูงสุด โดยเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 1100-1250°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 4°C/นาที และเวลาเผาแห้ง 3 ชั่วโมง

#### 3.2.5 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน

ศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึก ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) โดยใช้ขั้นตอนในการทดสอบ ดังนี้

1. เตรียมตัวอย่างจากชิ้นงานชนิดเม็ดกลมแบน โดยการหักชิ้นงานตามขวาง

2. นำตัวอย่างจากข้อ 1. มาติดลงบนแท่นติดตัวอย่าง (Stub) ด้วยเทปคาร์บอนหรือกาวเงิน (Silver paste) โดยไม่ต้องนำไปฉาบทอง (Gold sputtering) จากนั้นจึงนำตัวอย่างไปตรวจวิเคราะห์ โดยใช้ความต่างศักย์ 20 kV กำลังขยาย 5000-10000 เท่า

### 3.2.6 การตรวจสอบค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อน

วัดสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของตัวอย่างหลังเผาผนึกด้วยเครื่อง Dilatometer โดยใช้ขั้นตอนในการทดสอบ ดังนี้

1. เตรียมตัวอย่างชนิดแท่งสี่เหลี่ยม โดยการขัดด้วยกระดาษทราย ให้ระนาบด้านตรงข้ามแต่ละคู่ขนานกัน
2. นำไปวัดค่าการขยายตัวในอากาศ ในช่วงอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 1000°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3°C/นาที

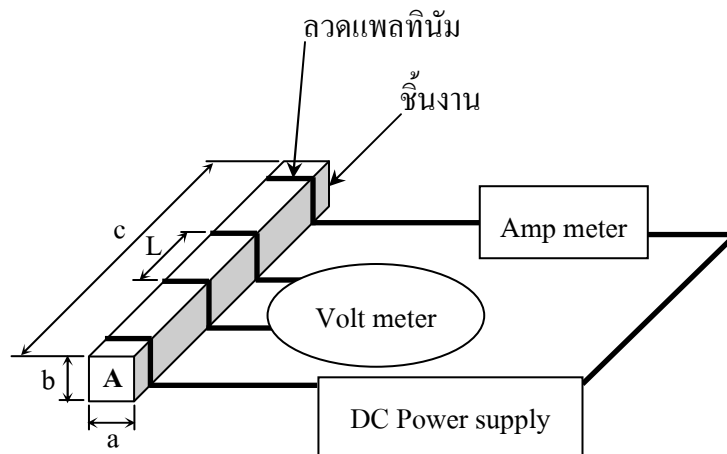
### 3.2.7 การวัดค่าการนำไฟฟ้า

ศึกษาการนำไฟฟ้าของตัวอย่างหลังเผาผนึก ด้วยวิธี DC 4-point measurement โดยใช้ขั้นตอนในการทดสอบ ดังนี้

1. ใช้ชิ้นงานแบบแท่งสี่เหลี่ยม โดยไม่ต้องใช้ทองทาเพื่อเป็นขั้วไฟฟ้า
2. วัดขนาดหน้าตัดของชิ้นงาน (พื้นที่  $A = a \times b$  ในรูปที่ 3.5)
3. นำชิ้นงานมาพันติดกับปลายลวดแพลทินัมที่อยู่บนฐานวางตัวอย่าง (Sample holder) โดยพันลวดแพลทินัมเป็น 4 ตำแหน่ง และวัดระยะระหว่างลวดคู่ใน (ระยะ  $L$  ในรูปที่ 3.5)
4. ใส่ฐานวางตัวอย่างพร้อมตัวอย่างเข้าไปในเตาท่อ (Tube furnace) โดยให้ปลายลวดแพลทินัมอีกด้านยื่นออกมานอกปลายท่อของเตา เพื่อใช้ในการต่อวงจร
5. ต่อปลายลวดแพลทินัมอีกด้านหนึ่งเข้ากับเครื่องจ่ายพลังงานกระแสตรง (DC Power supply) และมัลติมิเตอร์ (Multimeter) เป็นวงจรตามรูปที่ 3.5
6. เปิดเครื่อง DC Power supply เพื่อจ่ายพลังงานกระแสตรงให้กับชิ้นงาน โดยใช้ค่าแรงดัน 1.5 V
7. ให้ความร้อนกับชิ้นงานในเตา ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 4°C/นาที วัดค่าความต่างศักย์ (Voltage, V) และค่ากระแสไฟฟ้า (Current, I) จากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 800°C ทุก ๆ 5°C
8. และนำค่า  $A$   $L$   $V$  และ  $I$  มาคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้า ตามสมการที่ (3.1)

$$\sigma = (I \times L) / (V \times A) \quad (3.1)$$

- เมื่อ  $\sigma$  คือ ค่าการนำไฟฟ้า (Conductivity) มีหน่วยเป็น Siemens/Centimeter ( $S \cdot cm^{-1}$ )  
 $I$  คือ กระแสไฟฟ้า (Current) มีหน่วยเป็น Ampere (A)  
 $L$  คือ ระยะห่างระหว่างขั้วที่ใช้วัดความต่างศักย์ (ระยะระหว่างลวดแพลทินัมคู่ใน) มีหน่วยเป็น เซนติเมตร (cm)  
 $V$  คือ ความต่างศักย์ (Voltage) มีหน่วยเป็น Volt (V)  
 $A$  คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงาน (Area) มีหน่วยเป็น ตารางเซนติเมตร ( $cm^2$ )



รูปที่ 3.5 การต่อวงจรเพื่อวัดค่าการนำไฟฟ้าแบบ DC 4-point measurement

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

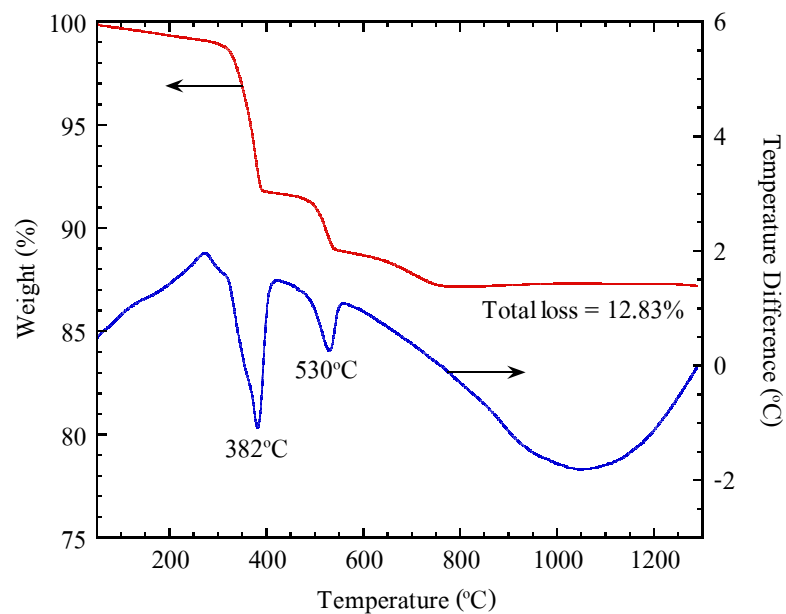
#### 4.1 การศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

##### 4.1.1 กรณีที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction

ในการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction จะศึกษาเฉพาะปัจจัยเกี่ยวกับอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์เท่านั้น ส่วนปัจจัยอื่น ๆ เช่น เวลาที่ใช้ในการบดผสม และบรรยากาศในการเผาแคลไซน์ เป็นปัจจัยที่กำหนดให้เหมือนกันสำหรับทุกตัวอย่าง

##### 4.1.1.1 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และน้ำหนักที่หายไประหว่างเผาของผงอนุภาคของสารตั้งต้น ได้แก่ แลนทานัมออกไซด์ และ นิกเกิลออกไซด์ หลังบดผสมเพื่อสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Solid state reaction หรือใช้ชื่อย่อเป็น  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS แสดงตามรูปที่ 4.1 พบว่าเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิประมาณ  $380^\circ\text{C}$  และ  $530^\circ\text{C}$  และที่อุณหภูมิสูงกว่า  $800^\circ\text{C}$  น้ำหนักของสารไม่มีการเปลี่ยนแปลง น้ำหนักที่หายไปทั้งหมดหลังเผาถึง  $1300^\circ\text{C}$  อยู่ที่ 12.8%

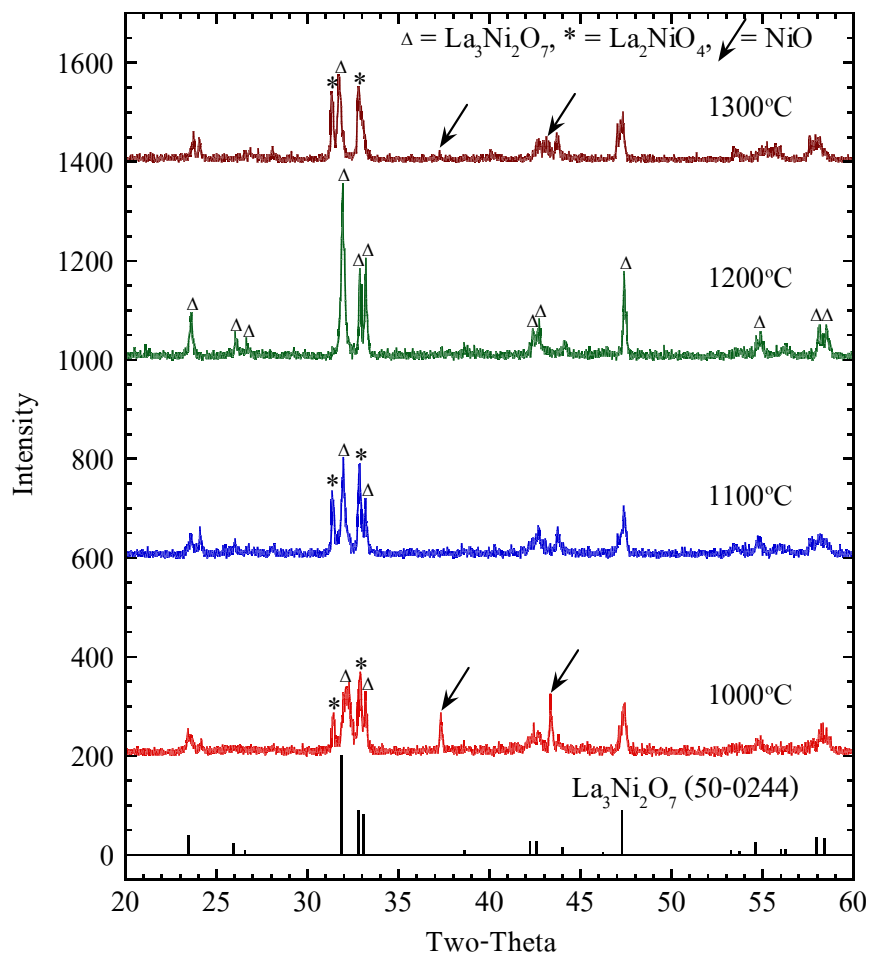


รูปที่ 4.1 แสดงผล DTA/TG ของสารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังบดผสม



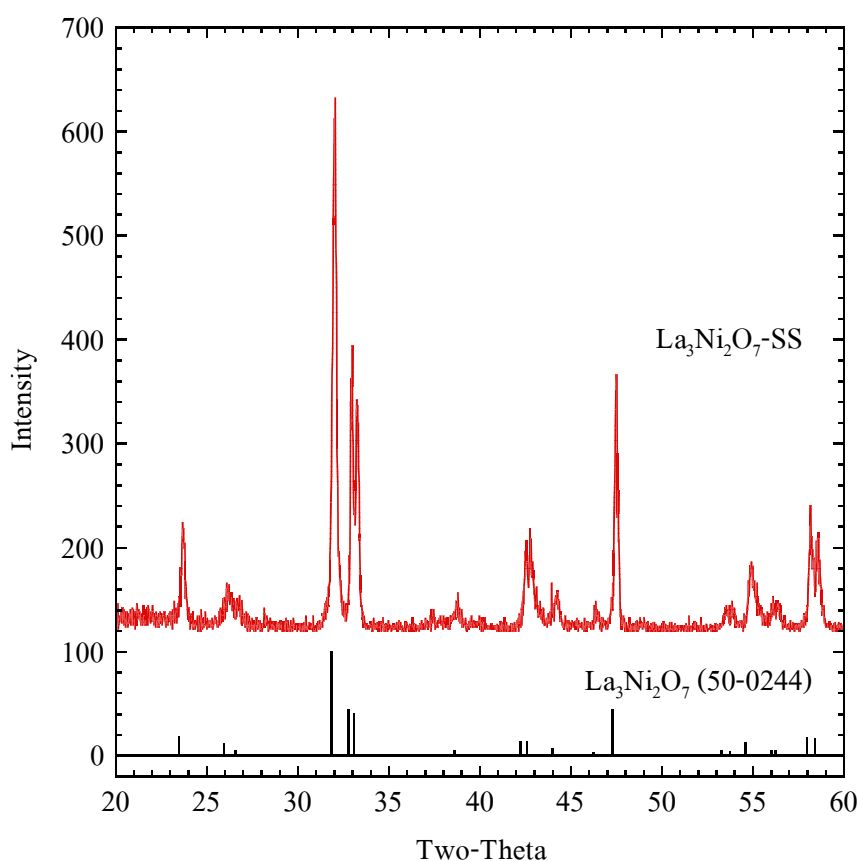
#### 4.1.1.2 วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์

รูปที่ 4.2 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของสารที่ได้จากการผสม แลนทานัมออกไซด์ กับนิกเกิลออกไซด์ หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แม้จาก DTA/TG จะไม่พบปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่า 800°C แต่เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1000°C ยังคงพบเฟสของ  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (เฟส RP ที่มี  $n = 1$ ) ดังแสดงด้วยเครื่องหมายดอกจันในรูปที่ 4.2 และ NiO (แสดงด้วยลูกศร) ปนอยู่กับเฟสของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  ดังแสดงด้วยเครื่องหมายสามเหลี่ยม ซึ่งมีพีคตรงกับ Pattern ของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  JCPDS No. 50-0244 (ในภาคผนวก ก.) เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1100°C ปริมาณของเฟส NiO ลดลง เปลี่ยนเป็นเฟส  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  และ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  มากขึ้น และปรากฏเป็นเฟสของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  อย่างชัดเจนเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1200°C แต่เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1300°C สารบางส่วน จะเกิดการแตกตัวเป็น  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  และ NiO ปนอยู่กับเฟสของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$



รูปที่ 4.2 แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากผล XRD ในรูปที่ 4.2 อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับเผาแคลไซน์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS คือ  $1200^\circ\text{C}$  สำหรับเวลาในการเผาเช่นนั้นขึ้นอยู่กับปริมาณสาร หากมีปริมาณมากต้องเพิ่มเวลาเผาแซ่ให้นานขึ้น และต้องนำมาบดและเผาซ้ำ ซึ่งอาจมากกว่า 1 ครั้ง เพื่อให้ได้สารเฟสเดียว รูปที่ 4.3 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS ที่ได้หลังจากการเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลารวม 15 ชั่วโมง ซึ่งได้เฟสเดียวที่มีพีคตรงกับพีคของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  (JCPDS No. 50-0244)



รูปที่ 4.3 แสดงผล XRD ของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังเผาแคลไซน์ซ้ำ ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลารวม 15 ชั่วโมง

#### 4.1.2 กรณีที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

##### 4.1.2.1 ลักษณะของการตกตะกอน

สำหรับการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ในขั้นต้นได้เตรียมสารละลายของสารไนเตรตให้มีความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และสารที่ช่วยยให้ตกตะกอนทุกชนิดให้มีความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ และใช้วิธีตกตะกอนโดยการหยดสารที่ช่วยให้ตกตะกอนลงในสารไนเตรต

และการควบคุมสภาวะของการตกตะกอนให้ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) สุดท้ายของสารผสมมีค่าประมาณ 9 ตามงานวิจัยของ Singh and Lal, 2002 ที่เตรียมสารประกอบเพอโรฟสไกต์ของ  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$  ( $B = \text{Cu Fe Ni Cr Mn}$ ) ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม และใช้สารตั้งต้นเป็นสารละลายไนเตรต กับสารที่ช่วยให้ตกตะกอนเป็นสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต คล้ายกับสารที่ใช้ในงานวิจัยนี้

ลักษณะ และค่า pH ของสารละลายแต่ละชนิดที่ใช้ในการสังเคราะห์สาร  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม แสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ลักษณะ และค่า pH ของสารละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

ประเภทสาร	ชื่อสาร	สูตรเคมี	ความเข้มข้น (โมลาร์)	สี	pH
สารตั้งต้น	แลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.1	ไม่มีสี	~ 5.2
	นิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.1	เขียว	~ 6.1
สารที่ช่วยให้ตกตะกอน	แอมโมเนียมคาร์บอเนต	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0.2	ไม่มีสี	~ 8.4
	แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	0.2	ไม่มีสี	~ 7.9
	โพแทสเซียมคาร์บอเนต	$\text{K}_2\text{CO}_3$	0.2	ไม่มีสี	~ 11.6
	โซเดียมคาร์บอเนต	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.2	ไม่มีสี	~ 11.3

เพื่อทดสอบสภาวะที่สามารถทำให้สารเกิดการตกตะกอน จึงเลือกสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต ซึ่งมีค่า pH สูงกว่าสารตัวอื่น ๆ เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน โดยทำการทดลองตกตะกอนที่อุณหภูมิห้อง ค่า pH ที่เริ่มตกตะกอน และลักษณะของการตกตะกอนที่สังเกตได้ แสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ลักษณะของการตกตะกอนที่สังเกตได้ และ pH ที่เริ่มตกตะกอนที่อุณหภูมิห้อง  
เมื่อใช้สารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์  
เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน เพื่อเตรียม  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$

ชื่อสารละลาย	pH เริ่มต้น	pH ที่เริ่ม เกิดตะกอน	สีของตะกอน
แลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต	~ 5.2	เกิดตะกอน ทันที	ขาว
นิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต	~ 6.1	~ 7.0	เขียว
แลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต + นิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต	~ 5.6	เกิดตะกอน ทันที	เริ่มเกิดตะกอนสีขาวทันที และ เปลี่ยนเป็นสีเขียวเมื่อ pH เพิ่มขึ้น

จากตารางที่ 4.2 พบว่า สารละลายแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต เกิดการตกตะกอนทันทีที่หยดสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนตลงไป ส่วนสารละลายนิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต จะไม่ตกตะกอนทันที แต่จะเริ่มตกตะกอนเมื่อหยดสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนตลงไปจนสารผสมมีค่า pH ประมาณ 7 ดังนั้นการที่จะทำให้ทั้งแลนทานัม และนิกเกิล เกิดการตกตะกอนได้ต้องทำให้สารผสมมี pH สูงกว่า 7 ซึ่งจากการค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้อง พบว่า Singh and Lal, 2002; Manthiram et al., 1999; Nedilko et al., 2004 ใช้ pH สุดท้ายของสารผสมเท่ากับ 8.6 13 และ 10 ตามลำดับ ดังนั้นในขั้นต้นจึงเลือกใช้ pH = 9 ใกล้เคียงกับงานของ Singh and Lal, 2002 ซึ่งใช้สารตั้งต้น และสารที่ช่วยให้ตกตะกอนคล้ายกับสารที่ใช้ในงานวิจัยนี้ และจากตารางที่ 4.1 สารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนต และแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต มี pH ต่ำกว่า 9 จึงลองเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายทั้งสองชนิดเป็น 1.0 โมลาร์ แต่ไม่ทำให้ pH เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามในการทดลองขั้นต่อไปจะใช้ความเข้มข้นของสารละลายสองชนิดนี้เป็น 1.0 โมลาร์

ปริมาณของสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนต แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต โพแทสเซียมคาร์บอเนต และโซเดียมคาร์บอเนต ที่ใช้เพื่อตกตะกอนสารละลายไนเตรตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาณ 100 มิลลิลิตร จนสารผสมมี pH = 9 (หรือจนกระทั่ง pH ไม่เปลี่ยนแปลงสำหรับกรณีที่ใช้สารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนต และแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตเป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน) สีของเหลวหลังกรอง สีของตะกอนที่ได้หลังจากการกรอง และสีของตะกอนหลังจากอบ สำหรับสารที่ช่วยให้ตกตะกอนแต่ละชนิด แสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ลักษณะของการตกตะกอนจากการสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm 6}$  โดยใช้สารที่ช่วย  
ให้ตกตะกอนต่างชนิดกัน

สารที่ช่วยให้ตกตะกอน	แอมโมเนียม คาร์บอเนต	แอมโมเนียม ไฮโดรเจน คาร์บอเนต	โพแทสเซียม คาร์บอเนต	โซเดียม คาร์บอเนต
ความเข้มข้น (โมลาร์)	1.0	1.0	0.2	0.2
ปริมาณสารตกตะกอนที่ใช้ (มิลลิลิตร) / สารละลายในเตรต 100 มิลลิลิตร	140	150	75	75
pH หลังผสม	8.3	7.7	9.0	9.0
สีของเหลวหลังกรอง	ใส สีเขียว	ใส สีเขียว	ใส ไม่มีสี	ใส ไม่มีสี
สีของตะกอนหลังกรอง	เขียวอ่อน	เขียวอ่อน	เขียวอ่อน	เขียวอ่อน
สีของตะกอนหลังอบ	เขียวอ่อน เกือบขาว	เขียวอ่อน เกือบขาว	เขียวอ่อน	เขียวอ่อน

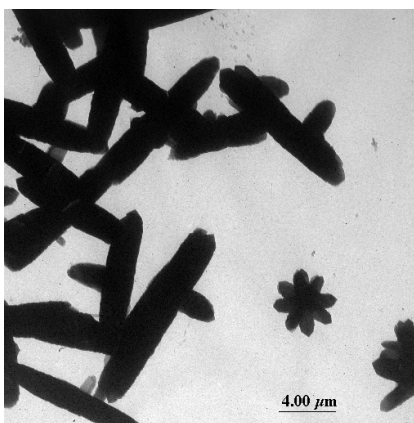
จากตารางที่ 4.3 พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นและปริมาณของสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนต และแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตเป็น 1.0 โมลาร์ ไม่สามารถทำให้เกิดการตกตะกอนได้สมบูรณ์ สังเกตได้จากของเหลวหลังกรองมีสีเขียว ซึ่งเป็นสีของนิกเกิล และตะกอนที่ได้มีสีอ่อนกว่าตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนด้วยโพแทสเซียมคาร์บอเนต และโซเดียมคาร์บอเนต แสดงว่านิกเกิลตกตะกอนไม่หมด และเหลือปะปนอยู่ในของเหลวหลังกรอง ส่วนการใช้สารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต และโซเดียมคาร์บอเนตเป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน ช่วยให้ตกตะกอนได้สมบูรณ์ ตรวจสอบได้จากของเหลวหลังกรองใส ไม่มีสี และไม่มีการตกตะกอนเพิ่มขึ้นอีกเมื่อเติมสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต หรือโซเดียมคาร์บอเนต เพิ่มลงไปของเหลวหลังกรอง

สังเกตได้ว่าการใช้สารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนต และแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต ซึ่งมีค่า pH ประมาณ 8 เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน ทำให้ pH ของสารผสมมีค่าต่ำกว่า 9 และนิกเกิลตกตะกอนได้ไม่สมบูรณ์ ซึ่งอาจเนื่องมาจากสารผสมมี pH แตกต่างกับ pH ที่เกิดตะกอนน้อยเกินไป ส่วนสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต และโซเดียมคาร์บอเนต ซึ่งมี pH ประมาณ 11.5 ทำให้สารผสมมีค่า pH สูงถึง 9 ได้ และทำให้นิกเกิลตกตะกอนได้สมบูรณ์ ดังนั้นในการสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm 6}$  จึงเลือกใช้สารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต และโซเดียมคาร์บอเนต เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน และควบคุมให้ pH สุดท้ายของสารผสมมีค่าประมาณ 9

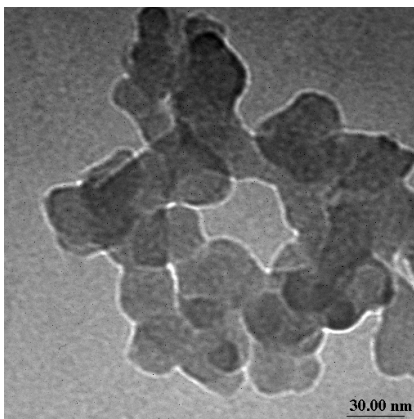
#### 4.1.2.2 รูปร่างและขนาดของอนุภาค

รูปร่างและขนาดของอนุภาคที่ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) จากการสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนตเป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน แสดงในรูปที่ 4.4-4.8

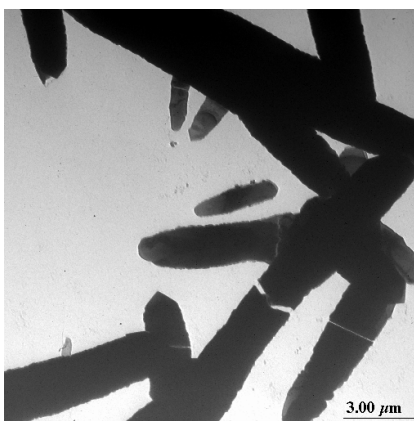
จากรูปที่ 4.4 จะเห็นได้ว่าตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต ลงในสารละลายแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต มีรูปร่างเรียวยาว มีขนาดตั้งแต่  $1 \times 4$  ไมโครเมตร ไปจนถึง  $2 \times 12$  ไมโครเมตร ตะกอนบางส่วนเกิดแยกเป็นอนุภาคเดี่ยว บางส่วนเกิดรวมกันเป็นกลุ่ม ส่วนตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต ลงในสารละลาย นิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ในรูปที่ 4.5 มีลักษณะเป็นเม็ดกลม ขนาดประมาณ 30 นาโนเมตร



รูปที่ 4.4 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 600 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต ลงในสารละลายแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต



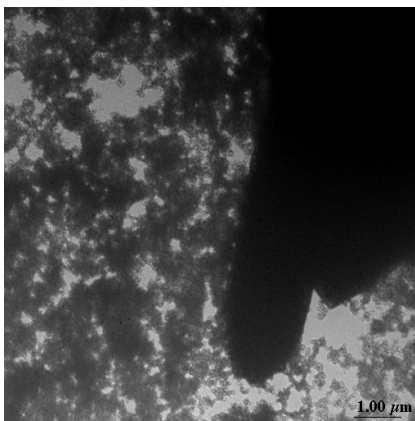
รูปที่ 4.5 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 80000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของตะกอน  
ที่ได้จากการหยดสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต ลงในสารละลาย  
นิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต



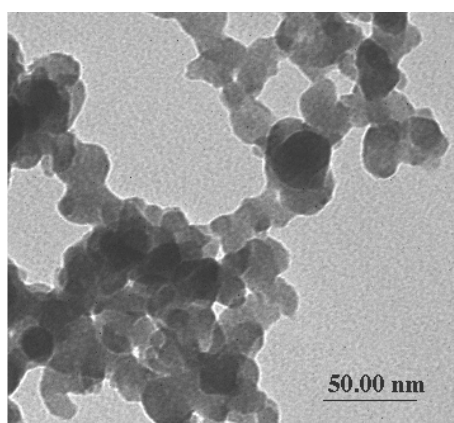
รูปที่ 4.6 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 1000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของตะกอน  
ที่ได้จากการหยดสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต ลงในสารละลายผสม  
ระหว่างแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต กับนิกเกิลไนเตรต  
เฮกซะไฮเดรต โดยเก็บตะกอนที่ pH 6

ตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนตลงใน  
สารละลายผสมระหว่าง แลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต กับนิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต  
โดยเก็บตะกอนในช่วงเริ่มต้นของการตกตะกอน คือ ที่ pH = 6 พบแต่เฉพาะตะกอนซึ่งมีลักษณะ  
เรียวยาว ซึ่งเป็นลักษณะตะกอนของแลนทานัม ตามรูปที่ 4.6

ตะกอนที่เก็บจากสารผสมหลัง Aging คือ ที่ pH = 9 พบทั้งตะกอนแบบเรียวยาว และกลุ่มของตะกอนขนาดเล็กอยู่ปนกัน ตามรูปที่ 4.7 และเมื่อใช้กำลังขยายสูงขึ้นเพื่อตรวจสอบกลุ่มตะกอนขนาดเล็ก ตามรูปที่ 4.8 พบว่าเป็นตะกอนแบบกลมที่มีลักษณะและขนาดเช่นเดียวกันกับตะกอนของนิกเกิลในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.7 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 2000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต ลงในสารละลายผสมระหว่างแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต กับนิกเกิลไนเตรด เฮกซะไฮเดรต โดยเก็บตะกอนที่ pH 9



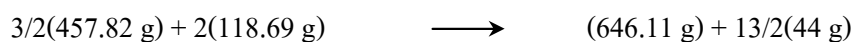
รูปที่ 4.8 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของตะกอนที่ขยายจากบริเวณกลุ่มตะกอนขนาดเล็กในรูปที่ 4.7



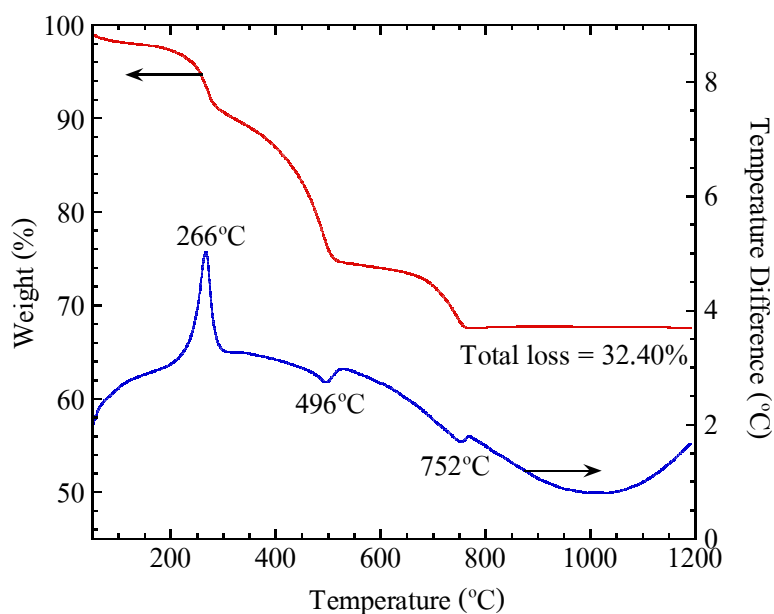
ผลการตรวจอนุภาคจาก TEM สอดคล้องกับผลทดลองตามตารางที่ 4.2 ซึ่งแลนทานัม กับนิกเกิล เกิดการตกตะกอนแยกกัน โดยแลนทานัมตกตะกอนทันที และนิกเกิลตกตะกอนที่ pH ~ 7 ดังนั้น ที่ pH = 6 จึงพบแต่เฉพาะตะกอนของแลนทานัมเท่านั้น ไม่พบตะกอนของนิกเกิล และที่ pH = 9 พบตะกอนของสารทั้งสองชนิดอยู่ปนกัน ซึ่งการตกตะกอนแยกกันของสารไม่เป็นที่ต้องการ แต่ต้องการให้สารทั้งสองชนิดเกิดการทำปฏิกิริยา และตกตะกอนร่วมกันเป็นสารเดียว เพื่อให้สารมีความเป็นเนื้อเดียวกัน และทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นเฟสของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  ได้ที่อุณหภูมิต่ำ แนวทางในการแก้ปัญหาการตกตะกอนแยกกันอาจทำได้โดยปรับเปลี่ยนวิธีการตกตะกอน จากการหยดสารที่ช่วยให้ตกตะกอนลงในสารในเตรต เป็นการหยดสารในเตรตลงในสารที่ช่วยให้ตกตะกอน เพื่อให้ทันทีที่หยดสารทั้งสองชนิดมาผสมกันแล้วสารผสมจะมี pH ที่สูงกว่า 7 อยู่ตลอดเวลา

#### 4.1.2.3 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และน้ำหนักที่หายไประหว่างเผาของตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต ลงในสารละลายผสม ระหว่างแลนทานัมในเตรต เฮกซะไฮเดรต กับนิกเกิลในเตรต เฮกซะไฮเดรต เพื่อสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  หรือใช้ชื่อย่อเป็น  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$  แสดงตามรูปที่ 4.9 พบว่าปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 270°C 500°C และ 750°C และที่อุณหภูมิสูงกว่า 750°C น้ำหนักของสารไม่มีการเปลี่ยนแปลง น้ำหนักที่หายไปทั้งหมดหลังเผาถึง 1200°C อยู่ที่ 32.4% และสันนิษฐานว่าตะกอนที่ได้เป็นแลนทานัมคาร์บอเนต ( $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ ) และนิกเกิลคาร์บอเนต ( $\text{NiCO}_3$ ) เมื่อคำนวณน้ำหนักของคาร์บอนไดออกไซด์ที่หายไประหว่างเผา ตามสมการที่ 4.1 คำนวณได้ 30.95% ใกล้เคียงกับน้ำหนักที่หายไประหว่างเผาที่ได้จากการทดสอบ TGA คือ 32.40% ความแตกต่างกัน 1.45% อาจเป็นผลมาจากความชื้นของตัวอย่าง สำหรับผล DTA/TG ของตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนด้วย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  พบว่าเกิดพีคที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$



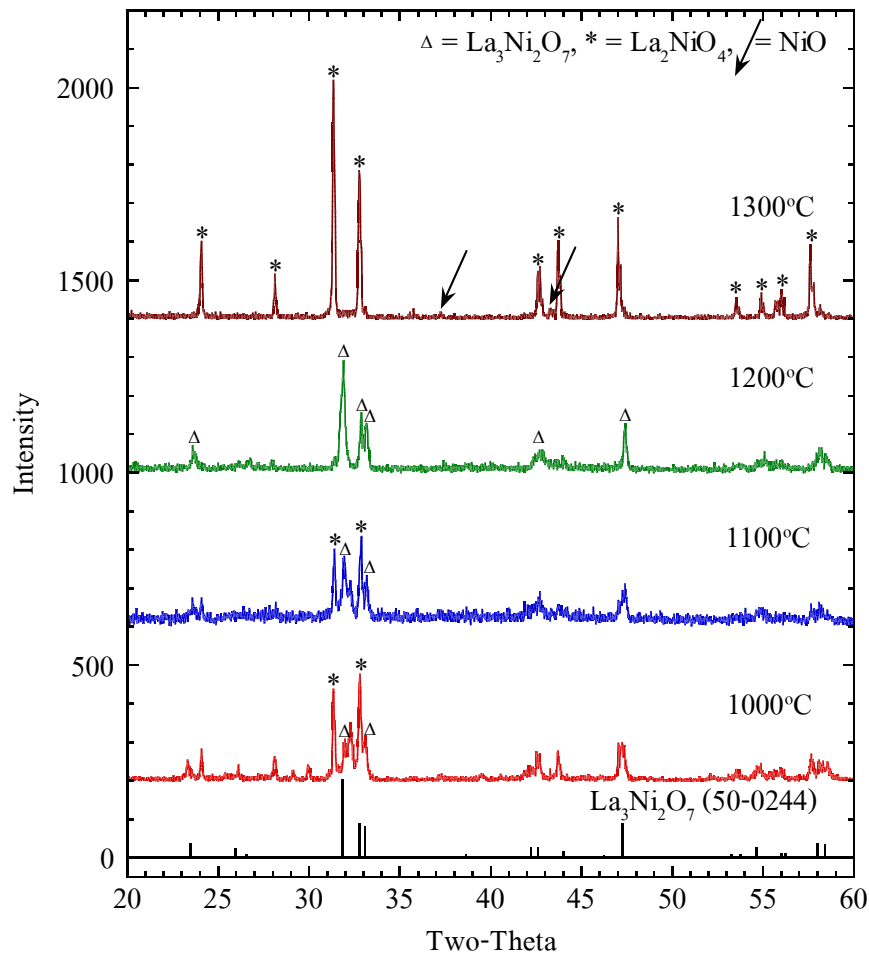
ปริมาณ  $\text{CO}_2$  ที่หายไป เท่ากับ  $[13/2(44 \text{ g})] \times 100 / \{[3/2(457.82 \text{ g})] + [2(118.69 \text{ g})]\} = 30.95\%$



รูปที่ 4.9 แสดงผล DTA/TG ของตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนตลงในสารละลายผสม ระหว่างแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต กับนิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต เพื่อสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$

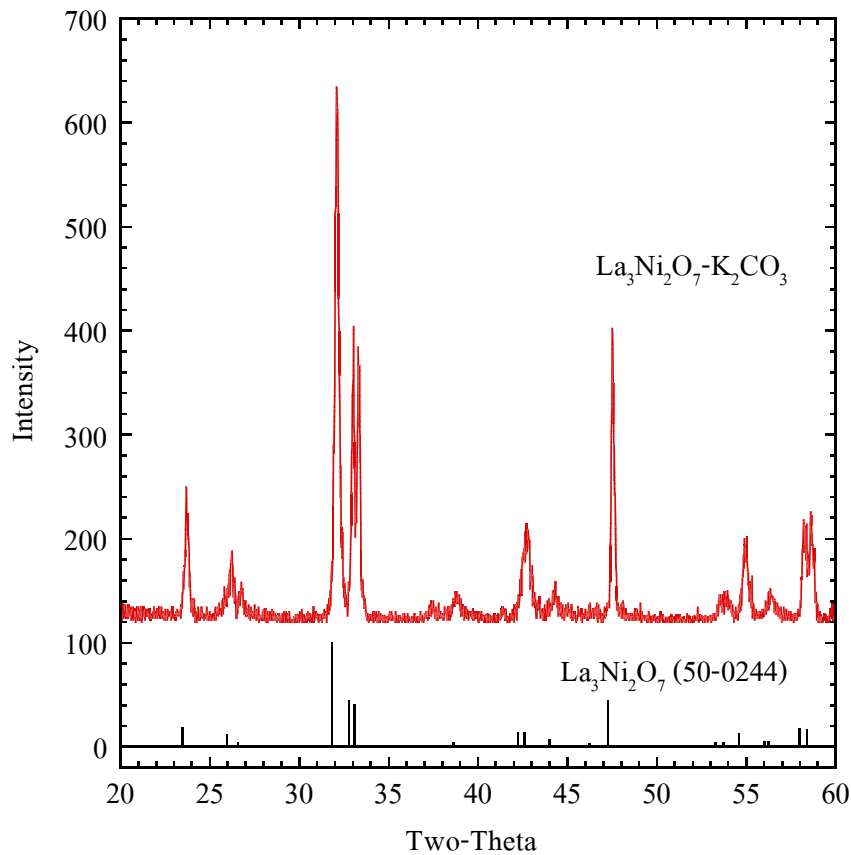
#### 4.1.2.4 วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์

รูปที่ 4.10 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของตะกอนที่ได้จากการสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$  หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1000°C สารที่ได้ประกอบด้วยเฟสของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  ดังแสดงด้วยเครื่องหมายสามเหลี่ยม ปนอยู่กับ  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ดังแสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน โดยปริมาณของ  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ลดลงและเปลี่ยนเป็น  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  เพิ่มมากขึ้นเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น และเกิดเป็นเฟส  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  ซึ่งมีพีคตรงกันกับ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  (JCPDS No. 50-0244) อย่างชัดเจนเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1200°C และเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1300°C สารจะเกิดการแตกตัวเป็น  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  และ  $\text{NiO}$  (แสดงด้วยลูกศร) โดยสังเกตได้จากพีคสูงสุดจะขยับไปทางซ้ายเล็กน้อย คือ จาก  $2\theta \sim 31.9^\circ$  ไปที่  $2\theta \sim 31.4^\circ$  และพีคสูงรองลงมาจากเดิมที่เป็น 2 พีคคู่กันที่  $2\theta \sim 32.8^\circ$  และ  $33.1^\circ$  เปลี่ยนไปเป็นพีคเดี่ยวที่  $2\theta \sim 32.8^\circ$



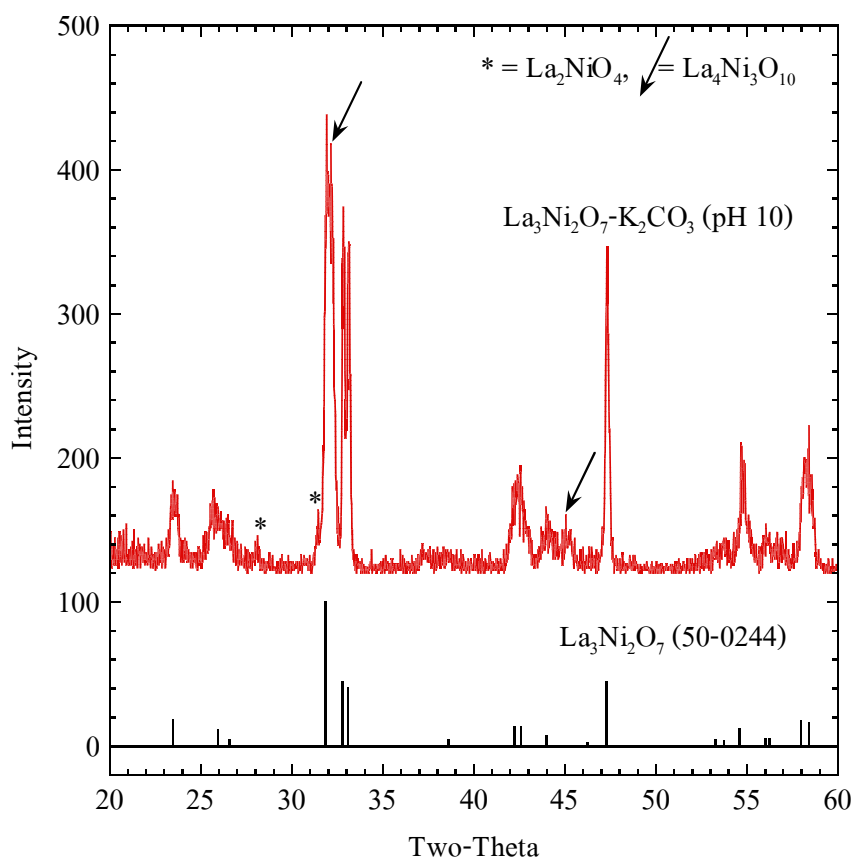
รูปที่ 4.10 แสดงผล XRD ของของตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนตลงในสารละลายผสม ระหว่างแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต กับนิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากผล XRD ในรูปที่ 4.10 อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับเผาแคลไซน์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$  คือ 1200°C จากที่คาดว่า การเตรียมอนุภาคด้วยวิธีตกตะกอนร่วมจะช่วยลดอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ลงได้ แต่เนื่องจากตะกอนเกิดแยกกัน ไม่เกิดการทำปฏิกิริยากันเป็นตะกอนชนิดเดียว จึงเหมือนกับนำ สารตั้งต้น 2 ชนิด คือ แลนทานัมคาร์บอเนต กับนิกเกิลคาร์บอเนต มาผสมกัน จึงต้องใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สูงเท่ากับการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction และต้องนำมาบดและเผาซ้ำเพื่อให้ได้สารเฟสเดียว โดยเวลาในการเผาซ้ำ และจำนวนครั้งที่ต้องเผาซ้ำขึ้นอยู่กับปริมาณสาร



รูปที่ 4.11 แสดงผล XRD ของสาร  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$  หลังเผาแคลไซน์ซ้ำ ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 15 ชั่วโมง

การตกตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ให้ผลเช่นเดียวกับการตกตะกอนด้วยสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต รูปที่ 4.11 แสดงผลศึกษาวิฤภาคด้วย XRD ของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$  หลังการเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 15 ชั่วโมง ซึ่งได้เฟสเดียวที่มีพีคตรงกับพีคของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  (JCPDS No. 50-0244) นอกจากนี้ยังได้ทดลองเพิ่ม pH ของสารหลังผสมเป็น  $\text{pH} = 10$  โดยเพิ่มปริมาณของสารที่ช่วยให้ตกตะกอนที่เดิมลงในสารละลายไนเตรด และทดลองปรับเปลี่ยนวิธีการตกตะกอนเป็นการหยดสารไนเตรดลงในสารที่ช่วยให้ตกตะกอน แต่ผลการตรวจสอบวิฤภาคของสารที่ได้จากการปรับเปลี่ยนวิธีการตกตะกอนทั้งสองวิธีนี้มักพบเฟสของ  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  และ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  เจือปน ดังแสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน และลูกศร ในรูปที่ 4.12 ดังนั้นจึงเลือกใช้  $\text{pH} = 9$  สำหรับสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$



รูปที่ 4.12 แสดงผล XRD ของสาร  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$  ซึ่งเตรียมที่ pH = 10  
หลังเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

### 4.1.3 กรณีที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel

#### 4.1.3.1 อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะของสาร

จากการค้นคว้างานวิจัยที่สังเคราะห์สารด้วยวิธี Gel combustion จากสารตั้งต้นที่เป็นไนเตรต และกรดซัลฟิวริก พบว่ามีการใช้กรดซัลฟิวริก ต่อสารไนเตรต ในปริมาณต่าง ๆ กัน เช่น งานวิจัยของ Sudheendra et al. (2003); Jin et al. (2000); Bell, Millar, and Drennan (2000); Świerczek et al. (2006); Jennings, Skinner, and Helgason (2003) ใช้อัตราส่วน 1 โมลของปริมาณโมลรวมของไอออนบวกในสารไนเตรตต่อปริมาณโมลของกรดซัลฟิวริกเป็น 1 : 1 1 : 1.2 1 : 1.4 1 : 1.5 และ 1 : 3 ตามลำดับ สำหรับงานวิจัยนี้ในขั้นต้นได้เลือกใช้ปริมาณกรดซัลฟิวริกระดับปานกลาง คือ 1 : 1.5 ลักษณะของสารและอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะของสารในแต่ละขั้นตอนที่สังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Citrate gel โดยใช้กรดซัลฟิวริกที่มีน้ำหนักโมลเป็น 1.5 เท่าของน้ำหนักโมลรวมของไอออนบวกในสารไนเตรตแสดงตามตารางที่ 4.4

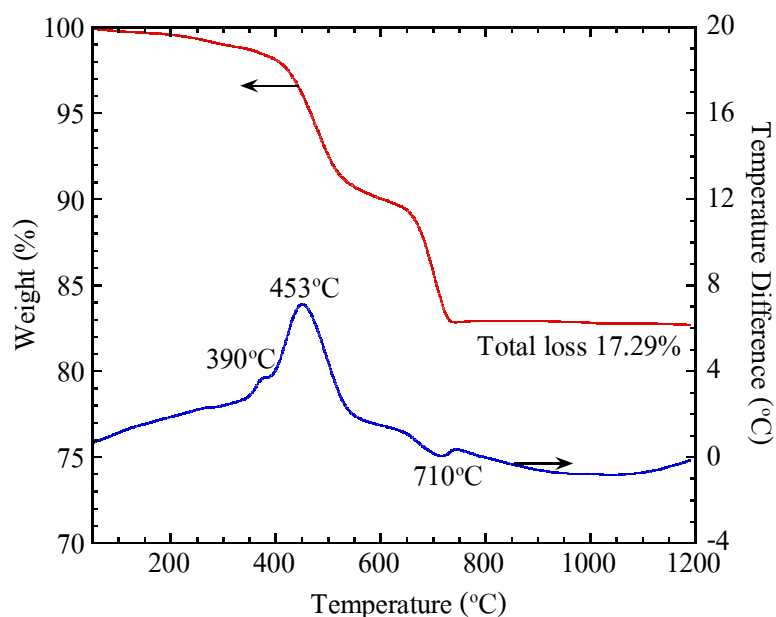
ตารางที่ 4.4 ลักษณะของสาร และอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงขณะสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG ด้วยวิธี Citrate gel โดยใช้กรดซิตริก 1.5 เท่า

สถานะของสาร	ลักษณะของสาร	pH	อุณหภูมิของ Hot plate	อุณหภูมิของสาร
สารละลายแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต + นิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต	สีเขียว ใส	1.9	อุณหภูมิห้อง	อุณหภูมิห้อง
สารละลายกรดซิตริก	ใส ไม่มีสี	1.1	อุณหภูมิห้อง	อุณหภูมิห้อง
สารละลายแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต + นิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต + กรดซิตริก	สีเขียว ใส	< 1	อุณหภูมิห้อง	อุณหภูมิห้อง
เริ่มเดือด	สีเขียว ใส	-	~ 120°C	~ 99°C
เริ่มเปลี่ยนเป็น Gel	สีเขียว ใส ข้นหนืด	-	~ 180°C	~ 120°C
เปลี่ยนเป็น Foam	สีน้ำตาล พองฟู กรอบ	-	~ 200°C	~ 140-160°C
เกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเอง	เถ้าสีเทาดำ	-	~ 200°C	~ 200-400°C

จากตารางที่ 4.4 จะเห็นว่าอุณหภูมิของสารขณะที่เกิดการเผาไหม้สูงขึ้นมากถึง 400°C ทั้งที่อุณหภูมิของ Hot plate ประมาณ 200°C ทั้งนี้เนื่องมาจากความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเผาไหม้ด้วยตัวเอง

#### 4.1.3.2 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และน้ำหนักที่หายไประหว่างเผาของผงเถ้าที่ได้จากการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้น คือ แลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต นิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต และกรดซิตริก ขณะสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Citrate gel หรือใช้ชื่อย่อเป็น  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG โดยใช้กรดซิตริกที่มีน้ำหนักโมลเป็น 1.5 เท่า ของน้ำหนักโมลรวมของไอออนบวกในสารไนเตรต แสดงตามรูปที่ 4.13 ซึ่งจากรูปไม่พบพีค DTA และน้ำหนักไม่เปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิสูงกว่า 710°C ดังนั้นการเผาแคลไซน์จะเผาที่อุณหภูมิ 800°C เป็นต้นไป น้ำหนักที่หายไปทั้งหมดหลังเผาถึง 1200°C อยู่ที่ 17.3%



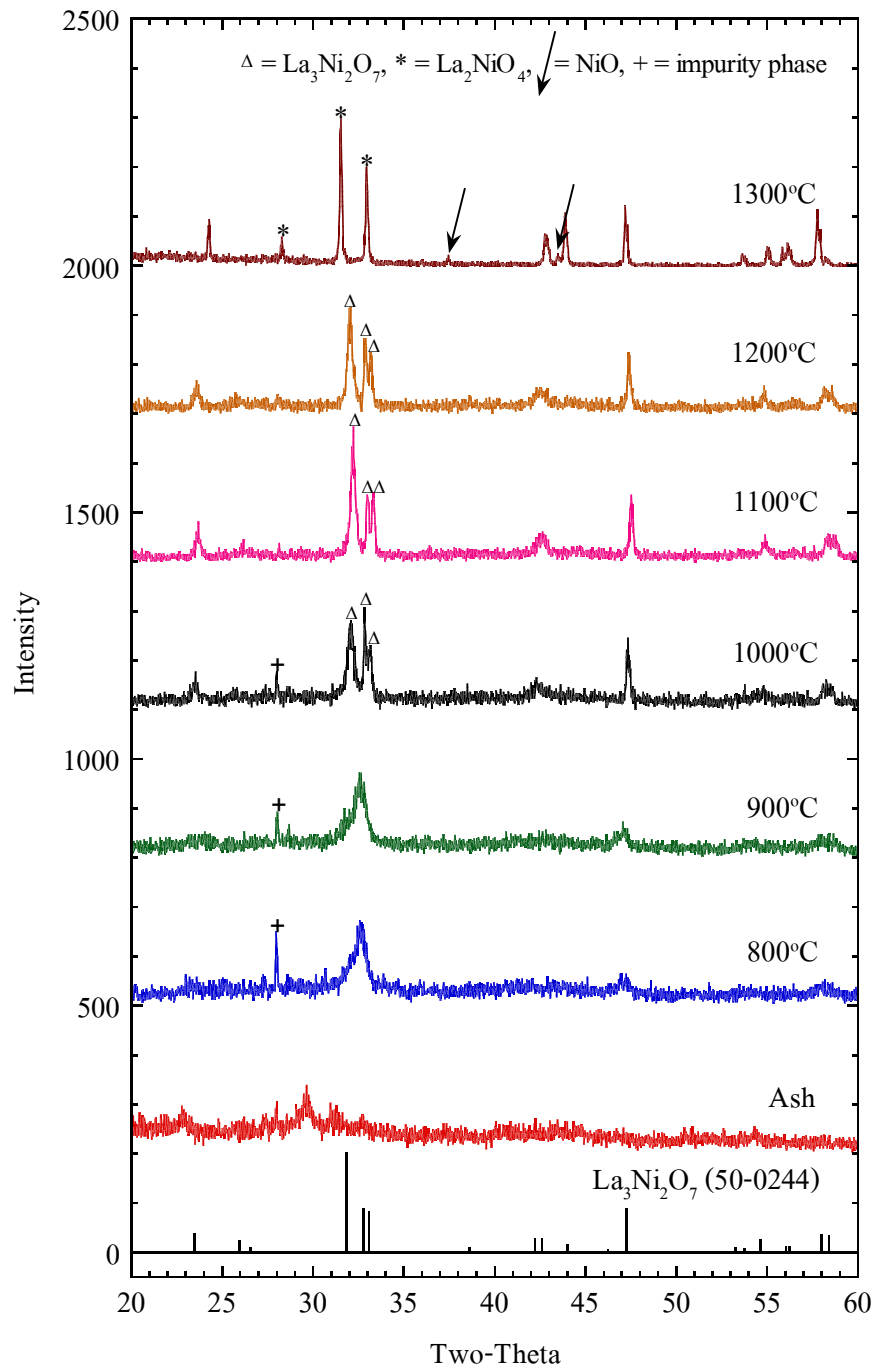
รูปที่ 4.13 แสดงผล DTA/TG ของเส้นใยหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้น  
ที่ใช้ในสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$

#### 4.1.3.3 วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์

##### 4.1.3.3.1 กรณีเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างกัน

รูปที่ 4.14 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของตัวอย่าง  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  ที่เตรียมโดยใช้กรดซัลฟิวริกที่มีน้ำหนักโมลเป็น 1.5 เท่า ของน้ำหนักโมลรวมของไอออนบวกในสารไนเตรต หลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเอง และหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 800-900°C ยังไม่แสดงว่าเป็นเฟสใดชัดเจน เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1000°C เริ่มเกิดเฟสที่มีพีคตรงกันกับ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  (JCPDS No. 50-0244) ดังแสดงด้วยเครื่องหมายสามเหลี่ยม แต่ยังคงมีเฟสอื่นเจือปน ดังแสดงด้วยเครื่องหมายบวก เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1100-1200°C จึงได้เฟสเดียวของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1300°C สารจะเกิดการแตกตัวเป็น  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  และ  $\text{NiO}$  ซึ่งแสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน และลูกศร ตามลำดับ

ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับเผาแคลไซน์สาร  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  คือ 1100-1200°C ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เพื่อหลีกเลี่ยงการแตกตัวของสารเมื่อเผาซ้ำหลายครั้ง เวลาในการเผาแช่ และจำนวนครั้งในการเผาซ้ำ ขึ้นอยู่กับปริมาณสาร เช่นเดียวกับการสังเคราะห์ด้วยสองวิธีข้างต้น

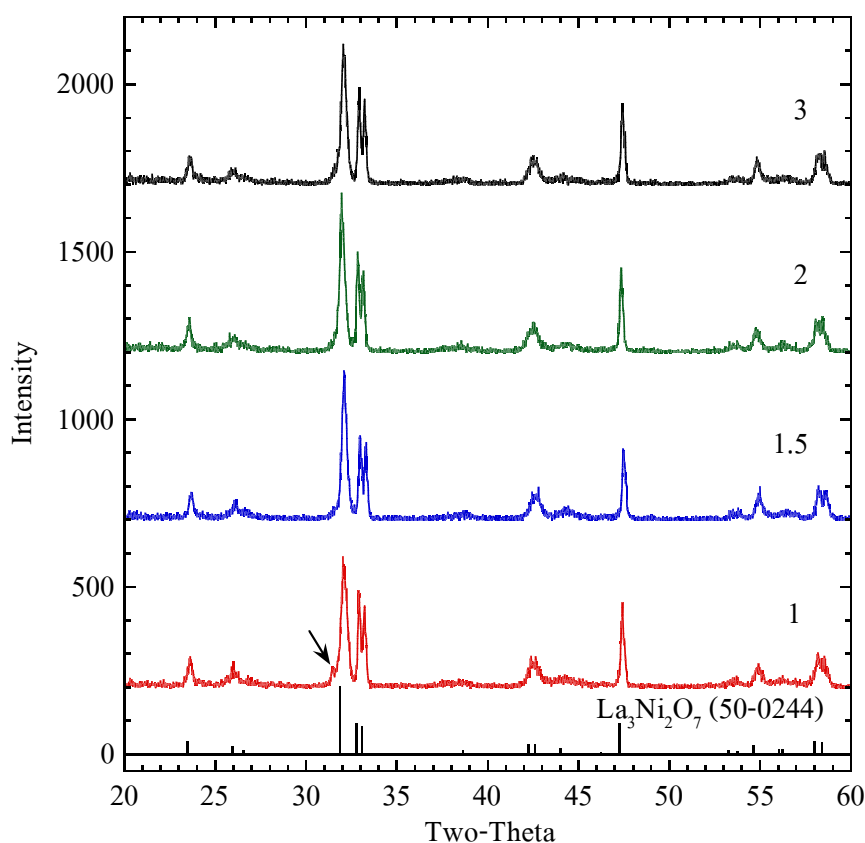


รูปที่ 4.14 แสดงผล XRD ของเก้าหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเอง และหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ของสารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG



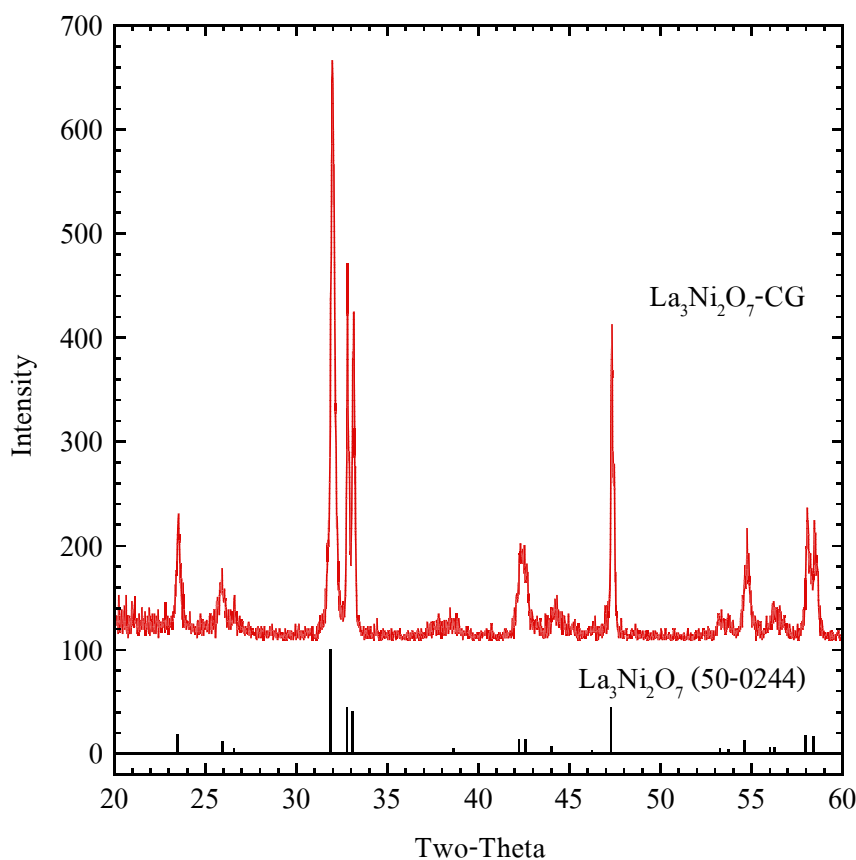
#### 4.1.3.3.2 กรณีใช้ปริมาณกรดซัลฟริกต่างกัน

รูปที่ 4.15 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของตัวอย่าง  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG ที่เตรียมโดยใช้กรดซัลฟริกที่มีน้ำหนักโมลแตกต่างกัน ได้แก่ 1 1.5 2 และ 3 เท่าของน้ำหนักโมลรวมของไอออนบวกในสารละลายในเตรต หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 6 ชั่วโมง



รูปที่ 4.15 แสดงผล XRD ของสาร  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG ที่เตรียมโดยใช้ปริมาณกรดซัลฟริกต่างกัน (ตัวเลขที่ระบุ เป็นจำนวนเท่าของน้ำหนักโมลของกรดซัลฟริก/น้ำหนักโมลรวมของไอออนบวกในสารละลายในเตรต)

จากรูปที่ 4.15 พบว่าเมื่อใช้กรดซัลฟริกในปริมาณ 1 เท่า ยังคงพบเฟสอื่นเจือปน ดังแสดงด้วยลูกศร และเมื่อใช้กรดซัลฟริกเป็น 1.5-3 เท่า พบว่าได้เฟสเดียวของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ปริมาณกรดซัลฟริกน้อยที่สุดที่ทำให้ได้เฟสเดียว คือ 1.5 เท่า ผล XRD ของสารที่เตรียมโดยใช้กรดซัลฟริก 1.5 เท่า หลังเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลารวม 6 ชั่วโมง ซึ่งได้เฟสเดียวที่มีพีคตรงกับ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  (JCPDS No. 50-0244) แสดงในรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 แสดงผล XRD ของสาร  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG ที่เตรียมโดยใช้กรดซิตริก 1.5 เท่า หลังเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

เมื่อเปรียบเทียบการสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Citrate gel กับวิธี Solid state reaction และวิธีตกตะกอนร่วม จะเห็นได้ว่าวิธี Citrate gel ใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ต่ำกว่า ใช้เวลาเผาสั้นน้อยกว่า และใช้จำนวนครั้งในการเผาซ้ำน้อยกว่า เนื่องจาก การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ได้สารที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน และมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction และวิธีตกตะกอนร่วม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้วิธี Citrate gel สำหรับการเตรียมสารประกอบในสูตรที่มีตัวโด๊ปของสารพื้นฐานที่เป็น  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

#### 4.2 การศึกษาผลของตัวโด๊ปต่อการเกิดเฟสในสารพื้นฐาน $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

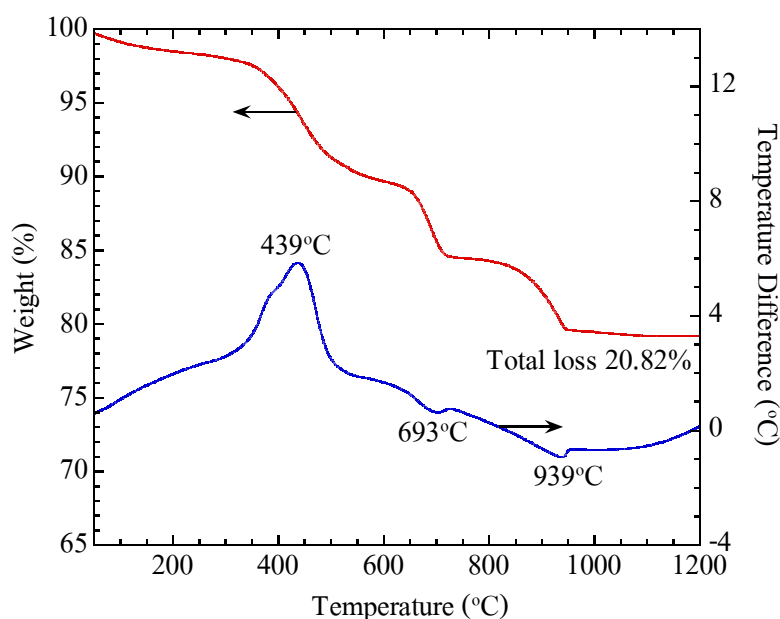
สังเคราะห์สารด้วยวิธี Citrate gel โดยคาดว่า การโด๊ป Sr เข้าไปในตำแหน่งของ La หรือการโด๊ป Mn และ Co ในตำแหน่งของ Ni จะช่วยทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น โดยในขั้นต้นได้ทำการศึกษาถึงผลของปริมาณการโด๊ป ต่อการเกิดเฟสของสาร

#### 4.2.1 กรณีได้ Sr ในตำแหน่งของ La

สังเคราะห์  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  เมื่อ  $x = 0.05$  0.1 0.2 0.3 0.5 และ 1

##### 4.2.1.1 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

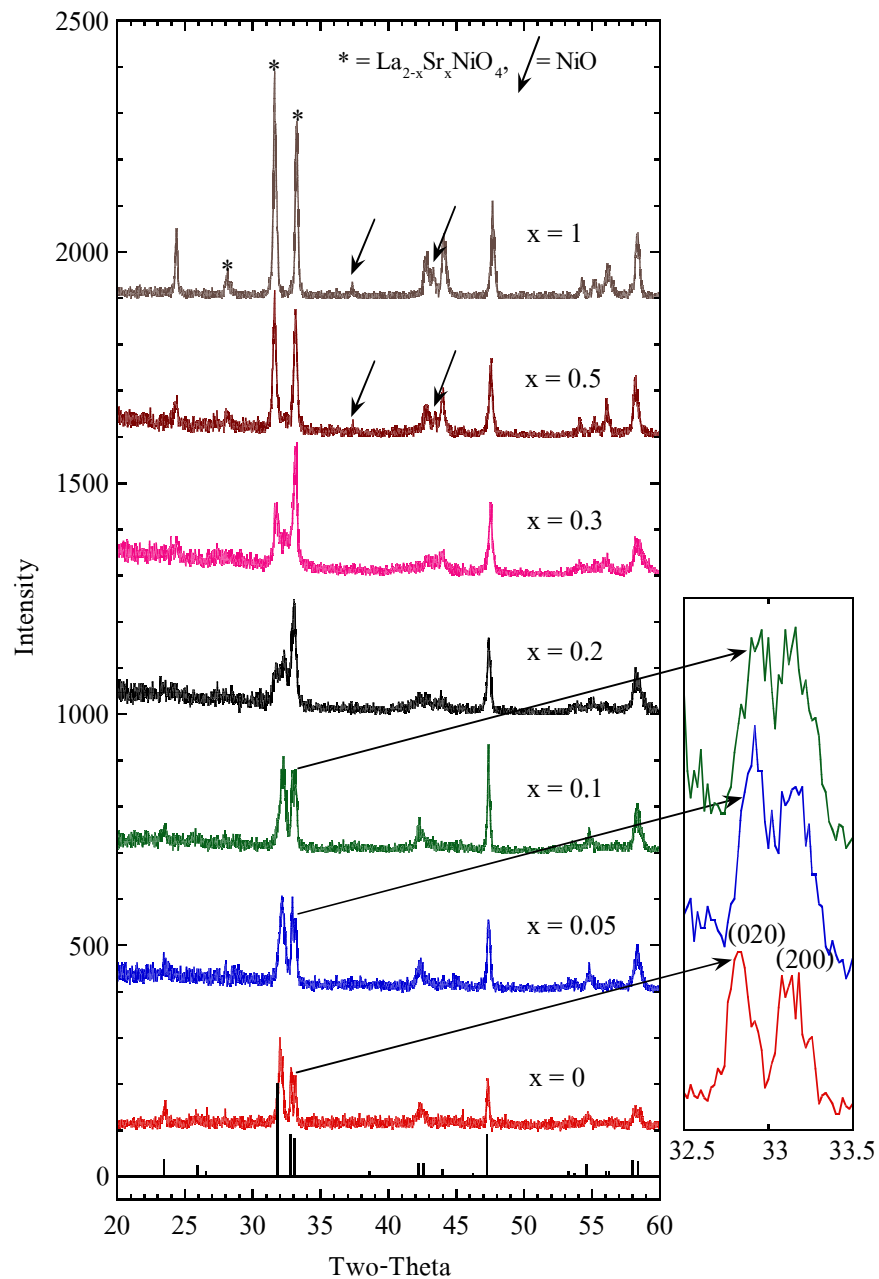
ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และน้ำหนักที่หายไประหว่างเผาของผงที่ได้จากการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้น คือ สารละลายแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต สตรอนเชียมไนเตรต และนิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ผสมกับสารละลายกรดซิตริก จากการสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrNi}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Citrate gel หรือใช้ชื่อย่อเป็น  $\text{La}_2\text{SrNi}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG ซึ่งเป็นตัวอย่างที่มีปริมาณการได้ Sr สูงที่สุดในกลุ่มตัวอย่างที่ศึกษา เพื่อใช้เป็นตัวแทนของกลุ่มตัวอย่างนี้ แสดงตามรูปที่ 4.17 ซึ่งจากรูปไม่พบพีค DTA และน้ำหนักไม่เปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิสูงกว่า  $940^\circ\text{C}$  ดังนั้นการเผาแคลไซน์จะเผาที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  เป็นต้นไป น้ำหนักที่หายไปทั้งหมดหลังเผาถึง  $1200^\circ\text{C}$  อยู่ที่ 20.82%



รูปที่ 4.17 แสดงผล DTA/TG ของเผาไหม้ที่เกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrNi}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG

#### 4.2.1.2 วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์

รูปที่ 4.18 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของผงเถ้าที่ได้จากการสังเคราะห์  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเมื่อได้ปด้วย Sr ในปริมาณ  $x = 0.05-0.1$  ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างผลึก (Phase transformation) จากแบบ Orthorhombic ไปจนเกือบเป็น Tetragonal โดยสังเกตได้จากพีคของระนาบ (020) ที่  $2\theta \sim 32.8^\circ$  กับพีคของระนาบ (200) ที่  $2\theta \sim 33.1^\circ$  ซึ่งจะแยกเป็น 2 พีคอย่างชัดเจนในสาร  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  แต่จะขยับเข้ามาใกล้กันมากขึ้นจนเกือบเป็นพีคเดียวกันในตัวอย่าง  $x = 0.05$  และ  $x = 0.1$  ซึ่ง Amow et al. (2006) ได้ศึกษาวัฏภาคของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.95}$  ที่อุณหภูมิต่าง ๆ และรายงานการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกในลักษณะเดียวกันนี้ที่อุณหภูมิประมาณ  $316^\circ\text{C}$  ดังนั้นการได้ป Sr ในปริมาณ  $x = 0.05-0.1$  ทำให้การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลง เมื่อได้ป Sr ในปริมาณ  $x = 0.2-0.3$  พบว่าสารเริ่มเกิดการเปลี่ยนเฟส และเกิดการแตกตัวเป็น  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  และ NiO ซึ่งแสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน และลูกศร ตามลำดับ แม้ว่าจะทดลองลดอุณหภูมิเผาแคลไซน์เป็น  $900^\circ\text{C}$  หรือเพิ่มอุณหภูมิเป็น  $1100^\circ\text{C}$  ก็ไม่สามารถทำให้ตัวอย่างที่ได้ป Sr ในปริมาณ  $x = 0.2-1$  เกิดเฟสเดี่ยวของ  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ได้ ดังนั้นสำหรับการเผาในอากาศ ปริมาณการได้ป Sr ที่ยังคงทำให้ได้เฟสเดี่ยวของ  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  คือ  $x \leq 0.1$



รูปที่ 4.18 แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

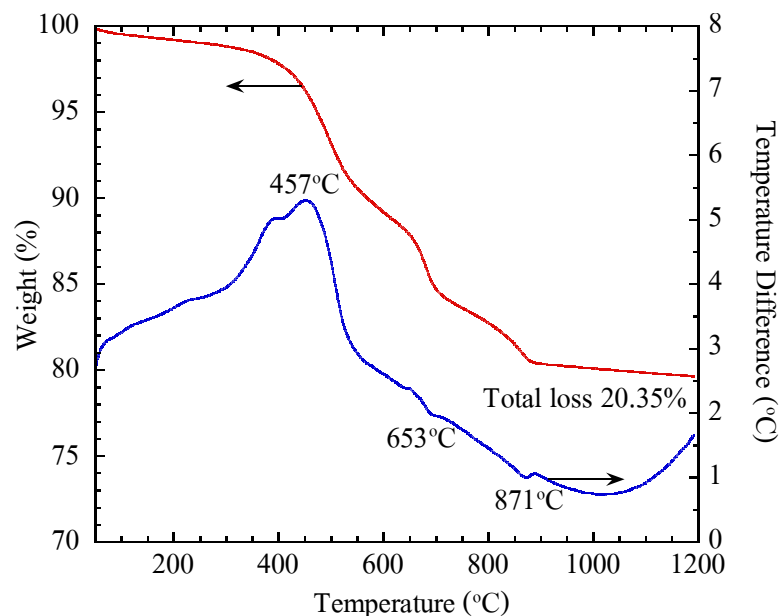
เนื่องจากทุกตัวอย่างยังคงได้เฟสเช่นเดิมหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  ในงานวิจัยนี้จึงเลือกเผาแคลไซน์  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เท่ากับสารพื้นฐาน คือ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

#### 4.2.2 กรณีได้ป Mn หรือ Co ในตำแหน่งของ Ni

สังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  เมื่อ N คือ Mn หรือ Co และ  $y = 0.1-0.5$

##### 4.2.2.1 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และน้ำหนักที่หายไประหว่างเผาของผงเผาที่ได้จากการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้น คือ สารละลายผสมของแลนทานัมไนเตรด เฮกซะไฮเดรต สตรอนเทียมไนเตรด นิกเกิลไนเตรด เฮกซะไฮเดรต แมงกานีสไนเตรด เตตระไฮเดรต และโคบอลต์ไนเตรด เฮกซะไฮเดรต กับสารละลายกรดซิตริก ที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrNi}_{1.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Citrate gel หรือใช้ชื่อย่อเป็น  $\text{La}_2\text{SrNi}_{1.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG ซึ่งเป็นสูตรที่มีตัวได้ครบทุกตัว เพื่อใช้เป็นตัวแทนของกลุ่มตัวอย่าง  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG และ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG แสดงตามรูปที่ 4.19



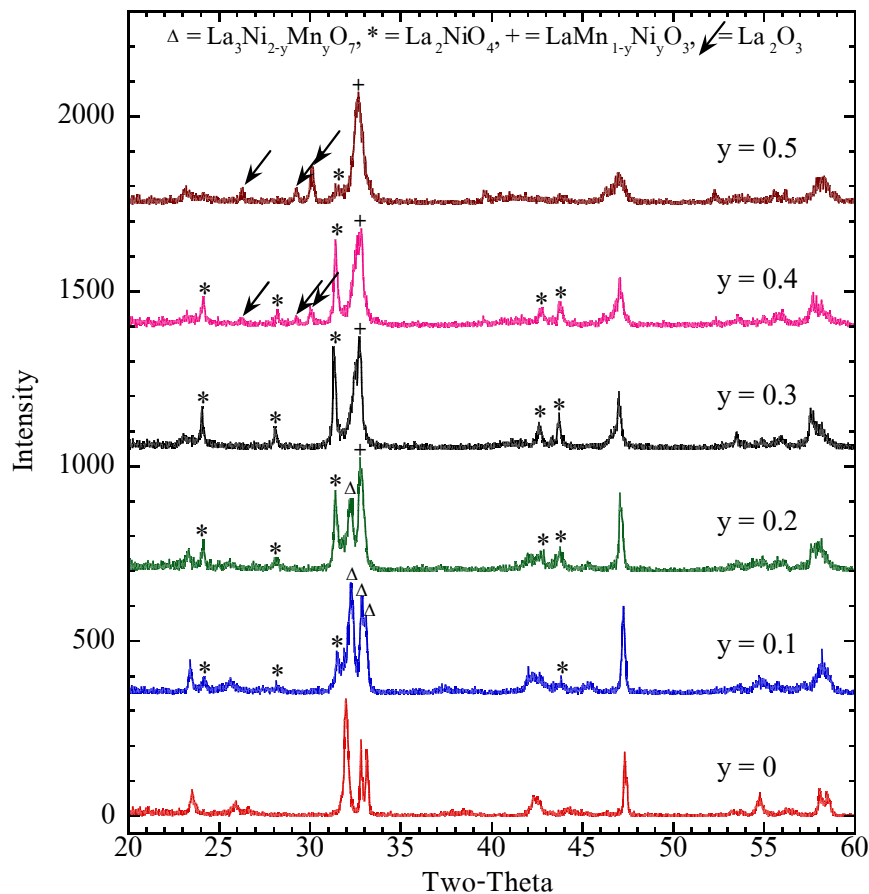
รูปที่ 4.19 แสดงผล DTA/TG ของเผาหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้น ที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrNi}_{1.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG

จากรูปที่ 4.19 ไม่พบพีค DTA และน้ำหนักไม่เปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิสูงกว่า 870°C ดังนั้นการเผาแคลไซน์จะเผาที่อุณหภูมิ 900°C เป็นต้นไป น้ำหนักที่หายไปทั้งหมดหลังเผาถึง 1200°C อยู่ที่ 20.35%

#### 4.2.2.2 วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์

##### 4.2.2.2.1 กรณีโด๊ปด้วย Mn ใน $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG

รูปที่ 4.20 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังการเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  รวมเป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าการโด๊ป Mn แทนที่ Ni ใน  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ไม่เกิดเป็นเฟสเดี่ยวของ  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  โดยเมื่อโด๊ป Mn ในปริมาณ  $y = 0.1$  เริ่มเกิดเฟส  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ดังแสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน ปนอยู่กับเฟสของ  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  (แสดงด้วยเครื่องหมายสามเหลี่ยม) เมื่อ  $y = 0.2-0.4$  ปริมาณของเฟส  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  เพิ่มสูงขึ้น จากการแตกตัวของ  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  เป็น  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  และ  $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$  (แสดงด้วยเครื่องหมายบวก) เมื่อ  $y \geq 0.4$  เริ่มเกิดเฟสของ  $\text{La}_2\text{O}_3$  (แสดงด้วยลูกศร) และเมื่อ  $y = 0.5$  ปริมาณของเฟส  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ลดลงเนื่องจากแตกตัวเป็น  $\text{La}_2\text{O}_3$  และ NiO ซึ่ง Ni น่าจะเข้าไปรวมอยู่ใน  $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$  จึงไม่ปรากฏพีคของ NiO ในผล XRD

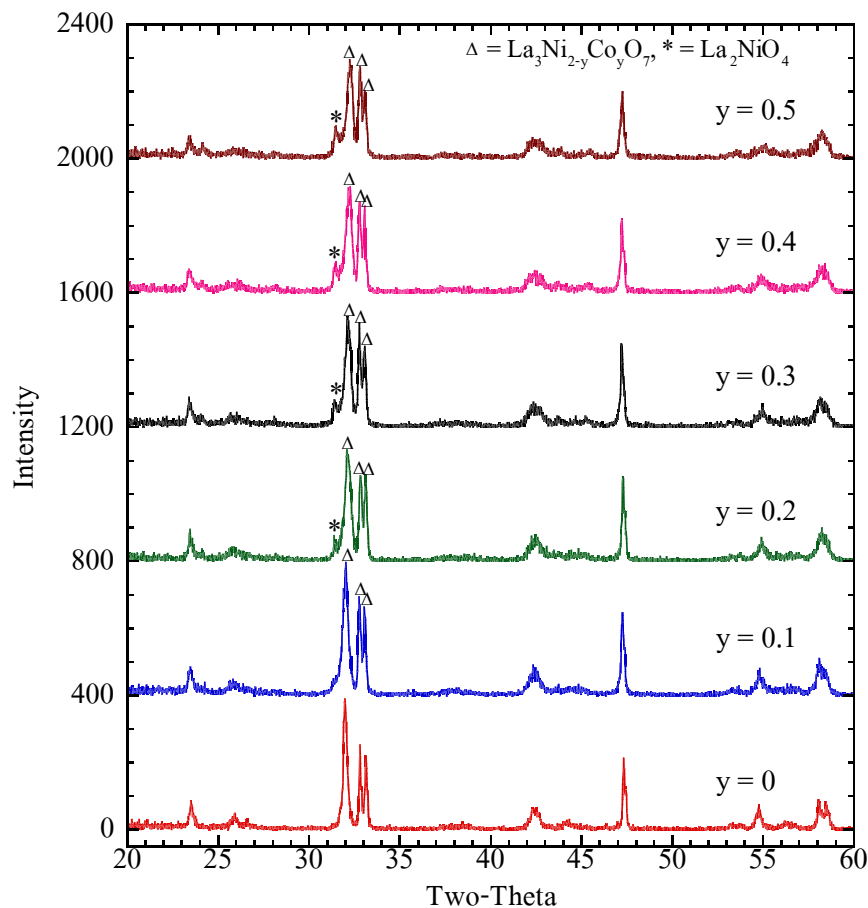


รูปที่ 4.20 แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  รวมเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ได้ทดลองลดอุณหภูมิเผาแคลไซน์  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG ลงมาที่  $1000^\circ\text{C}$  และทดลองเพิ่มอุณหภูมิเผาเป็น  $1200$ - $1400^\circ\text{C}$  พบว่าไม่เกิดเป็นเฟสเดี่ยวของ  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  ซึ่งในกรณีนี้พบรายงานของ Demina et al. (2005) ซึ่งศึกษาแผนภาพเฟส (Phase diagram) ของระบบ La-Mn-Ni-O ซึ่งไม่พบ  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  ในสารระบบนี้เช่นกัน ดังนั้นในการทดสอบขั้นต่อไปจะใช้เพียงตัวอย่างที่ได้ไป ด้วย Mn ในปริมาณ  $y = 0.1$  เพื่อดูแนวโน้มเท่านั้น

#### 4.2.2.2.2 กรณีได้ปด้วย Co ใน $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG

รูปที่ 4.21 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังการเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  พบว่าเมื่อ  $y \leq 0.1$  เกิดเป็นเฟสเดี่ยวของ  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_7$  ดังแสดงด้วยเครื่องหมายสามเหลี่ยม แต่เมื่อ  $y = 0.2$ - $0.5$  จะเกิดเป็นเฟสของ  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (แสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน) ปนอยู่กับ  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$



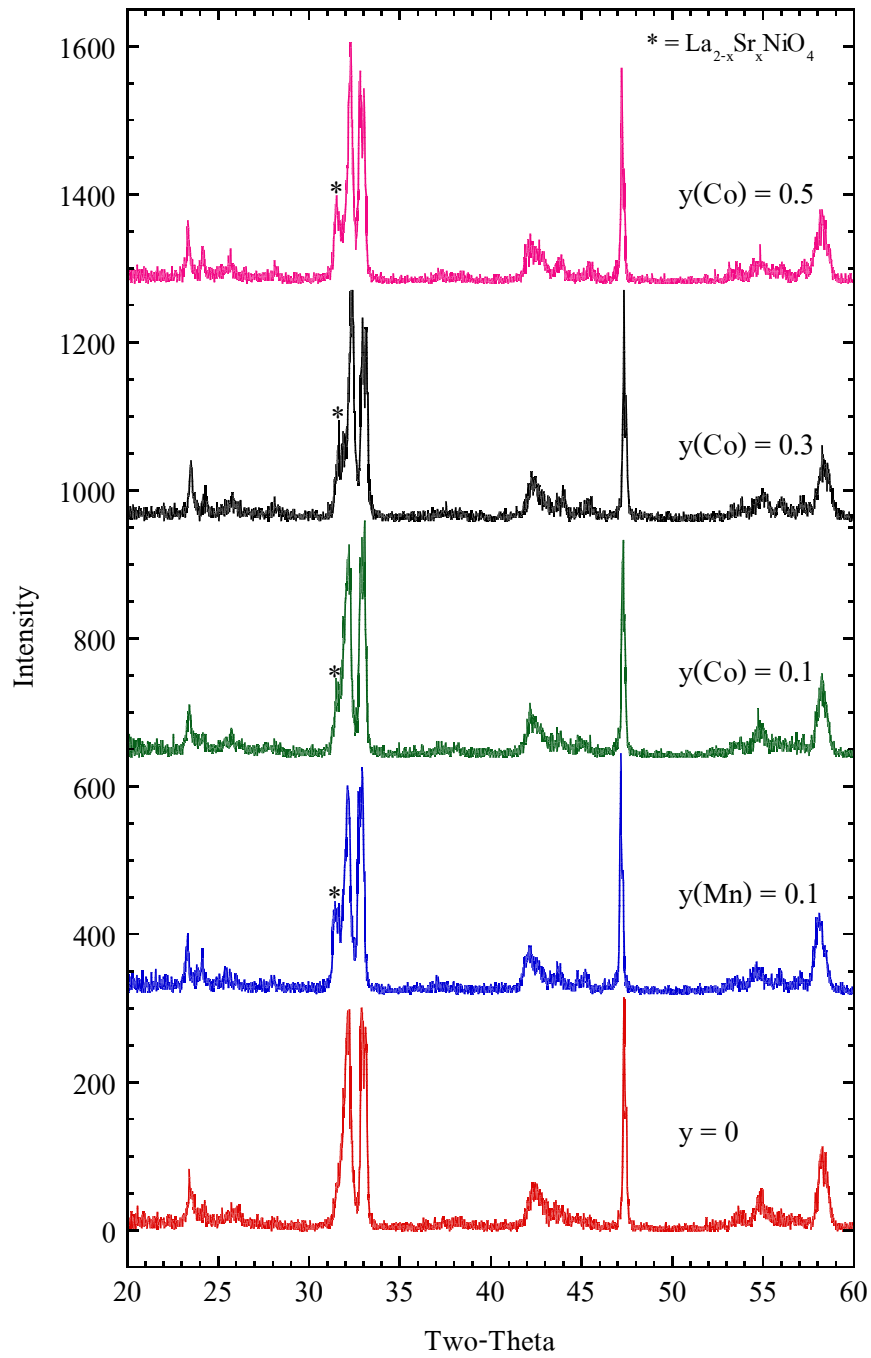
รูปที่ 4.21 แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  รวมเป็นเวลา 6 ชั่วโมง



ได้ทดลองลดอุณหภูมิเผาแคลไซน์  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG ในตัวอย่าง  $y = 0.2-0.5$  ลงมาที่  $1000^\circ\text{C}$  และทดลองเพิ่มอุณหภูมิเผาเป็น  $1200-1400^\circ\text{C}$  พบว่าไม่เกิดเป็นเฟสเดี่ยวของ  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  เช่นเดียวกับกรณีที่ได้ไปด้วย Mn ดังนั้นในการทดสอบขั้นต่อไป จะใช้เพียงตัวอย่างที่ได้ไปด้วย Co ในปริมาณ  $y = 0.1, 0.3$  และ  $0.5$  เพื่อดูแนวโน้มเท่านั้น

#### 4.2.2.2.3 กรณีได้ไปด้วย Mn หรือ Co ใน $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG

เลือก  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ซึ่งเป็นตัวอย่างที่ได้ไปด้วย Sr ในปริมาณสูงสุดที่ยังคงได้เฟสเดี่ยว เพื่อนำมาใช้เป็นสารพื้นฐานสำหรับได้ไปด้วย Mn และ Co ผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG และ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG เมื่อ  $y = 0.1, 0.3$  และ  $0.5$  หลังการเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  รวมเป็นเวลา 6 ชั่วโมง แสดงตามรูปที่ 4.22 พบว่าทั้งตัวอย่างที่ได้ไปด้วย Mn และ Co ไม่เกิดเป็นเฟสเดี่ยวของ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  แต่เมื่อได้ไปด้วย Mn หรือ Co ในปริมาณ  $y = 0.1$  จะเริ่มเกิดเฟส  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  (แสดงด้วยเครื่องหมายดอกจันในรูปที่ 4.22) เจือปน ดังนั้นในการทดสอบขั้นต่อไป จะใช้เพียงตัวอย่างที่ได้ไปด้วย Mn ในปริมาณ  $y = 0.1$  และตัวอย่างที่ได้ไปด้วย Co ในปริมาณ  $y = 0.1, 0.3$  และ  $0.5$  เพื่อดูแนวโน้มเท่านั้น และเนื่องจากไม่ได้สารเฟสเดี่ยวเมื่อได้ไปด้วย Mn และในการได้ไปด้วย Co ได้เฟสเดี่ยวเฉพาะ  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$  ดังนั้นจึงไม่ทำการทดลองในสูตรที่ได้ทั้ง Mn และ Co ร่วมกัน



รูปที่ 4.22 แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  หลังเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  รวมเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

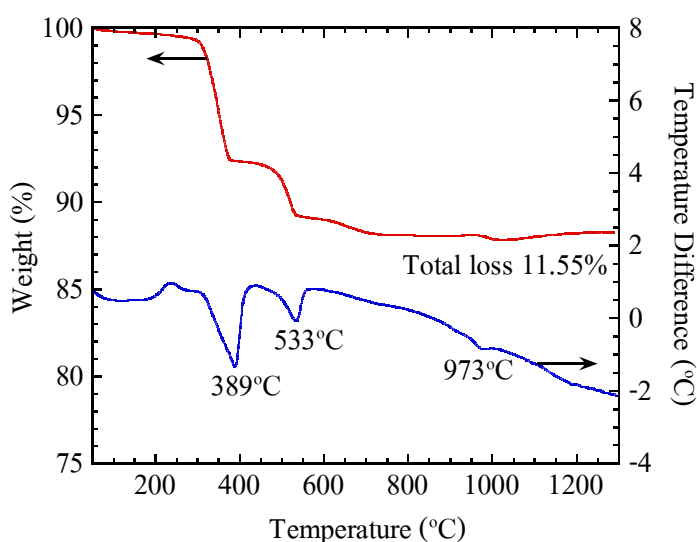
### 4.3 การศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ $(\text{LaSr})_3\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

เนื่องจากไม่พบข้อมูลของ  $\text{La}_3\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  แต่พบข้อมูลของ  $(\text{LaM})_3\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ซึ่งมีโครงสร้างแบบ RP ที่มี  $n = 2$  เมื่อ  $M$  คือ Sr Ca หรือ Ba เป็นต้น โดย Seshadri et al. (1997) รายงานว่า ปริมาณการได้ Sr ที่ยังคงทำให้ได้เฟสเดียวของ  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  คือ  $0.25 < x \leq 0.5$  และ Sharma and Singh (1995) รายงานการสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$  ได้ด้วยวิธี Solid state reaction ดังนั้นจึงเลือก  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$  และ  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  เป็นสารพื้นฐานแทน  $\text{La}_3\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ซึ่งทั้ง  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$  และ  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  เป็นสารที่มีข้อมูลว่าสามารถเกิดเฟสเดียวได้ และมีข้อมูลของสารทั้งสองชนิดนี้ในฐานข้อมูลของเครื่อง XRD ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี เพื่อใช้ในการอ้างอิง

#### 4.3.1 กรณีที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction

##### 4.3.1.1 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และน้ำหนักที่หายไประหว่างเผาของผงอนุภาคที่ใช้เป็นสารตั้งต้น คือ แลนทานัมออกไซด์ สตรอนเชียมคาร์บอเนต และแมงกานีสออกไซด์ หลังบดผสมเพื่อสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Solid state reaction หรือใช้ชื่อย่อเป็น  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS เพื่อใช้เป็นตัวแทนของทั้ง  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$ -SS และ  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -SS แสดงตามรูปที่ 4.23 ซึ่งจากรูปไม่พบพีก DTA ที่อุณหภูมิสูงกว่า  $530^\circ\text{C}$  และน้ำหนักไม่เปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิสูงกว่า  $970^\circ\text{C}$  ดังนั้นการเผาแคลไซน์จะเผาที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  เป็นต้นไป น้ำหนักที่หายไปทั้งหมดหลังเผาถึง  $1300^\circ\text{C}$  อยู่ที่ 11.55%

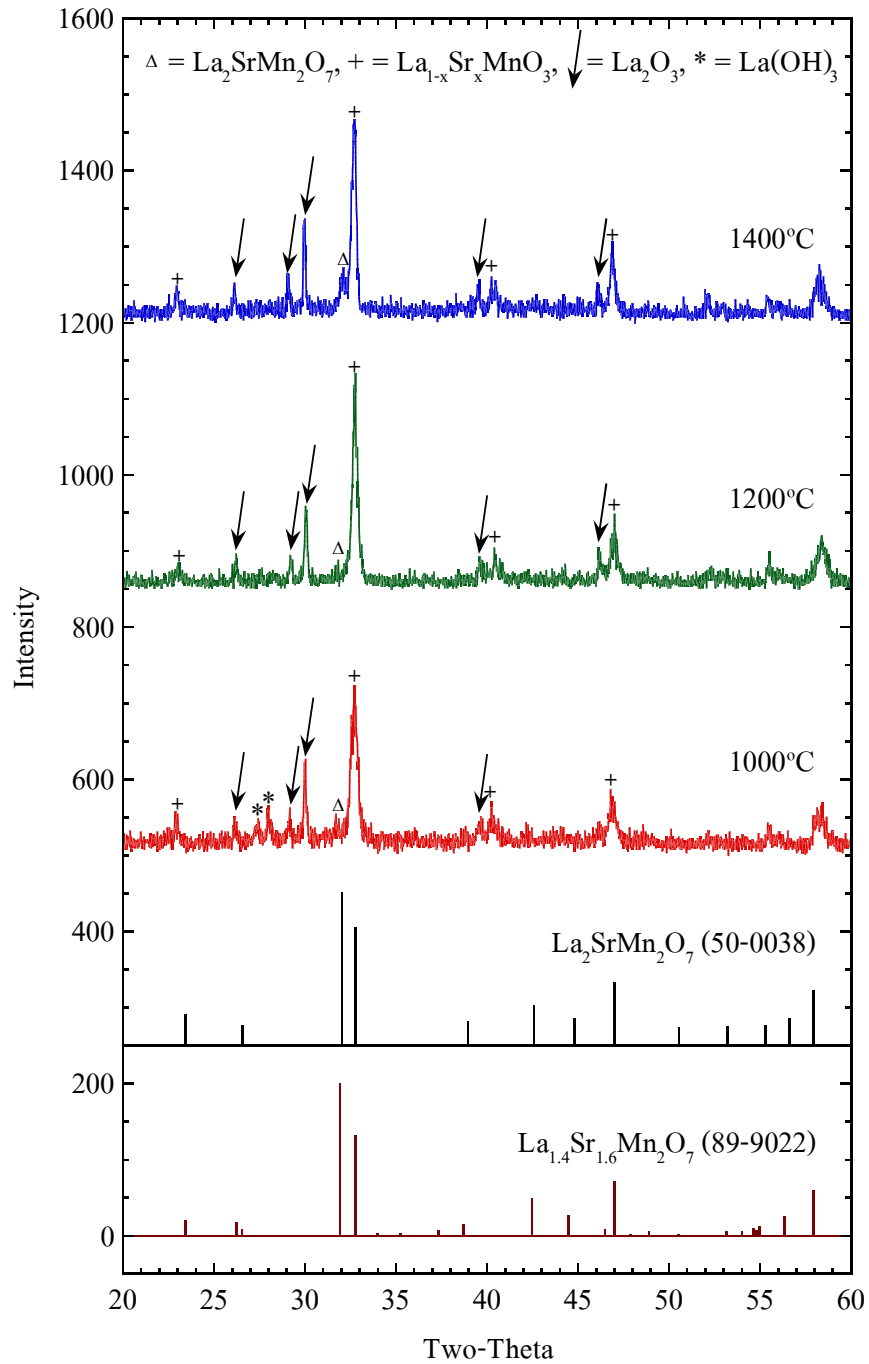


รูปที่ 4.23 แสดงผล DTA/TG ของสารตั้งต้นหลังการบดผสม เพื่อสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS

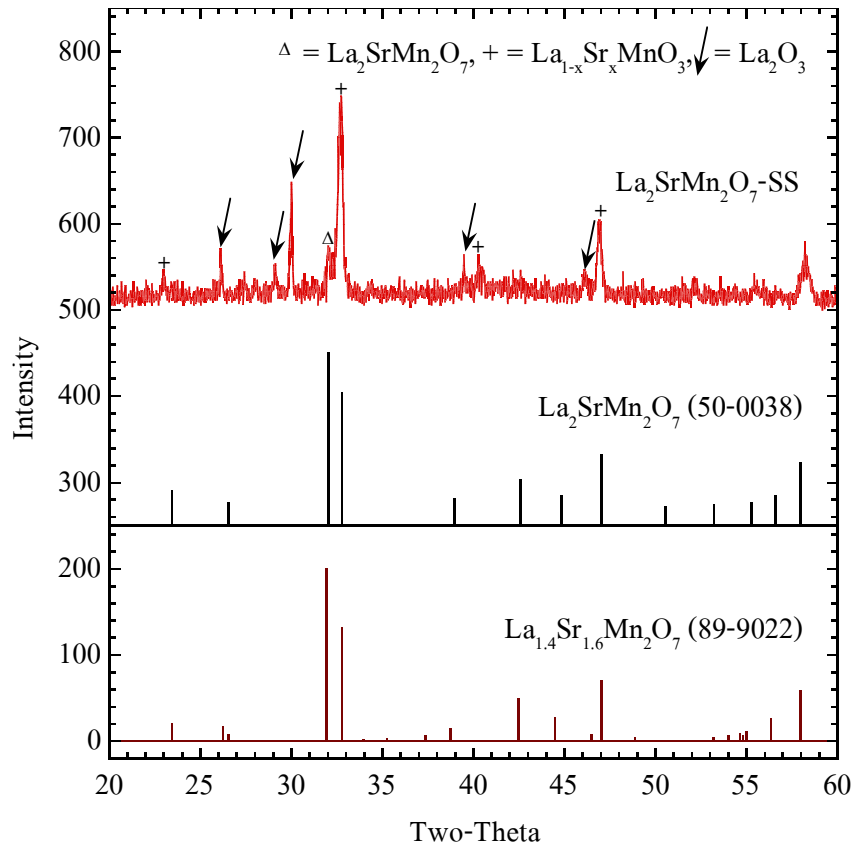
### 4.3.1.2 วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์

#### 4.3.1.2.1 วัฏภาคของ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS

รูปที่ 4.24 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000-1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเผาตั้งแต่อุณหภูมิ 1000°C จนถึง 1400°C ก็ไม่สามารถเกิดเป็นเฟสเดี่ยวของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  สารที่ได้หลังเผาที่อุณหภูมิ 1000°C ประกอบด้วย  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (แสดงด้วยเครื่องหมายวง) เป็นหลัก ปนอยู่กับ  $\text{La}_2\text{O}_3$  และ  $\text{La}(\text{OH})_3$  ดังแสดงด้วยลูกศร และเครื่องหมายดอกจัน ตามลำดับ ซึ่งน่าจะเกิดจากการที่  $\text{La}_2\text{O}_3$  ดูดความชื้นในอากาศและเปลี่ยนเป็น  $\text{La}(\text{OH})_3$  และจะเห็นว่ามีพีคต่ำ ๆ ที่บริเวณ  $2\theta$  ประมาณ  $32^\circ$  (แสดงด้วยเครื่องหมายสามเหลี่ยม) ซึ่งเป็นตำแหน่งพีคสูงสุดของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$  (JCPDS No. 50-0038 ในภาคผนวก ก.) เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1200°C สารที่ได้ยังคงประกอบด้วย  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  เป็นหลัก ปนอยู่กับ  $\text{La}_2\text{O}_3$  ส่วน  $\text{La}(\text{OH})_3$  หายไป ซึ่งน่าจะเกิดจากการรวมเข้ากับ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  หรือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  ส่วนพีคที่  $2\theta$  ประมาณ  $32^\circ$  เห็นเป็นพีคชัดเจนขึ้นเล็กน้อย แต่ความสูงของพีคยังคงใกล้เคียงกับเมื่อเผาที่ 1000°C ส่วนหลังเผาที่อุณหภูมิ 1400°C สารที่ได้ยังคงประกอบด้วย  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  เป็นหลัก ปนอยู่กับ  $\text{La}_2\text{O}_3$  และความสูงของพีคที่  $2\theta$  ประมาณ  $32^\circ$  สูงขึ้นเล็กน้อย แสดงว่าปริมาณเฟส  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$  เพิ่มสูงขึ้น และสันนิษฐานว่าการนำมาเผาซ้ำที่อุณหภูมิ 1400°C และเพิ่มเวลาเผาแฉ่ให้นานขึ้น อาจทำให้ได้เฟสเดี่ยวของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  จึงได้ทดลองเผาซ้ำที่อุณหภูมิ 1400°C อีกเป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าสารหลังเผายังคงมีเฟสเช่นเดิม ตามรูปที่ 4.25 การเพิ่มอุณหภูมิเผาให้สูงกว่า 1400°C เป็นอีกทางเลือกหนึ่ง แต่ในงานวิจัยนี้จะไม่ทดลองเผาที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ เนื่องจากข้อจำกัดของอุปกรณ์เตาเผาอุณหภูมิสูง นอกจากนี้ยังพบข้อมูลการสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$  ของ Sharma and Singh (1995) ที่ใช้สารตั้งต้น คือ แลนทานัมออกไซด์ สตรอนเชียมออกไซด์ และแมงกานีสออกไซด์ ซึ่งต้องใช้ปริมาณสตรอนเชียมออกไซด์เกินจากสูตร และเผาในบรรยากาศไนโตรเจน เนื่องจากสตรอนเชียมบางส่วนจะหายไปที่อุณหภูมิสูง แต่ในงานวิจัยนี้ใช้การเผาในอากาศ ซึ่งน่าจะเป็นสาเหตุที่ทำให้ไม่สามารถสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$  ได้



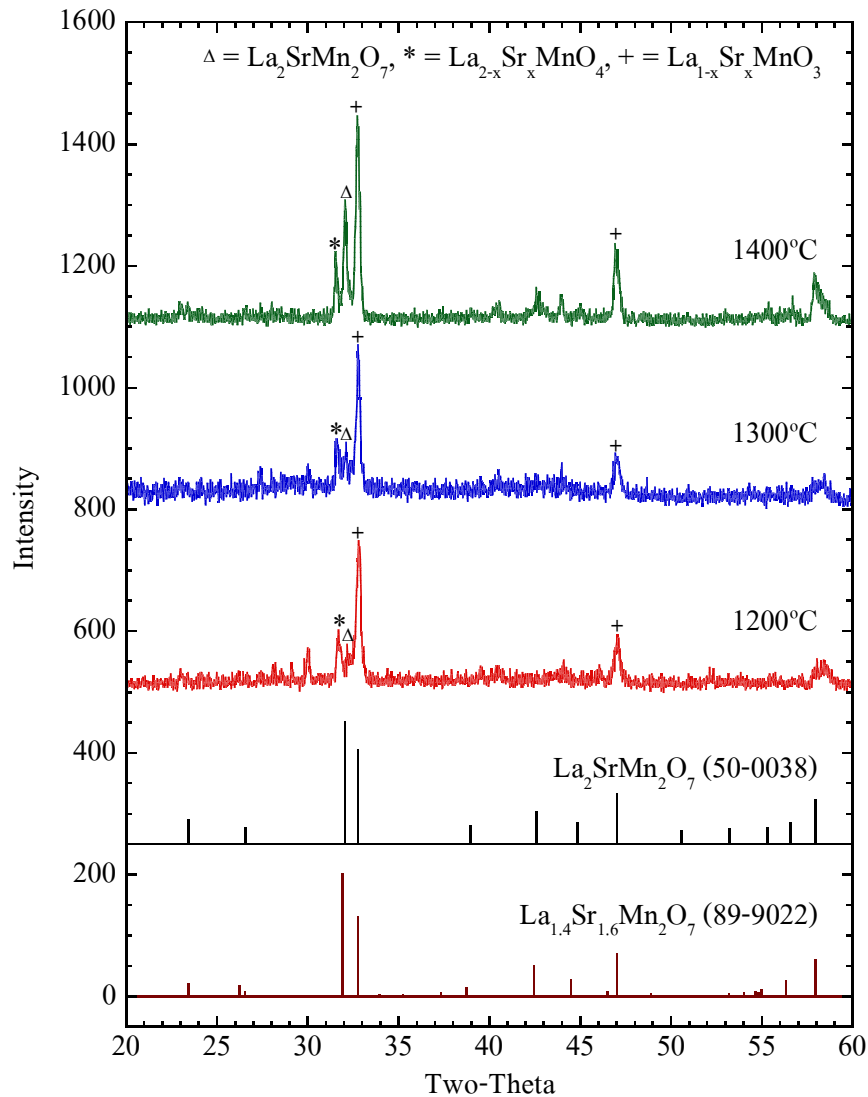
รูปที่ 4.24 แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ -SS หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000-1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.25 แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7\text{-SS}$  หลังเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  รวมเป็นเวลา 7 ชั่วโมง

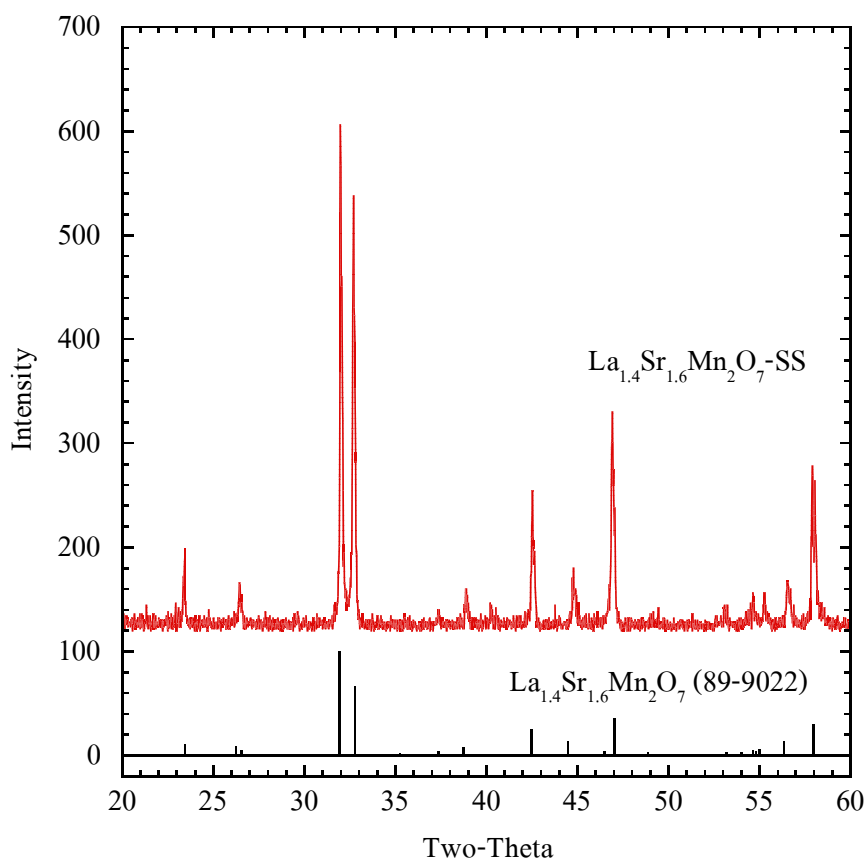
#### 4.3.1.2.2 วัฏภาคของ $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{-SS}$

รูปที่ 4.26 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{-SS}$  หลังการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ  $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิ  $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$  เริ่มเกิดเฟสที่มีพีคใกล้เคียงกับ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$  (JCPDS No. 50-0038) ดังแสดงด้วยเครื่องหมายสามเหลี่ยม ปนอยู่กับ  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$  (แสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน) แต่มีเฟสหลักเป็น  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (แสดงด้วยเครื่องหมายบวก) ได้ทดลองทำการบด และเผาซ้ำที่อุณหภูมิเดิมอีกเป็นเวลารวม 10 ชั่วโมง พบว่าได้เฟสเดี่ยวเฉพาะตัวอย่างที่เผาซ้ำที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  เท่านั้น และเฟสที่ได้มีพีคตรงกันกับ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$  มากกว่า  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  (JCPDS No. 89-9022 ในภาคผนวก ก.) สอดคล้องกับข้อมูลการเตรียม  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$  ของ Sharma and Singh (1995) ซึ่งต้องใช้ปริมาณสตรอนเชียมมากเกินไปจนเกินจากสูตร ส่วนตัวอย่างที่เผาซ้ำที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  และ  $1300^\circ\text{C}$  ยังคงพบ  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$  เป็นเฟสหลัก



รูปที่ 4.26 แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังเผาแคลไซน์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับเผาแคลไซน์  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS คือ 1400°C และจำเป็นต้องนำมาบด และเผาซ้ำ และใช้เวลาในการเผาเช่นกันขึ้น เพื่อให้ได้สารเฟสเดียว ซึ่งจะได้เป็นเฟสของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ดังรูปที่ 4.27 ซึ่งแสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของ  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังการเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลารวม 10 ชั่วโมง ดังนั้นในขั้นตอนต่อไป และในการสังเคราะห์ด้วยวิธีคอกเคกอนร่วม และวิธี Citrate gel จะสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  โดยเตรียมจากส่วนผสมเริ่มต้นที่คำนวณจากสูตร  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  และใช้ชื่อสูตรเป็น  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$



รูปที่ 4.27 แสดงผล XRD ของ  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังเผาแคลไซน์ซ้ำ ที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  เป็นเวลารวม 10 ชั่วโมง

#### 4.3.2 กรณีที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

##### 4.3.2.1 ลักษณะของการตกตะกอน

สังเคราะห์สาร  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยใช้ความเข้มข้นของสารไนเตรตเป็น 0.1 โมลาร์ และความเข้มข้นของสารที่ช่วยให้ตกตะกอนเป็น 0.2 โมลาร์ เช่นเดียวกับการสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และเช่นเดียวกันในขั้นต้นได้ทดสอบสภาวะของการตกตะกอนที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนตเป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน หรือใช้ชื่อย่อเป็น  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$  ลักษณะ และ pH ของสารละลายที่ใช้ ค่า pH ที่เริ่มเกิดตะกอน และลักษณะของตะกอน แสดงในตารางที่ 4.5



ตารางที่ 4.5 ลักษณะของการตกตะกอนที่สังเกตได้ และ pH ที่เริ่มตกตะกอนที่อุณหภูมิห้อง  
เมื่อใช้สารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์  
เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน เพื่อเตรียม  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$

ชื่อสารละลาย	ลักษณะของสารละลาย	pH เริ่มต้น	pH ที่เริ่มเกิดตะกอน	สีของตะกอน
แลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต	ใส ไม่มีสี	~ 5.2	เกิดตะกอนทันที	ขาว
สตรอนเชียมไนเตรต	ใส ไม่มีสี	~ 5.6	เกิดตะกอนทันที	ขาว
แมงกานีสไนเตรต เตตระไฮเดรต	ใส สีชมพูจาง	~ 4.2	~ 7	น้ำตาล
แลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต + สตรอนเชียมไนเตรต + แมงกานีสไนเตรต เตตระไฮเดรต	ใส ไม่มีสี	~ 4.7	เกิดตะกอนทันที	เกิดตะกอนสีขาวทันที และเปลี่ยนเป็นสี น้ำตาลเมื่อ pH เพิ่มขึ้น

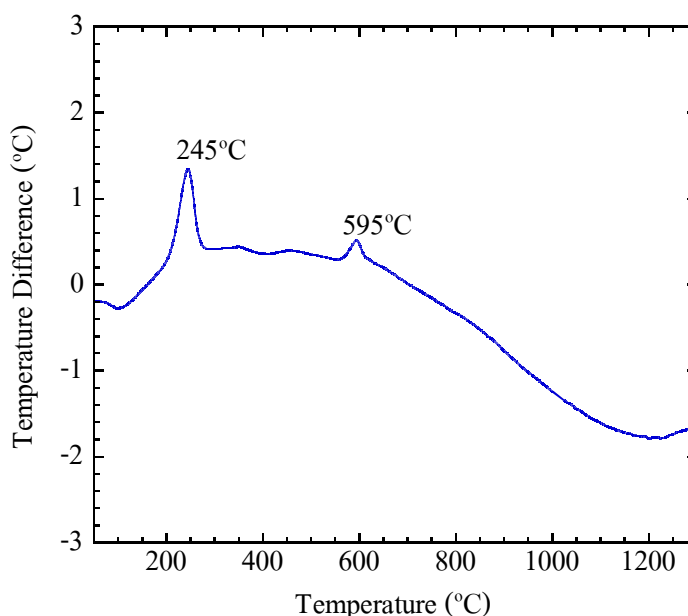
จากข้อมูลในตารางที่ 4.5 พบว่าแมงกานีสตกตะกอนที่ pH ~ 7 ดังนั้นจึง  
เลือกใช้เฉพาะสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต และ โซเดียมคาร์บอเนต เป็นสารที่ช่วยให้  
ตกตะกอน เนื่องจากมี pH สูงกว่า pH ที่เริ่มเกิดตะกอนมาก และไม่ใช้สารละลายแอมโมเนียม  
คาร์บอเนต และแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน เนื่องจากมี pH  
ใกล้เคียงกับ pH ที่เริ่มเกิดตะกอนของแมงกานีส ซึ่งอาจทำให้เกิดการตกตะกอนไม่สมบูรณ์ เมื่อหยด  
สารที่ช่วยให้ตกตะกอนลงไป ในสารละลายผสมของแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต  
สตรอนเชียมไนเตรต และแมงกานีสไนเตรตเตตระไฮเดรต จะเกิดตะกอนสีขาวทันที ซึ่งเป็นสี  
ของตะกอนที่เกิดจากแลนทานัมหรือสตรอนเชียม หลังจากนั้นตะกอนจึงเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาล  
ซึ่งเป็นสีตะกอนของแมงกานีส แสดงว่าแมงกานีสตกตะกอนแยกจากแลนทานัมและสตรอนเชียม  
คล้ายกับกรณีของแลนทานัมกับนิกเกิล จึงทดลองเปลี่ยนวิธีการจากการหยดสารละลายที่ช่วยให้  
เกิดตะกอนลงในสารละลายไนเตรต เป็นการหยดสารละลายไนเตรตลงในสารละลายของสารที่  
ช่วยให้เกิดตะกอนแทน โดยใช้สารละลายทั้งสองชนิดในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร ซึ่งทำให้  
ได้ pH สุดท้ายของสารผสมประมาณ 10 เช่นเดียวกันทั้งกรณีที่ใช้สารละลายโพแทสเซียม

คาร์บอเนต และกรณีที่ใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน และสังเกตพบว่าสีของตะกอนที่เริ่มเกิดเป็นสีน้ำตาลอ่อน และเข้มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป

การเตรียม  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$  ในงานวิจัยนี้พบปัญหาการตกตะกอนของแมงกานีสไม่สมบูรณ์ สังเกตได้จากน้ำหลังกรอง ซึ่งเมื่อกรองออกมาใหม่ ๆ มีลักษณะใส ไม่มีสี แต่เมื่อตั้งทิ้งไว้ประมาณ 5 นาที จะเริ่มเปลี่ยนเป็นสีเหลือง และเมื่อตั้งทิ้งไว้ 1 คืน พบว่าเกิดตะกอนสีน้ำตาล ซึ่งสามารถแก้ปัญหาได้โดยการเพิ่มเวลาในการ Aging จาก 1 ชั่วโมง เป็น 48 ชั่วโมง ซึ่งทำให้น้ำหลังกรองใส ไม่มีสี แม้ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 1 คืน และไม่ตกตะกอนอีกเมื่อหยดสารที่ช่วยให้ตกตะกอนลงไป

#### 4.3.2.2 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

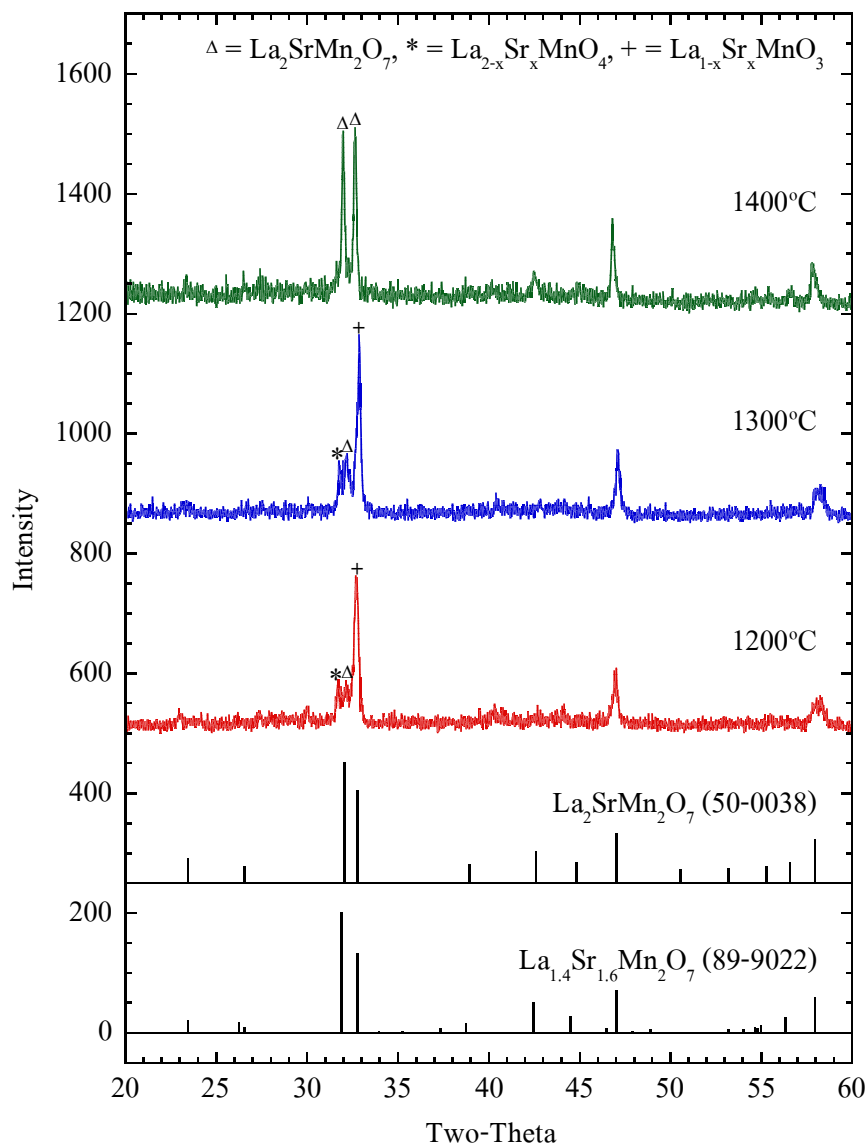
ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างเผาของตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายผสมของแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต สตรอนเชียมไนเตรต และแมงกานีสไนเตรต เตตระไฮเดรต ลงในสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต เพื่อสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$  แสดงตามรูปที่ 4.28 ซึ่งจากรูปไม่พบพีก DTA ที่อุณหภูมิสูงกว่า  $600^\circ\text{C}$  ดังนั้นการเผาแคลไซน์ควรเผาที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  เป็นต้นไป แต่เมื่อพิจารณาผลจากวิธี Solid state reaction จึงจะเริ่มเผาที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นต้นไป



รูปที่ 4.28 แสดงผล DTA/TG ของตะกอนที่ได้จากการสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$

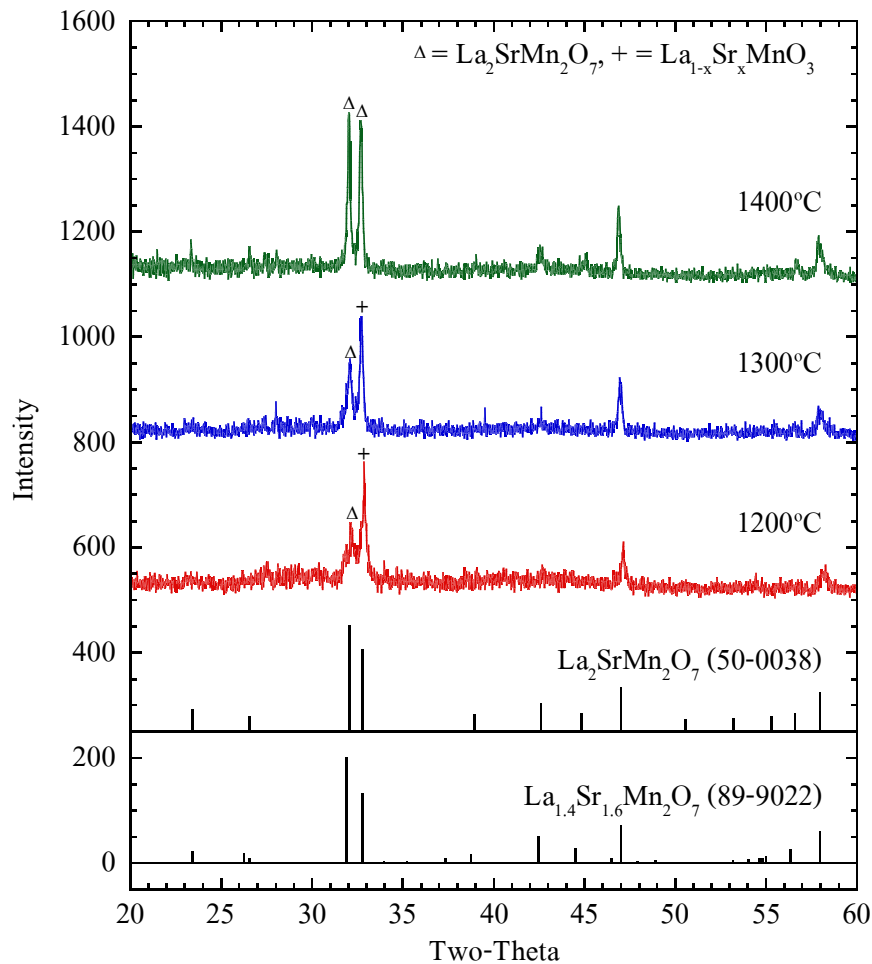
### 4.3.2.3 วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์

ผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของตะกอนที่ได้จากสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  เมื่อใช้สารที่ช่วยให้ตกตะกอนเป็นสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต ( $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$ ) หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200-1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดง ในรูปที่ 4.29 และเมื่อใช้สารที่ช่วยให้ตกตะกอนเป็นโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ) แสดงในรูปที่ 4.30



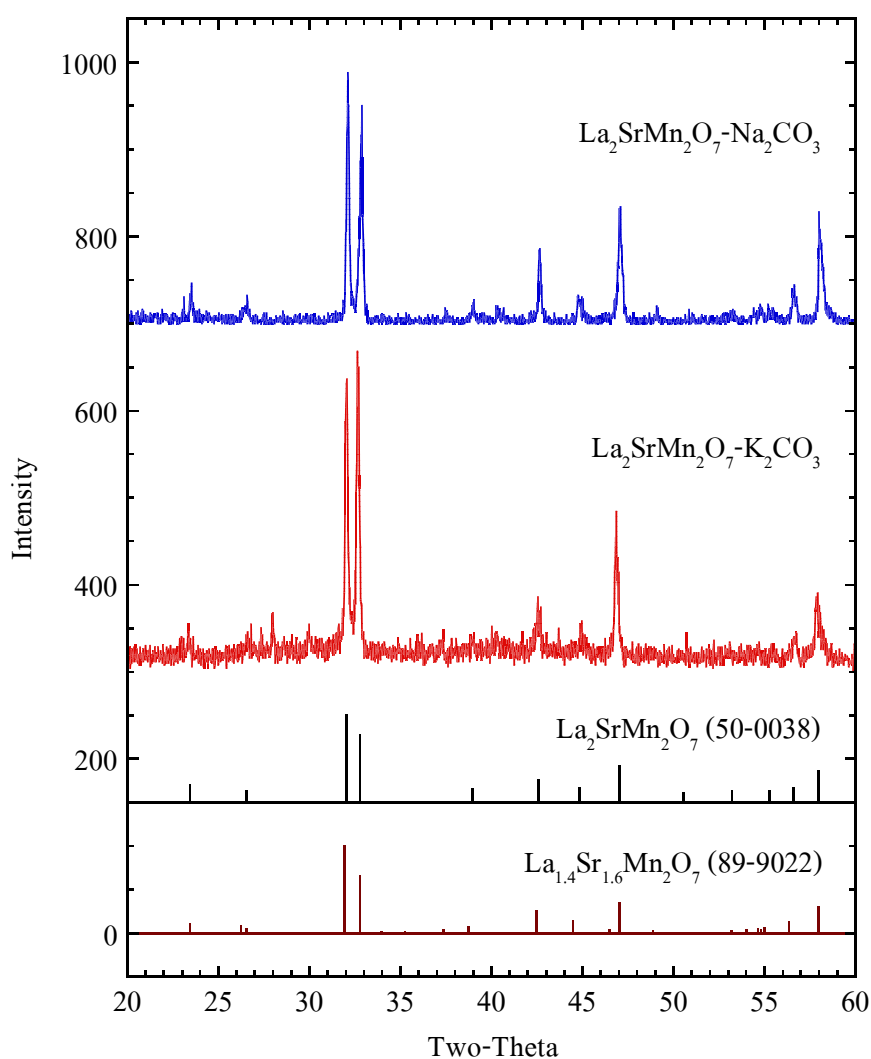
รูปที่ 4.29 แสดงผล XRD ของตะกอนที่ได้จากการสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$  หลังเผาแคลไซน์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.29 จะเห็นได้ว่าสำหรับ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$  เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1200-1300°C สารที่ได้ประกอบด้วย  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (แสดงด้วยเครื่องหมายบวก) เป็นเฟสหลัก และมี  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$  (แสดงด้วยสามเหลี่ยม) และ  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$  (แสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน) ปนอยู่เป็นเฟสรอง แต่ที่อุณหภูมิ 1400°C เริ่มเกิดเฟสที่มีพีคใกล้เคียงกับ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$  แต่เมื่อเผาซ้ำที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลารวม 10 ชั่วโมง ตามรูปที่ 4.31 พบว่ายังไม่ได้เฟสเดียว โดยสังเกตได้จากพีคสูงสุดของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$  คือ พีคที่  $2\theta \sim 33^\circ$  และพีคที่มีความสูงรองลงมา คือ พีคที่  $2\theta \sim 32^\circ$  สลับกับรูปแบบของ  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  และ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$  ซึ่งพีคสูงสุด คือ พีคที่  $2\theta \sim 32^\circ$  และพีคที่มีความสูงรองลงมา คือ พีคที่  $2\theta \sim 33^\circ$  คาดว่าการปรับเวลาในการเผาแ่งที่เหมาะสมจะช่วยให้เกิดเป็นเฟสเดียวของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$  ได้



รูปที่ 4.30 แสดงผล XRD ของตะกอนที่ได้จากการสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$  หลังเผาแคลไซน์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.30 วัฏภาคของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$  เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1200-1300°C เริ่มเกิดเฟสที่มีพีคใกล้เคียงกับ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$  (JCPDS No. 89-9022) ดังแสดงด้วยเครื่องหมายสามเหลี่ยม ปนอยู่กับเฟสหลัก คือ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (แสดงด้วยเครื่องหมายวง) แต่เมื่อได้ทดลองเผาซ้ำที่อุณหภูมิ 1300°C อีกเป็นเวลารวม 10 ชั่วโมง พบว่ายังไม่สามารถทำให้เกิดเฟสเดี่ยวได้ ขณะที่เมื่อเผาซ้ำที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลารวม 10 ชั่วโมง พบว่าได้เฟสเดี่ยวของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$  ตามรูปที่ 4.31 ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับเผาแคลไซน์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$  คือ 1400°C โดยต้องมีการเผาซ้ำ และเพิ่มเวลาเผาซ้ำ เพื่อให้ได้สารเฟสเดี่ยว



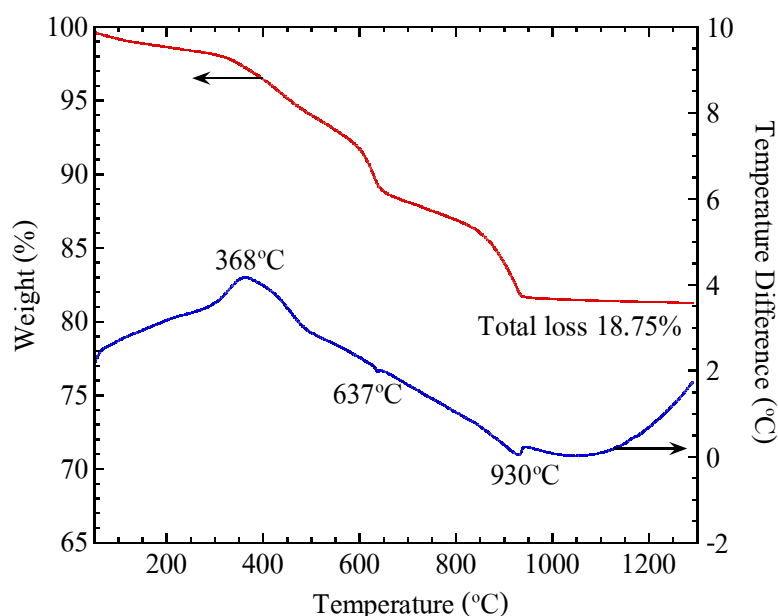
รูปที่ 4.31 แสดงผล XRD ของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-K}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$  หลังเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลารวม 10 ชั่วโมง

### 4.3.3 กรณีที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel

สังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Citrate gel โดยใช้ปริมาณกรดซิตริกที่มีน้ำหนักโมลเป็น 1.5 เท่า ของน้ำหนักโมลรวมของไอออนบวกในสารไนเตรต เช่นเดียวกับการสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG

#### 4.3.3.1 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

รูปที่ 4.32 แสดงผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และน้ำหนักที่หายไประหว่างเผาของผงที่ได้จากการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้น คือ แลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต สตรอนเชียมไนเตรต แมงกานีสไนเตรต เตตระไฮเดรต และกรดซิตริก ขณะสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Citrate gel หรือใช้ชื่อย่อเป็น  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG ซึ่งจากรูปไม่พบพีค DTA และน้ำหนักไม่เปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิสูงกว่า  $930^\circ\text{C}$  ดังนั้นการเผาแคลไซน์จะเริ่มที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  เป็นต้นไป น้ำหนักที่หายไปทั้งหมดหลังเผาถึง  $1300^\circ\text{C}$  อยู่ที่ 18.75%

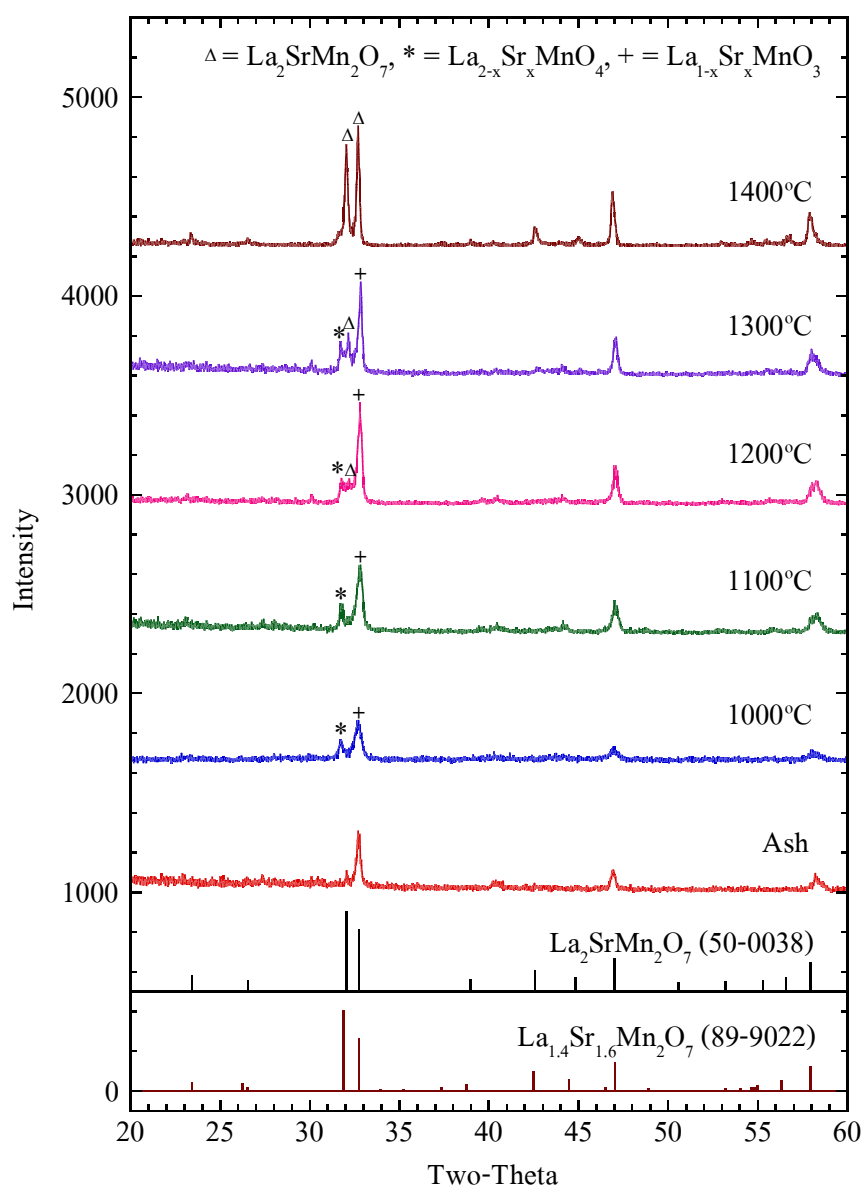


รูปที่ 4.32 แสดงผล DTA/TG ของผงหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้นที่ใช้ในสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG

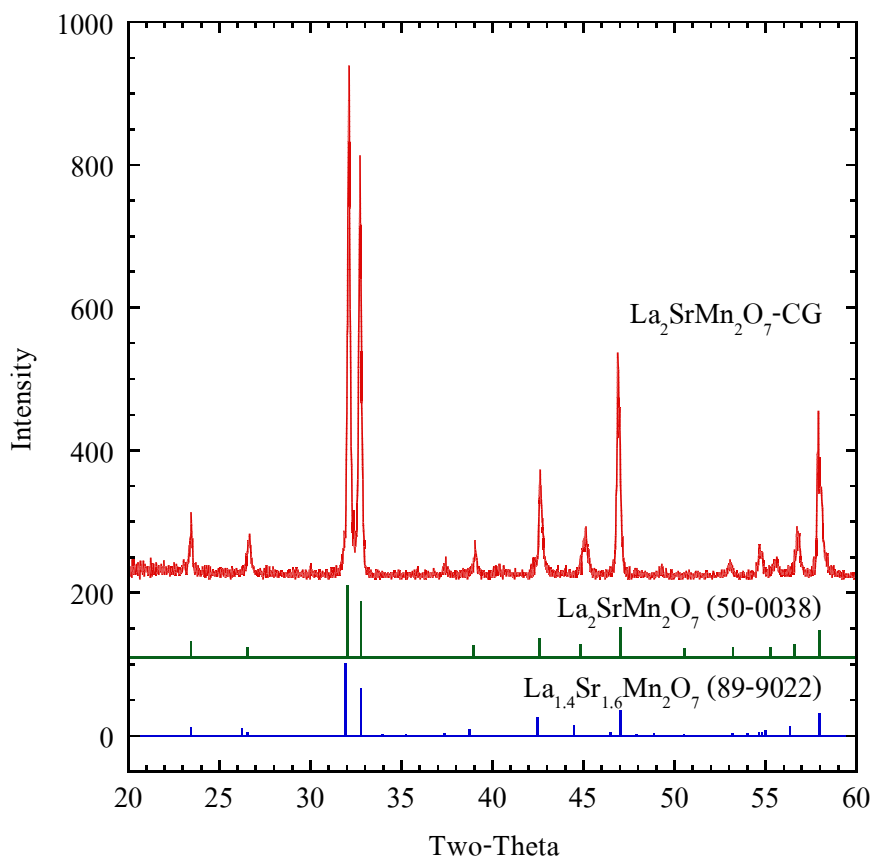
#### 4.3.3.2 วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์

รูปที่ 4.33 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเอง และหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ

1000-1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1000-1100°C สารที่ได้ประกอบด้วย  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (แสดงด้วยเครื่องหมายบวก) เป็นเฟสหลัก และมี  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$  (แสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน) เป็นเฟสรอง เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1200-1300°C เริ่มเกิดฟิสิกส์ที่แสดงเฟสของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$  (แสดงด้วยสามเหลี่ยม) อยู่ปนกับ  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$  แต่ยังคงมี  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  เป็นเฟสหลัก และเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1400°C เกิดเป็นเฟสของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$  อย่างชัดเจน แต่ยังคงไม่ได้เฟสเดียว



รูปที่ 4.33 แสดงผล XRD ของถ้ำหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG และหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000-1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.34 แสดงผล XRD ของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7-\delta}\text{-CG}$  หลังเผาแคลไซน์ซ้ำ ที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  เป็นเวลารวม 10 ชั่วโมง

เมื่อทดลองเผา  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7-\delta}\text{-CG}$  ซ้ำที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  พบว่าไม่เกิดเป็นเฟสเดี่ยว แต่เมื่อเผาซ้ำที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  เป็นเวลารวม 10 ชั่วโมง พบว่าได้เฟสเดี่ยวของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7-\delta}$  ตามรูปที่ 4.34 ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับเผาแคลไซน์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7-\delta}\text{-CG}$  คือ  $1400^\circ\text{C}$  เท่ากับการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction และวิธีตกตะกอนร่วม

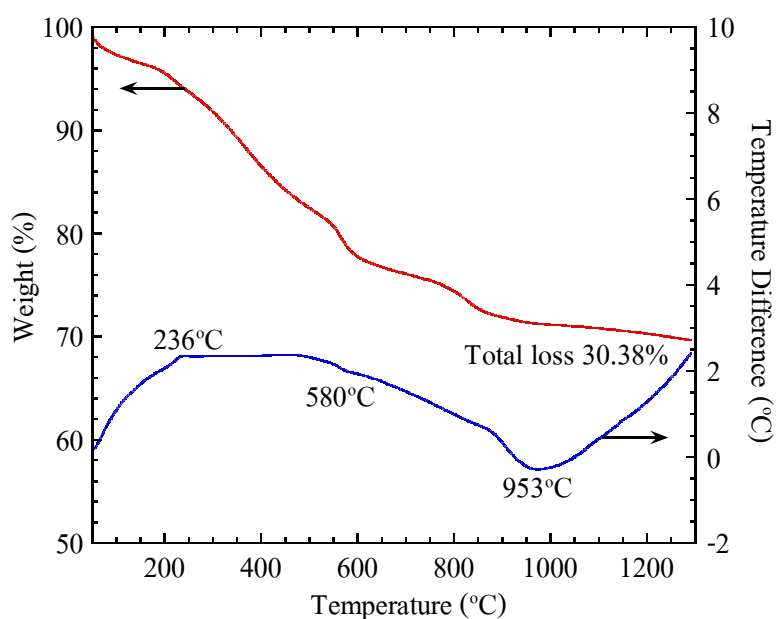
#### 4.4 การศึกษาผลของตัวโด๊ปต่อการเกิดเฟสในสารพื้นฐาน $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7-\delta}$

สังเคราะห์สารด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน โดยคาดว่า การโด๊ป Ni หรือ Co ในตำแหน่งของ Mn จะช่วยทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น ในขั้นต้นได้ทำการศึกษาถึงผลของปริมาณการโด๊ป ต่อการเกิดเฟสของสาร จากการสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{N} = \text{Ni}, \text{Co}$ ) ที่โด๊ปในปริมาณรวมไม่เกิน  $y = 0.1$  ได้แก่  $\text{La}_2\text{SrMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{7-\delta}$   $\text{La}_2\text{SrMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{7-\delta}$  และ  $\text{La}_2\text{SrMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{7-\delta}$



#### 4.4.1 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และน้ำหนักที่หายไประหว่างเผาของตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายผสมของแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต สตรอนเชียมไนเตรต แมงกานีสไนเตรต เตตระไฮเดรต นิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต และโคบอลต์ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ลงในสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ซึ่งใช้เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน จากการสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$  ซึ่งเป็นสารที่มีตัวได้ครบทุกตัว เพื่อใช้เป็นตัวแทนของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$  แสดงตามรูปที่ 4.35 ซึ่งจากรูปไม่พบพีค DTA และน้ำหนักไม่เปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิสูงกว่า  $950^\circ\text{C}$  น้ำหนักที่หายไปทั้งหมดหลังเผาถึง  $1300^\circ\text{C}$  อยู่ที่ 30.38% และเนื่องจากใช้ตัวได้ไปในปริมาณน้อย การเผาแคลไซน์จะเผาที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  ตามอุณหภูมิเผาสารพื้นฐาน แต่เพิ่มจุดเผาแซ่ตามผลทดสอบ DTA ในรูปที่ 4.35



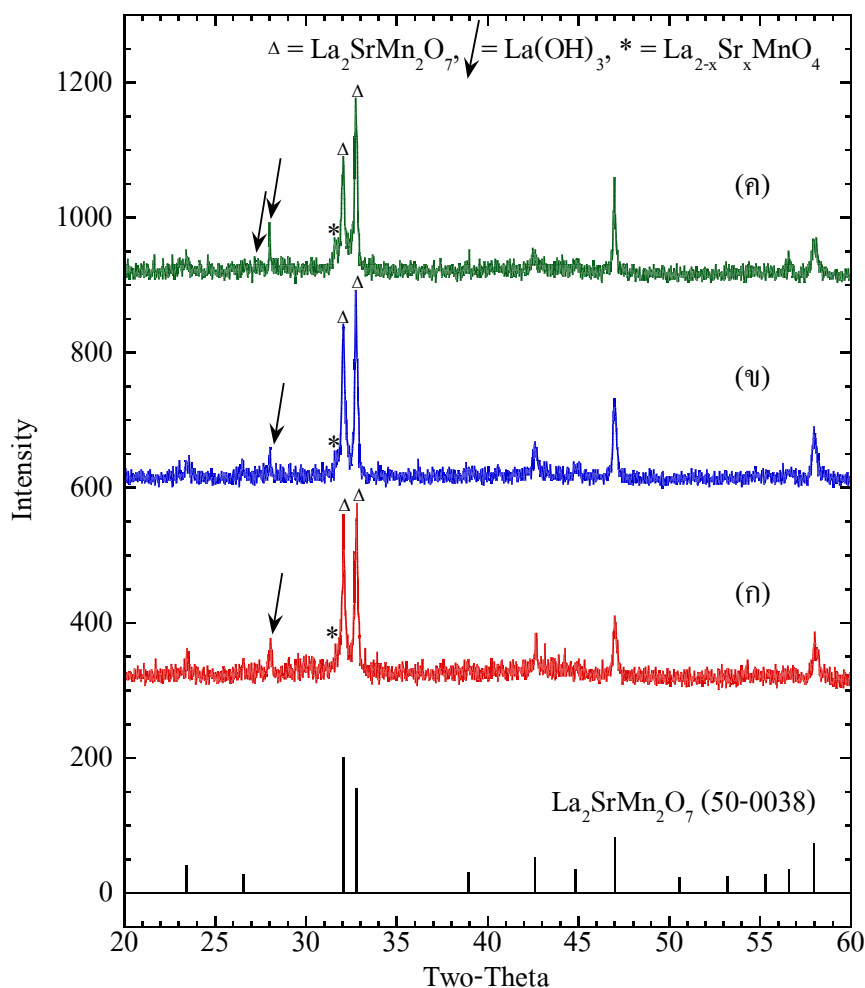
รูปที่ 4.35 แสดงผล DTA/TG ของตะกอนที่ได้จาก  $\text{La}_2\text{SrMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$

#### 4.4.2 วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์

รูปที่ 4.36 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{SrMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{La}_2\text{SrMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$  หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าทั้งสามตัวอย่างเกิดเฟสที่มีพีคใกล้เคียงกับ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$  (แสดงด้วยเครื่องสามเหลี่ยม) เป็นเฟสหลัก ปนอยู่กับเฟสของ  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$  (แสดงด้วยเครื่องหมาย

ดอกจัน) และ  $\text{La}(\text{OH})_3$  (แสดงด้วยลูกศร) เป็นเฟสรอง โดย  $\text{La}(\text{OH})_3$  อาจเกิดจากสารที่แตกตัวเป็น  $\text{La}_2\text{O}_3$  และดูดความชื้นในอากาศกลายเป็น  $\text{La}(\text{OH})_3$

เมื่อทดลองเผา  $\text{La}_2\text{SrMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{SrMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{La}_2\text{SrMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$  ซ้ำที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  เป็นเวลารวม 10 ชั่วโมง และเพิ่มอุณหภูมิเผาเป็น  $1500^\circ\text{C}$  ก็ไม่สามารถทำให้เกิดสารเฟสเดียวได้ ดังนั้นปริมาณจำกัดของการได้ไป Ni หรือ Co ลงใน  $\text{La}_2\text{SrMn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  คือ  $y < 0.1$  โดยในงานวิจัยนี้จะไม่ทดลองได้ไปในปริมาณที่น้อยกว่านี้ เนื่องจากการเตรียมสารได้ไปในปริมาณน้อย ๆ มีโอกาสผิดพลาดสูง ดังนั้นสำหรับสารในระบบนี้ การศึกษาในขั้นต่อไปจะใช้เฉพาะสารพื้นฐาน คือ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$  เท่านั้น



รูปที่ 4.36 แสดงผล XRD หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ของ

(ก)  $\text{La}_2\text{SrMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$  (ข)  $\text{La}_2\text{SrMn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$

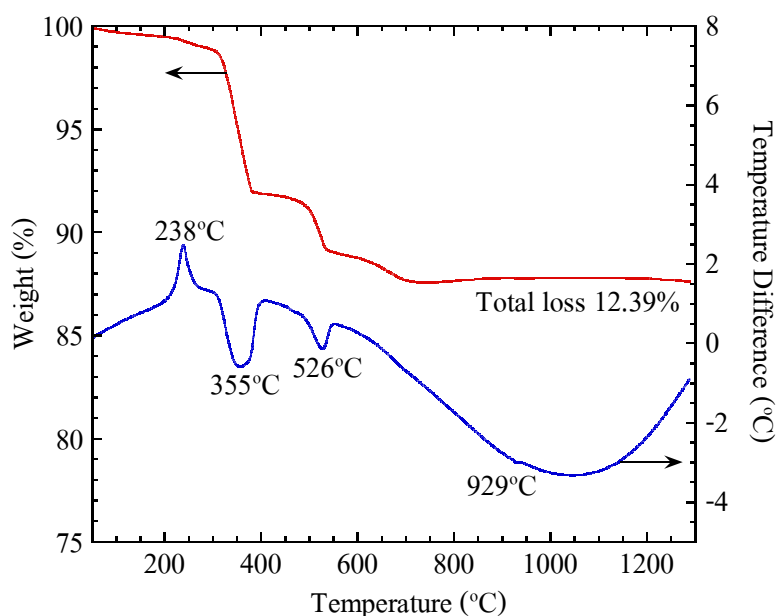
(ค)  $\text{La}_2\text{SrMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-Na}_2\text{CO}_3$

## 4.5 การศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

สังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Solid state reaction โดยใช้สารตั้งต้น คือ แลนทานัมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์

### 4.5.1 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และน้ำหนักที่หายไประหว่างเผาของผงอนุภาคของสารตั้งต้นหลังบดผสม เพื่อสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Solid state reaction หรือใช้ชื่อย่อเป็น  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS แสดงตามรูปที่ 4.37 ซึ่งจากรูปไม่พบพีค DTA ที่อุณหภูมิสูงกว่า  $930^\circ\text{C}$  และน้ำหนักไม่เปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิสูงกว่า  $700^\circ\text{C}$  ดังนั้นการเผาแคลไซน์จะเผาที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  เป็นต้นไป น้ำหนักที่หายไปทั้งหมดหลังเผาถึง  $1300^\circ\text{C}$  อยู่ที่ 12.39%

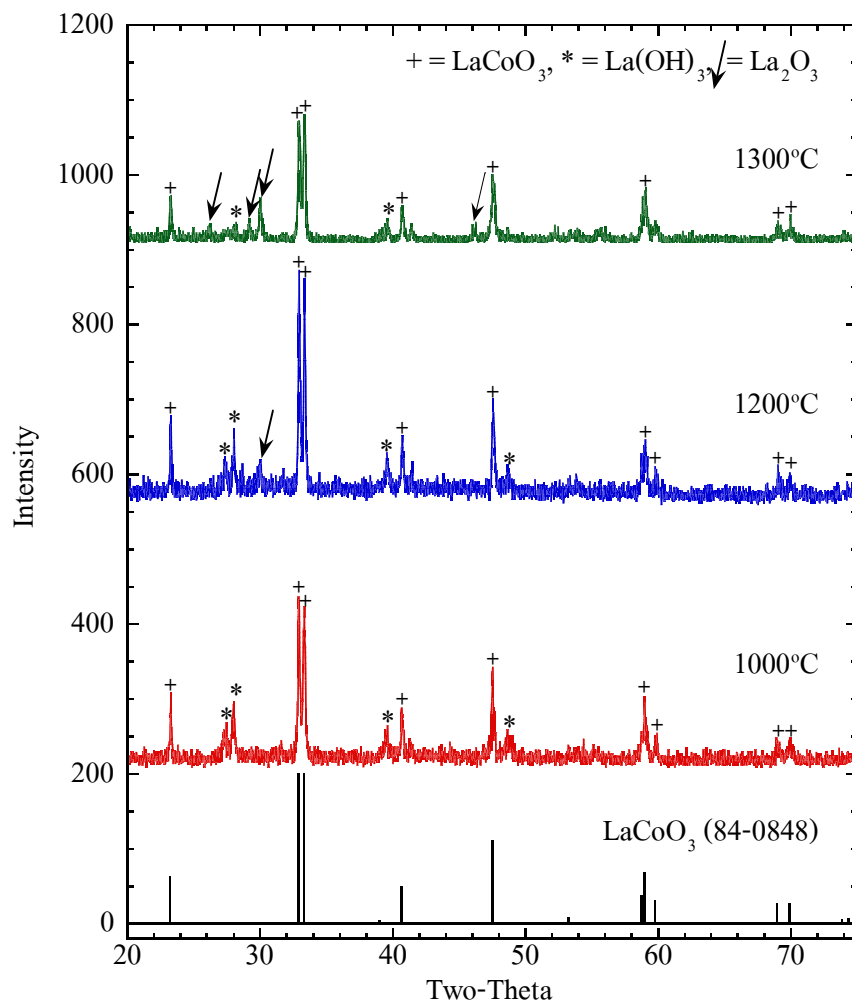


รูปที่ 4.37 แสดงผล DTA/TG ของสารตั้งต้นหลังบดผสม เพื่อสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS

### 4.5.2 วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์

รูปที่ 4.38 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของสารที่ได้จากการผสมแลนทานัมออกไซด์ กับโคบอลต์ออกไซด์ หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1000$ - $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  เกิดเฟสที่มีพีคตรงกับ  $\text{LaCoO}_3$  (JCPDS No. 87-0848 ในภาคผนวก ก.) ซึ่งแสดงด้วยเครื่องหมายบวก เป็นเฟสหลัก และมี  $\text{La}(\text{OH})_3$  ซึ่งแสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน เป็นเฟสรอง และเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นถึง  $1300^\circ\text{C}$  เฟสของ  $\text{La}(\text{OH})_3$  ลดลง และแตกตัวเป็น  $\text{La}_2\text{O}_3$  (แสดงด้วยลูกศร)

กรณีของ  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_7$  ไม่พบข้อมูลของสารชนิดนี้ ทั้งข้อมูลงานวิจัย และข้อมูลในฐานข้อมูลของเครื่อง XRD นอกจากนี้ยังพบรายงานของ Petrov et al. (1988) ซึ่งได้ศึกษา Phase diagram ของสารประกอบในระบบ La-Co-O ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 600-1300°C และ Oxygen partial pressure  $10^{-5}$ -1 atm รายงานว่าพบเฟสของ  $\text{La}_2\text{CoO}_4$  และ  $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$  ซึ่งเป็นวัสดุ RP ที่มี  $n = 1$  และ  $n = 3$  ตามลำดับ แต่ไม่มีรายงานว่าพบเฟสของ  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_7$  ( $n = 2$ ) เกิดขึ้นในระบบนี้ ดังนั้นจะไม่ทำการศึกษาสารชนิดนี้ต่อ เพราะไม่สามารถทำให้เกิดได้ หรืออาจเกิดได้แต่ต้องใช้ อุณหภูมิสูงมากกว่า 1300°C ในบรรยากาศและความดันบรรยากาศเฉพาะ

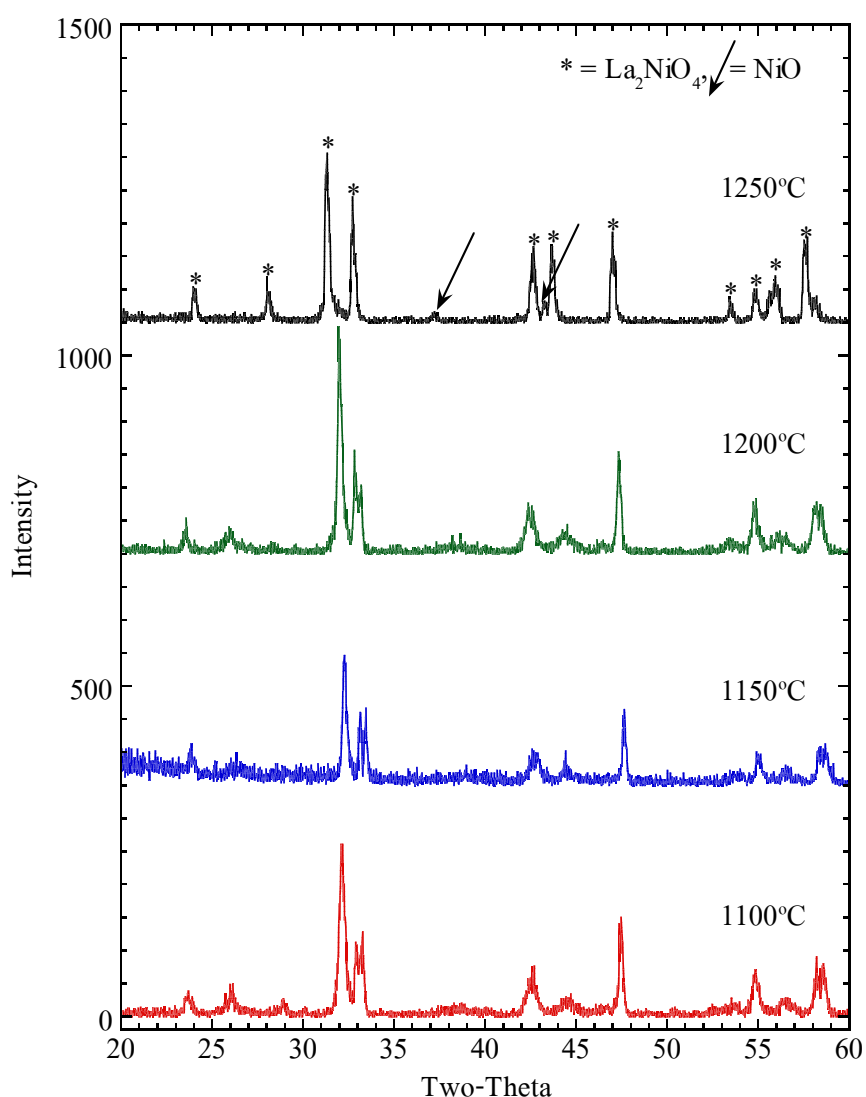


รูปที่ 4.38 แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

## 4.6 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุหลังเผาผนึก

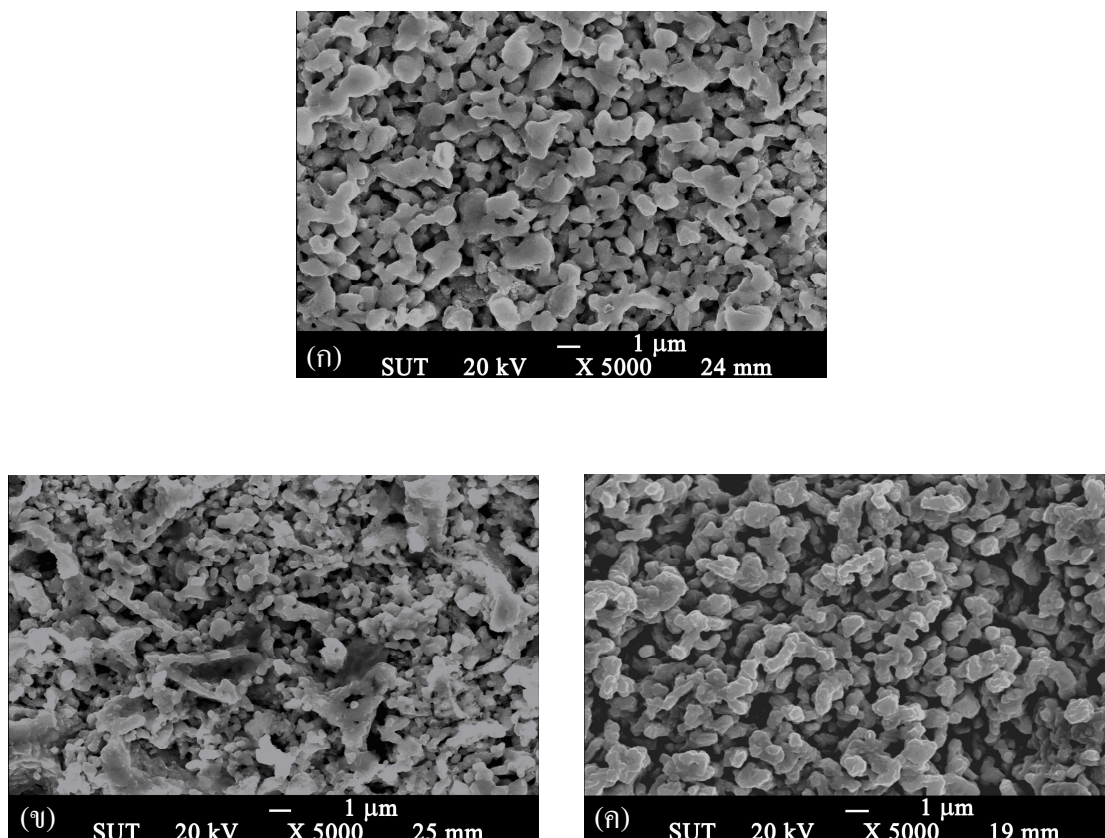
### 4.6.1 โครงสร้างจุลภาคหลังเผาผนึกของ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

เนื่องจากวัสดุในระบบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  จะเกิดการแตกตัวเป็น  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  และ  $\text{NiO}$  ที่อุณหภูมิสูงกว่า  $1200^\circ\text{C}$  ตามรูปที่ 4.39 ซึ่งแสดงผลศึกษาวิเคราะห์ด้วย XRD ของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1100$ - $1250^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงการแตกตัวของวัสดุ จึงจำกัดอุณหภูมิเผาผนึกของชิ้นงานของวัสดุในระบบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ไม่เกิน  $1100^\circ\text{C}$  ทั้งวัสดุพื้นฐาน และวัสดุที่มีตัวเติม



รูปที่ 4.39 แสดงผล XRD ของชิ้นงาน  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาผนึกเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

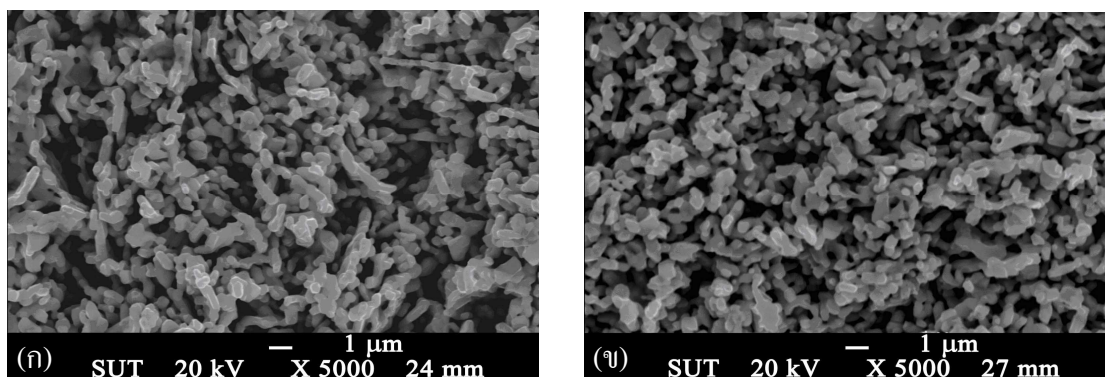
รูปที่ 4.40 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า ของชิ้นงานที่ได้จากการสังเคราะห์อนุภาคด้วยวิธีต่างกัน ได้แก่  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 4.40 แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงานที่สังเคราะห์จากวิธีต่างกัน หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง  
(ก)  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS (ข)  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$  (ค)  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่มาจากผงอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีต่างกัน พบว่าชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction เกิดการเชื่อมต่อกันระหว่างเกรนมากกว่า ซึ่งมีสาเหตุมาจากอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีนี้มีขนาดใหญ่ และไม่เกาะกันเป็นกลุ่ม ขณะที่แบบจิ้งไหลตัวได้ดี และอัดเรียงตัวกันได้แน่นกว่าผงอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม และวิธี Citrate gel ซึ่งอนุภาคมีขนาดเล็กมาก และเกาะตัวกันเป็นกลุ่ม ขณะที่แบบจิ้งไหลตัวไม่ดี จึงทำให้การจัดเรียงตัวของอนุภาคบางส่วนอัดแน่น

เป็นกลุ่ม และมีช่องว่างระหว่างกลุ่มอนุภาค โดยเฉพาะผงอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าชิ้นงานของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีความพรุนตัวสูง ซึ่งเป็นลักษณะที่ต้องการสำหรับวัสดุแคโทด เพื่อให้แก๊สเชื้อเพลิงไหลผ่านได้สะดวก แต่โดยทั่วไปชิ้นงานสำหรับการวัดค่าการนำไฟฟ้า และวัดสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนควรมีความหนาแน่นสูง แต่การจะเพิ่มอุณหภูมิเผาผิวนั้นนั้นควรหลีกเลี่ยง เนื่องจากจะเกิดการแตกตัวของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และเปลี่ยนเป็น  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  และ  $\text{NiO}$  ดังได้กล่าวแล้วข้างต้น สำหรับการเพิ่มแรงดันในการอัดขึ้นรูปจนถึง 200 MPa ไม่สามารถทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นสูงขึ้นมากนักดังรูปที่ 4.41 ซึ่งแสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 5000 เท่า ของชิ้นงาน  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาผิวนี้อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบระหว่างชิ้นงานที่ผ่านการอัดแบบทิศทางเดียวด้วยแรงดัน 50 MPa กับชิ้นงานที่อัดแบบแรงดันเท่ากันทุกทิศทางด้วยแรงดัน 200 MPa และวัสดุชนิดเดียวกันนี้ Amow et al. (2006) รายงานค่าความหนาแน่นของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.95}$  เท่ากับ 58% ของความหนาแน่นเชิงทฤษฎี จากชิ้นงานที่เตรียมโดยการอัดขึ้นรูปด้วยการอัดแบบแรงดันเท่ากันทุกทิศทางด้วยแรงดัน 300 MPa ดังนั้นการจะทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นสูงอาจต้องใช้การเตรียมกลุ่มอนุภาคให้เป็นเม็ดกลม (Granule) เพื่อให้ไหลตัวได้ดีขณะเทลงแม่แบบ และเกิดการจัดเรียงตัวกันได้แน่นขึ้น

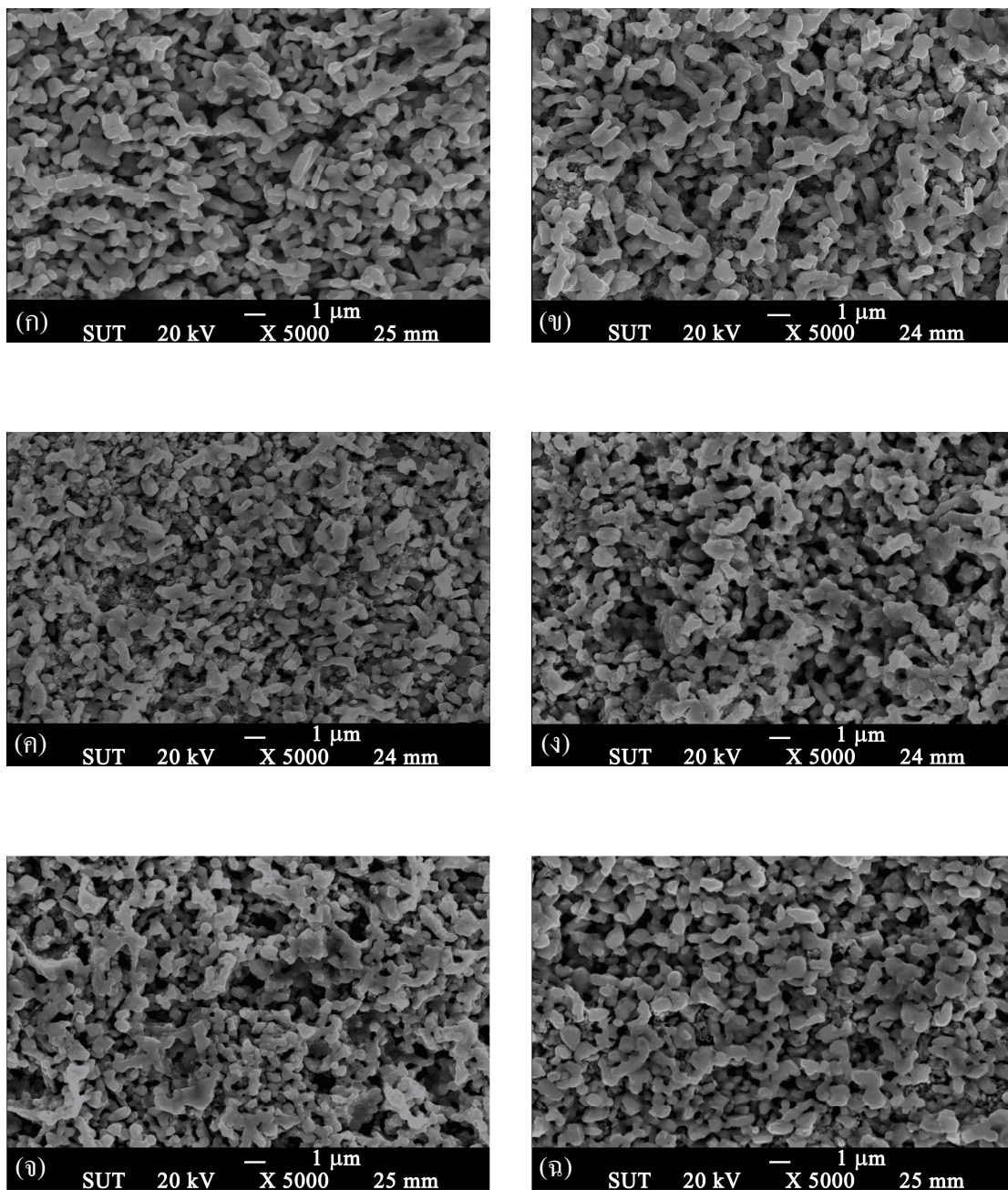


รูปที่ 4.41 แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG ที่อัดขึ้นรูปด้วยแรงดันต่างกัน หลังเผาผิวนี้อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ก) 50 MPa (ข) 200 MPa

#### 4.6.2 โครงสร้างจุลภาคหลังเผาผนึกของ $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

รูปที่ 4.42 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 5000 เท่า ของชิ้นงาน  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สังเกตได้ว่าเมื่อปริมาณ Sr เพิ่มขึ้นมีผลทำให้การเชื่อมต่อระหว่างเกรนเพิ่มมากขึ้น แสดงว่า Sr ช่วยส่งเสริมให้เกิดการเชื่อมต่อกันระหว่างเกรน ดังนั้นในตัวอย่างที่ได้ Sr อาจใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกต่ำกว่าตัวอย่างที่ไม่ได้ Sr ได้ อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้จะใช้สภาวะในการเผาผนึกที่  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เช่นเดียวกันสำหรับตัวอย่างทุกสูตร

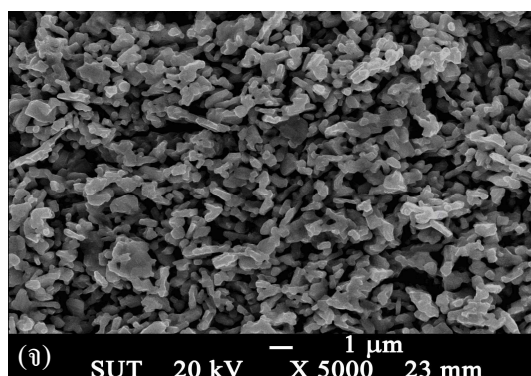
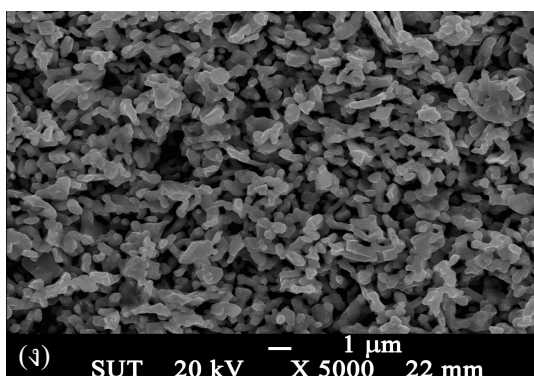
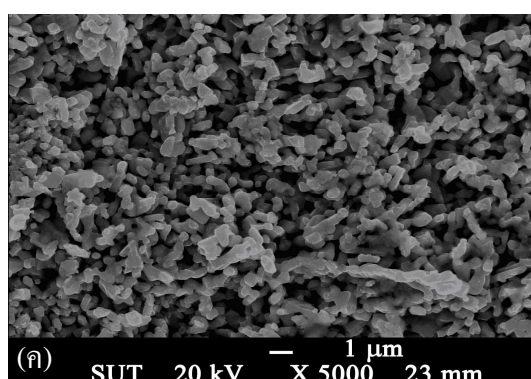
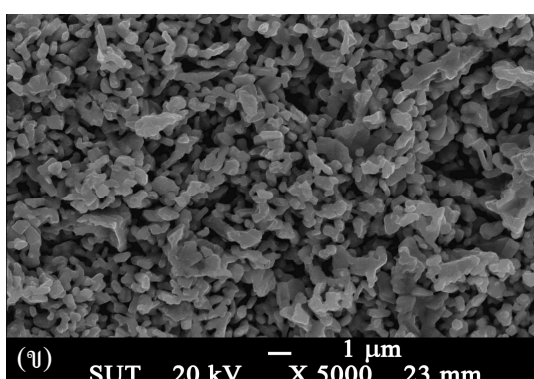
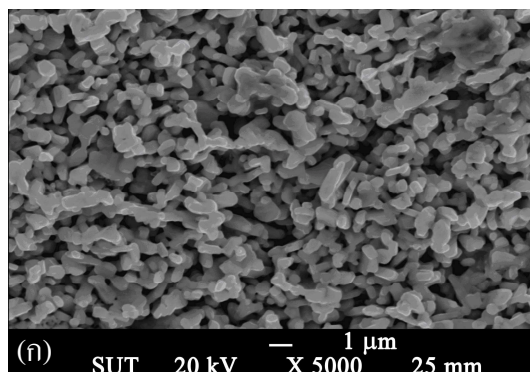




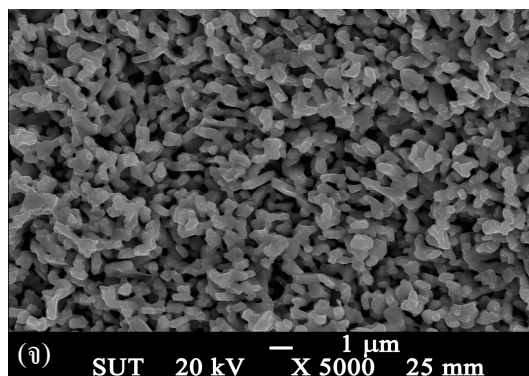
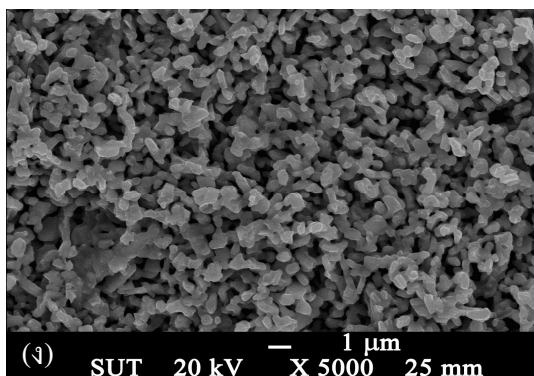
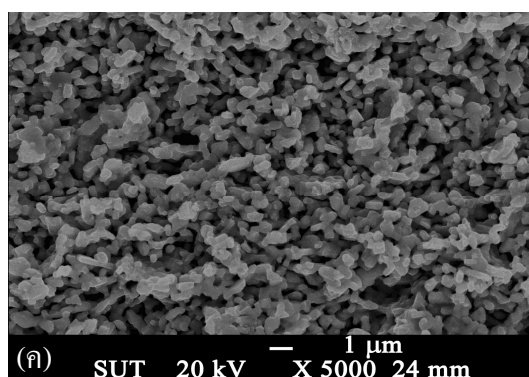
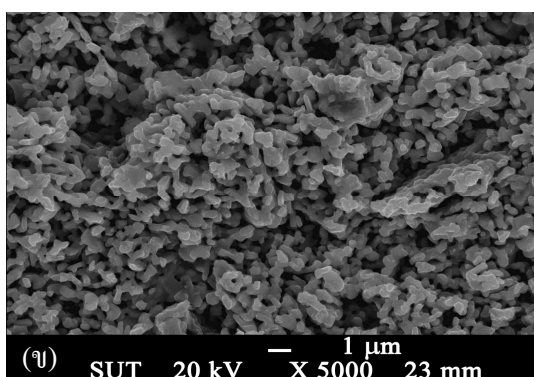
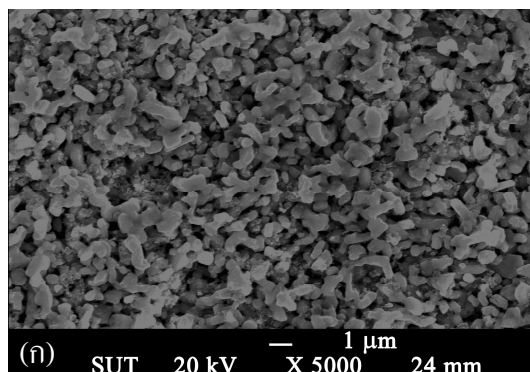
รูปที่ 4.42 แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  หลังเผาผนึก ที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง  
 (ก)  $x = 0$  (ข)  $x = 0.05$  (ค)  $x = 0.1$  (ง)  $x = 0.3$  (จ)  $x = 0.5$  (ฉ)  $x = 1$

#### 4.6.3 โครงสร้างจุลภาคหลังเผาผนึกของ $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ และ $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$

รูปที่ 4.43-4.44 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 5000 เท่า ของชิ้นงาน  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG และ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG ตามลำดับ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งสังเกตได้ว่าการได้ไป Co ลงในสารพื้นฐานทั้งสองชนิด ทำให้ขนาดเกรนลดลงเล็กน้อย สำหรับตัวอย่างที่ได้ไปด้วย Mn เนื่องจากมีเพียงเฉพาะตัวอย่างที่ได้ไปปริมาณ  $y = 0.1$  เท่านั้น จึงไม่สามารถระบุแนวโน้มได้



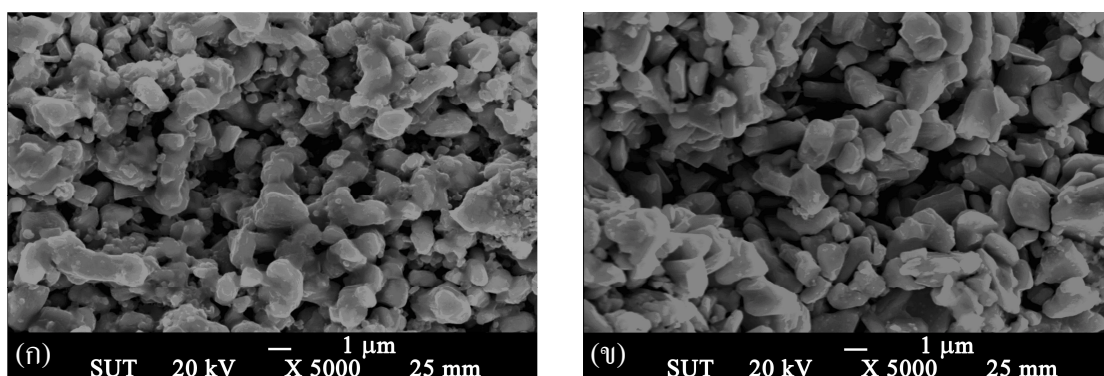
รูปที่ 4.43 แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน  
หลังเผาผนึก ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ก)  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$   
(ข)  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  (ค)  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$   
(ง)  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  (จ)  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$



รูปที่ 4.44 แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ก)  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$   
 (ข)  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  (ค)  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$   
 (ง)  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  (จ)  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$

#### 4.6.4 โครงสร้างจุลภาคหลังเผาผนึกของ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

เพื่อเปรียบเทียบสมบัติหลังเผาผนึกที่สภาวะเดียวกันกับวัสดุในระบบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  จึงเผาผนึก  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เช่นเดียวกัน ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 5000 เท่า ของชิ้นงาน  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  แสดงในรูปที่ 4.45 ซึ่งสังเกตได้ว่าชิ้นงานมีความพรุนตัว แต่น้อยกว่า และเกรนมีขนาดใหญ่กว่าวัสดุในระบบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  เนื่องจาก  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  สังเคราะห์ผงอนุภาคที่อุณหภูมิสูงกว่า และเช่นเดียวกับกรณีของวัสดุในระบบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  คือ ชิ้นงานที่มาจากผงอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction เกิดการเชื่อมต่อกันระหว่างเกรนมากกว่าชิ้นงานที่มาจากผงอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel ในทางปฏิบัติการใช้งานของวัสดุแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง ต้องการให้วัสดุมีรูพรุนเพื่อให้ป้อนแก๊สออกซิเจนเข้าสู่เซลล์ได้สะดวก ดังนั้นชิ้นงานที่มาจากผงอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel จึงเหมาะในการนำไปใช้งานมากกว่า



รูปที่ 4.45 แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงานหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

(ก)  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS (ข)  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG

#### 4.7 การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ

วัดค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแบบแรงดันเท่ากันทุกทิศทาง ด้วยแรงดัน 200 MPa และเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ค่าความหนาแน่น ค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่าง ๆ และค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy,  $E_a$ ) สำหรับการนำไฟฟ้า ซึ่งคำนวณได้จากค่าความชันของกราฟ Arrhenius plots ของชิ้นงานทั้งในระบบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  แสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ความหนาแน่นของซึ้นงาน ค่าการนำไฟฟ้า และค่า Activation energy ( $E_a$ ) ของซึ้นงาน ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

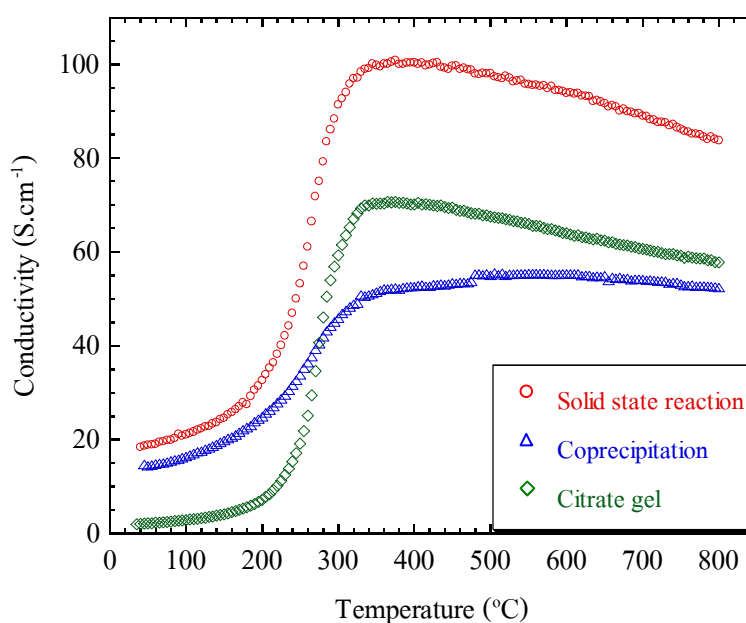
ชื่อตัวอย่าง	ความหนาแน่น ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	ค่าการนำไฟฟ้า ( $\text{S.cm}^{-1}$ )			$E_a$ (eV)
		400°C	600°C	800°C	
$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS	4.44	100	94	84	0.046
$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$	3.75	53	55	52	0.073
$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	3.94	70	64	58	0.042
$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (50 MPa)*	3.30	43	42	39	0.058
$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (200 MPa)*	3.83	58	54	48	0.044
$\text{La}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	3.88	78	69	61	0.034
$\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	3.98	96	81	71	0.024
$\text{La}_{2.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	3.88	26	26	22	0.050
$\text{La}_{2.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	3.70	20	21	21	0.075
$\text{La}_2\text{SrNi}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	3.74	63	58	54	0.047
$\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	3.69	37	34	31	0.044
$\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	3.78	40	40	38	0.066
$\text{La}_3\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	3.66	32	35	35	0.087
$\text{La}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	3.72	18	24	26	0.131
$\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	3.69	47	42	38	0.039
$\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	3.82	67	61	55	0.042
$\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	3.78	48	50	48	0.075
$\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	3.77	28	34	35	0.112
$\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS	3.68	0.77	1.48	2.42	0.244
$\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	3.24	0.29	0.68	0.99	0.268

\* เป็นซึ้นงานที่ขึ้นรูปจากผงอนุภาคเดียวกัน และเผาผนึกพร้อมกัน

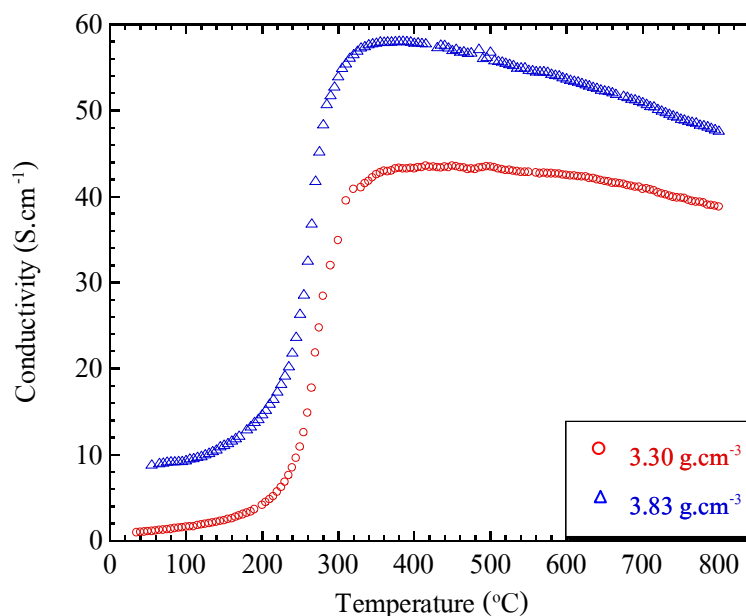
#### 4.7.1 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุในระบบ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

##### 4.7.1.1 ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

รูปที่ 4.46 แสดงค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 50-800°C ของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่เตรียมจากผงอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีต่างกัน พบว่าในช่วงอุณหภูมิประมาณ 50-350°C วัสดุแสดงลักษณะการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) คือ ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยในช่วงอุณหภูมิ 50-200°C ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ และเพิ่มสูงขึ้น อย่างฉับพลันในช่วงอุณหภูมิ 200-350°C แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 350°C ลักษณะการนำไฟฟ้าเปลี่ยนไปเป็นแบบโลหะ คือ ค่าการนำไฟฟ้าคงที่ หรือลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าของตัวอย่างที่เตรียมจากอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีต่างกัน พบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด ตัวอย่างจากวิธี Citrate gel มีค่าสูงรองลงมา และตัวอย่างจากวิธีตกตะกอนร่วมมีค่าการนำไฟฟ้าต่ำที่สุด เนื่องจากขั้นตอนงานของ Solid state reaction มีความหนาแน่นสูงที่สุด ดังแสดงในตารางที่ 4.6 และแสดงการเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่มีความหนาแน่นต่างกันในรูปแบบที่ 4.47



รูปที่ 4.46 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่เตรียมจากผงอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีต่างกัน



รูปที่ 4.47 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  ที่มีความหนาแน่นต่างกัน

จากรูปที่ 4.47 ซึ่งแสดงค่าการนำไฟฟ้าของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  เปรียบเทียบกันระหว่างชิ้นงานที่อัดขึ้นรูปแบบทิสทางเดียวด้วยแรงดัน 50 MPa กับชิ้นงานที่ผ่านการอัดแบบแรงดันเท่ากันทุกทิศทางด้วยแรงดัน 200 MPa คำนวณความหนาแน่นของชิ้นงานได้เท่ากับ 3.30 และ 3.83  $\text{g.cm}^{-3}$  ตามลำดับ ซึ่งชิ้นงานทั้งสองชิ้นนี้ใช้ผงอนุภาคชุดเดียวกัน และเผาผนึกพร้อมกัน เห็นได้ชัดว่าชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูง มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าชิ้นงานที่มีความหนาแน่นต่ำ

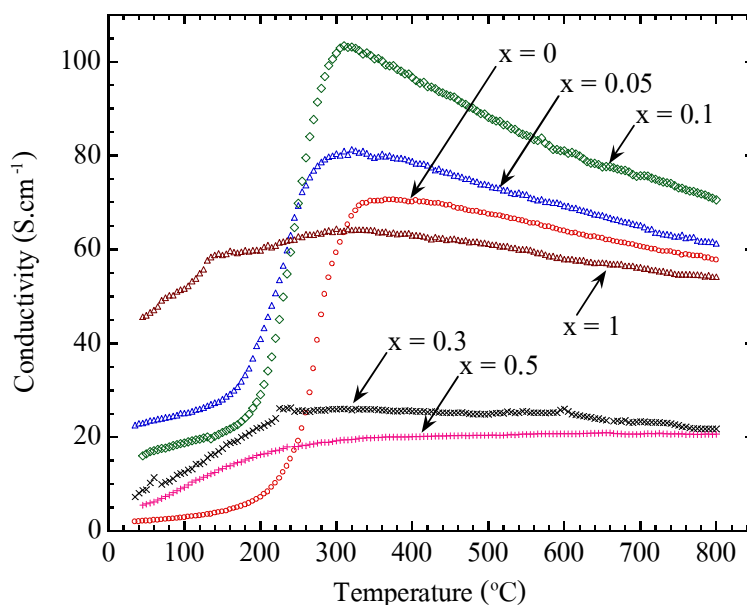
#### 4.7.1.2 ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

รูปที่ 4.48 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิในช่วง 50-850°C และรูปที่ 4.49 แสดง Arrhenius plots ในช่วงอุณหภูมิ 350-800°C ของ  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  เห็นได้ว่าทุกตัวอย่างแสดงลักษณะการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำในช่วงอุณหภูมิประมาณ 50-200°C และเปลี่ยนลักษณะการนำไฟฟ้าไปเป็นแบบโลหะที่อุณหภูมิสูงขึ้น เช่นเดียวกับ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  โดยอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะการนำไฟฟ้า (Transition temperature) มีแนวโน้มต่ำลงเมื่อได้ Sr ในปริมาณมากขึ้น และจาก Arrhenius plots จะเห็นได้ชัดว่า เมื่อเปรียบเทียบตัวอย่างในกลุ่มที่ยังคงเป็นเฟสเดี่ยวของเฟส RP ที่มี  $n = 2$  ได้แก่ ตัวอย่างที่ได้ Sr ในปริมาณ  $x \leq 0.1$  พบว่าตัวอย่าง  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีค่าการนำไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิ 350-800°C สูงกว่า  $\text{La}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ตามลำดับ โดยชิ้นงาน  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่สังเคราะห์ผงอนุภาคด้วยวิธี Citrate gel

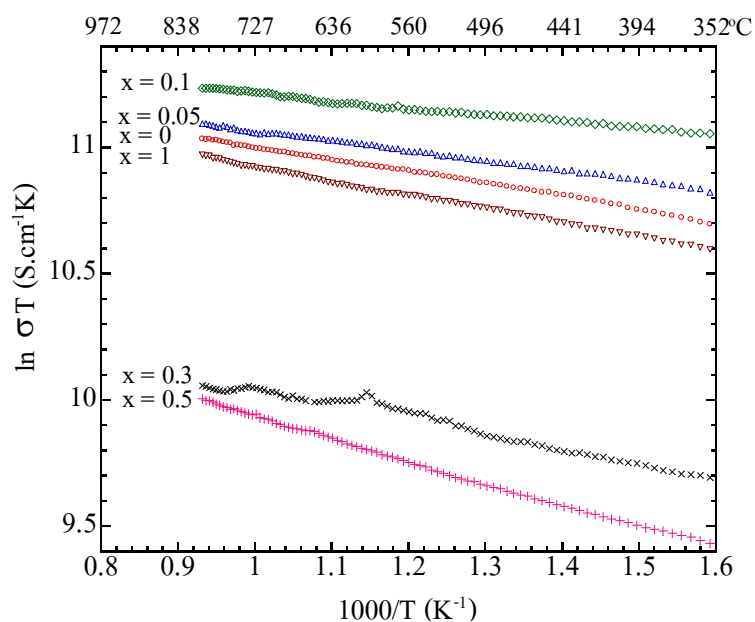


และมีความหนาแน่น  $3.98 \text{ g.cm}^{-3}$  มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ  $103 \text{ S.cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิ  $320^\circ\text{C}$  และมีค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $400$   $600$  และ  $800^\circ\text{C}$  เท่ากับ  $96$   $81$  และ  $71 \text{ S.cm}^{-1}$  ตามลำดับ สูงกว่าค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่ำกว่าของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่สังเคราะห์ผงอนุภาคด้วยวิธี Citrate gel เช่นเดียวกัน และมีความหนาแน่น  $3.94 \text{ g.cm}^{-3}$  ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ  $70 \text{ S.cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิ  $365^\circ\text{C}$  และมีค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $400$   $600$  และ  $800^\circ\text{C}$  เท่ากับ  $70$   $64$  และ  $58 \text{ S.cm}^{-1}$  ตามลำดับ แสดงว่าการได้ Sr ช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น

สำหรับตัวอย่างในกลุ่มที่ไม่ได้เฟสเดี่ยวของเฟส RP ที่มี  $n = 2$  คือตัวอย่างที่ได้ Sr ในปริมาณ  $x = 0.3-1$  มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่า  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  เนื่องจากเป็นสารที่มีเฟสของ  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  (เฟส RP ที่มี  $n = 1$ ) ปนกับ NiO ซึ่งโดยปกติเมื่อเปรียบเทียบระหว่างสาร RP ในระบบเดียวกัน สำหรับสารที่ไม่ได้เป่า ค่าการนำไฟฟ้าจะสูงขึ้นเมื่อจำนวน  $n$  มากขึ้น โดยค่าการนำไฟฟ้าของตัวอย่างในกลุ่มที่ไม่ได้เฟสเดี่ยว เรียงตามลำดับจากสูงไปต่ำ คือ  $x = 1 > 0.3 > 0.5$  ซึ่งสาเหตุที่ค่าการนำไฟฟ้าไม่เป็นแนวโน้มตามปริมาณการได้ Sr เป็นผลมาจากความแตกต่างของเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออน ซึ่งได้อธิบายไว้ในส่วนของการศึกษาเลขออกซิเดชันด้วยเทคนิค XANES



รูปที่ 4.48 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG

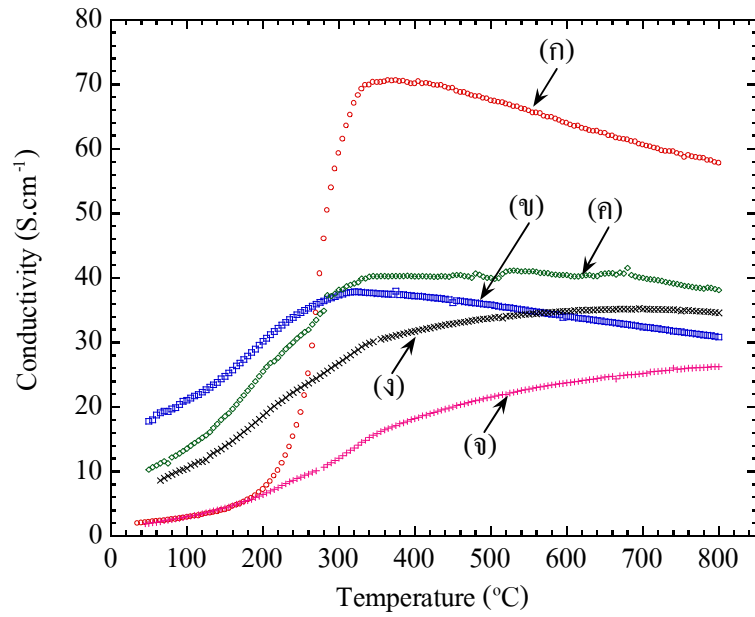


รูปที่ 4.49 Arrhenius plots ของ  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$

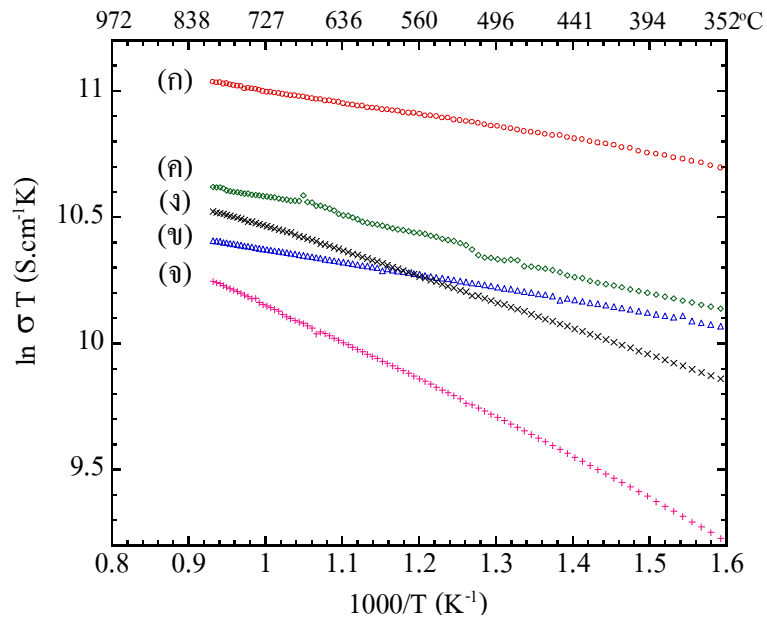
#### 4.7.1.3 ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ และ $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$

รูปที่ 4.50 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิ และรูปที่ 4.51 แสดง Arrhenius plots ของ  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  จะเห็นได้ว่าทุกตัวอย่างที่ได้ปด้วย Mn หรือ Co มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่าสารพื้นฐาน คือ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  ค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูงกว่า  $300^\circ\text{C}$  ของ  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  มีค่าต่ำกว่า เมื่อเทียบกับ  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  ที่ได้ปในปริมาณ  $y = 0.1$  เท่ากัน และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างที่ได้ปด้วย Co ปริมาณต่างกัน พบว่าการนำไฟฟ้ามีค่าลดลงเมื่อปริมาณ Co มากขึ้น

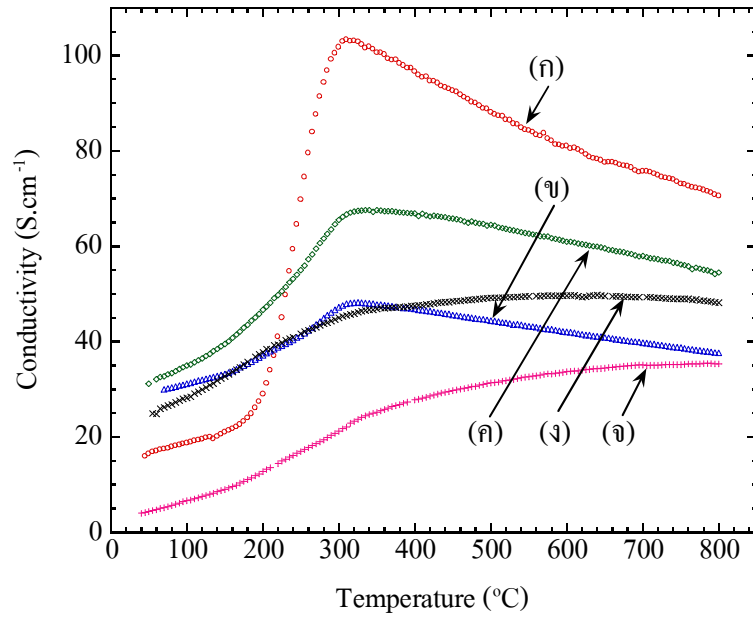
รูปที่ 4.52 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิ และรูปที่ 4.53 แสดง Arrhenius plots ของ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  ซึ่งมีแนวโน้มเช่นเดียวกับสารในกลุ่ม  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  คือ ทุกตัวอย่างที่ได้ป Mn หรือ Co มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่าสารพื้นฐาน คือ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูงกว่า  $300^\circ\text{C}$  ของ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  มีค่าต่ำกว่า เมื่อเทียบกับ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างที่ได้ปด้วย Co ปริมาณต่างกัน พบว่าการนำไฟฟ้ามีค่าลดลงเมื่อปริมาณ Co มากขึ้น



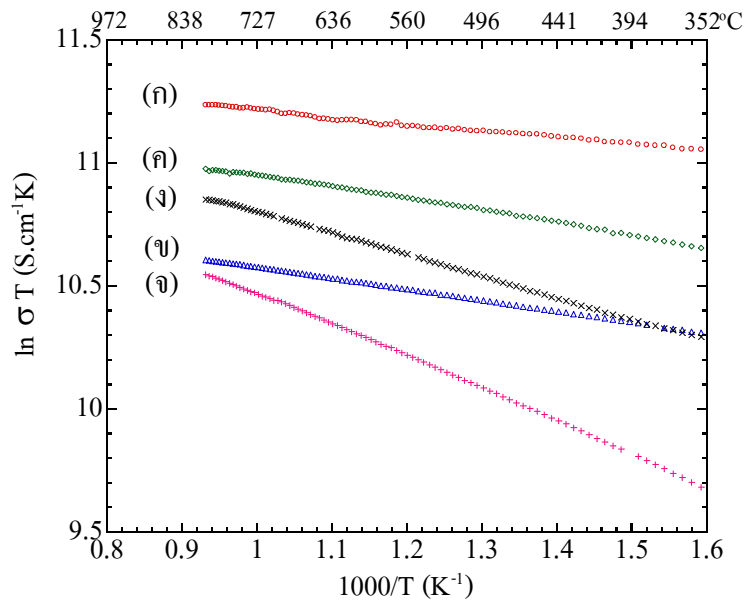
รูปที่ 4.50 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ (ก)  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  (ข)  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ค)  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ง)  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (จ)  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG



รูปที่ 4.51 Arrhenius plots ของ (ก)  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  (ข)  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ค)  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ง)  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (จ)  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG



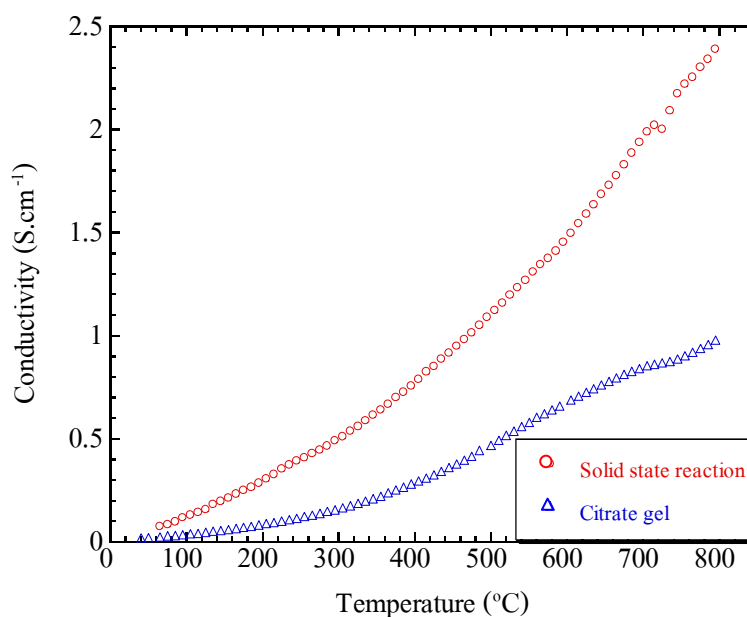
รูปที่ 4.52 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ (ก)  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$   
 (ข)  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  (ค)  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$   
 (ง)  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  (จ)  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$



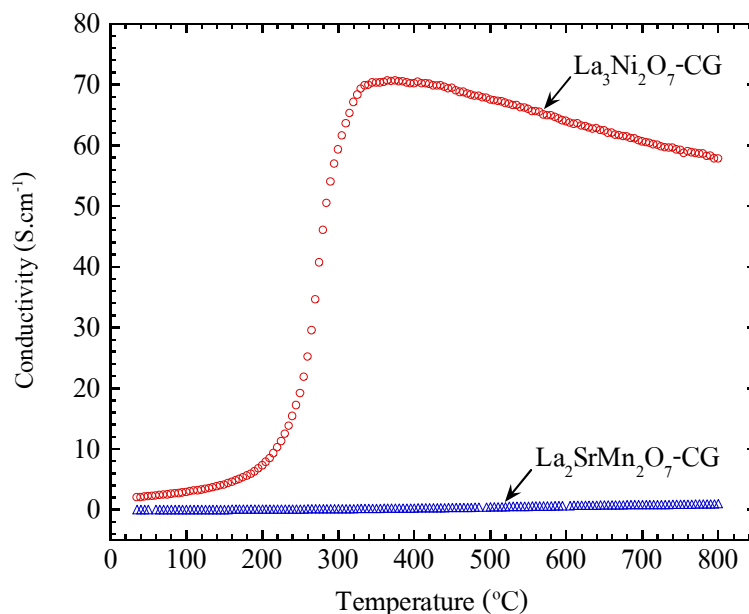
รูปที่ 4.53 Arrhenius plots ของ (ก)  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  (ข)  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$   
 (ค)  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  (ง)  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$   
 (จ)  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$

#### 4.7.2 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุในระบบ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

รูปที่ 4.54 แสดงค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 50-800°C ของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่เตรียมจากผงอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีต่างกัน พบว่าวัสดุแสดงลักษณะการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำตลอดช่วงอุณหภูมิ 50-800°C และชิ้นงานที่เตรียมจากผงอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า เนื่องจากชิ้นงานมีความหนาแน่นมากกว่า ตัวอย่างที่เตรียมจากผงอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วย Citrate gel โดย  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG ที่มีความหนาแน่น  $3.24 \text{ g.cm}^{-3}$  มีค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 400 600 และ 800°C เท่ากับ 0.3 0.7 และ  $1 \text{ S.cm}^{-1}$  ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ต่ำมาก ไม่เหมาะที่จะพัฒนาเป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง อย่างไรก็ตามแนวทางการปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าอาจทำได้โดยการเพิ่มปริมาณ Sr ให้สูงขึ้น



รูปที่ 4.54 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่เตรียมจากผงอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีต่างกัน



รูปที่ 4.55 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่เตรียมจากผงอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel

รูปที่ 4.55 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเปรียบเทียบกันระหว่างวัสดุในระบบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ของชิ้นงานที่เตรียมจากผงอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel เมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 800°C พบว่าวัสดุ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มากกว่า 50 เท่า ซึ่งแนวโน้มนี้พบได้ในวัสดุ RP ที่มี  $n = 1$  เช่นเดียวกัน โดยค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 900°C ของ  $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$  มีค่าประมาณ  $60 \text{ S.cm}^{-1}$  (Amow, Davidson, and Skinner, 2006) และของ  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.2-0.6$ ) มีค่าประมาณ  $6 \text{ S.cm}^{-1}$  (Munnings et al., 2006)

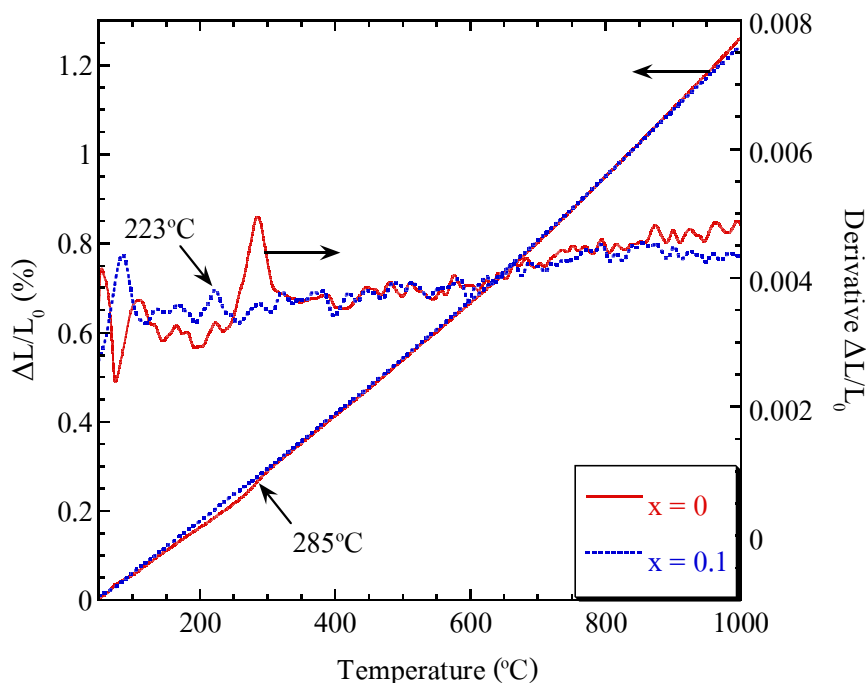
#### 4.8 การศึกษาการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุ

ชิ้นงานที่นำมาทดสอบเป็นชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยการอัดแบบแรงดันเท่ากันทุกทิศทางด้วยแรงดัน 200 MPa และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง วัดค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 50-1000°C สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุแต่ละชนิดแสดงในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (TEC) ของชิ้นงานหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ชื่อตัวอย่าง	ความหนาแน่น (g.cm <sup>-3</sup> )	สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (x 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )		
		50-800°C	200-1000°C	ช่วงอุณหภูมิที่กราฟเปลี่ยนความชัน
La <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>7±δ</sub> -SS	4.44	12.89	13.88	50-293°C: 11.47 293-800°C: 13.56
La <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>7±δ</sub> -K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.75	12.31	13.31	50-292°C: 10.78 292-800°C: 13.03
La <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>7±δ</sub> -CG	3.94	12.61	13.73	50-285°C: 11.14 285-800°C: 13.28
La <sub>2.95</sub> Sr <sub>0.05</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>7±δ</sub> -CG	3.88	13.15	14.02	50-269°C: 11.93 269-800°C: 13.65
La <sub>2.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>7±δ</sub> -CG	3.98	12.56	13.34	50-223°C: 11.33 223-800°C: 12.93
La <sub>2.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>7±δ</sub> -CG	3.88	13.40	13.62	
La <sub>2.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>7±δ</sub> -CG	3.70	13.68	13.92	
La <sub>2</sub> SrNi <sub>2</sub> O <sub>7±δ</sub> -CG	3.74	13.51	14.24	
La <sub>3</sub> Ni <sub>1.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>7±δ</sub> -CG	3.69	12.94	13.02	
La <sub>3</sub> Ni <sub>1.9</sub> Co <sub>0.1</sub> O <sub>7±δ</sub> -CG	3.78	13.86	14.25	
La <sub>3</sub> Ni <sub>1.7</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>7±δ</sub> -CG	3.66	14.33	14.60	
La <sub>3</sub> Ni <sub>1.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>7±δ</sub> -CG	3.72	15.34	15.56	
La <sub>2.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Ni <sub>1.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>7±δ</sub> -CG	3.69	10.38	11.48	
La <sub>2.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Ni <sub>1.9</sub> Co <sub>0.1</sub> O <sub>7±δ</sub> -CG	3.82	14.39	16.15	
La <sub>2.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Ni <sub>1.7</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>7±δ</sub> -CG	3.78	15.95	16.53	
La <sub>2.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Ni <sub>1.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>7±δ</sub> -CG	3.77	14.77	14.91	
La <sub>2</sub> SrMn <sub>2</sub> O <sub>7±δ</sub> -SS	3.68	10.66	11.35	50-334°C: 10.00 334-512°C: 9.59 512-703°C: 11.43 703-800°C: 12.99
La <sub>2</sub> SrMn <sub>2</sub> O <sub>7±δ</sub> -CG	3.24	9.89	10.45	50-356°C: 9.30 356-516°C: 8.36 516-800°C: 11.40

#### 4.8.1 การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุในระบบ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$



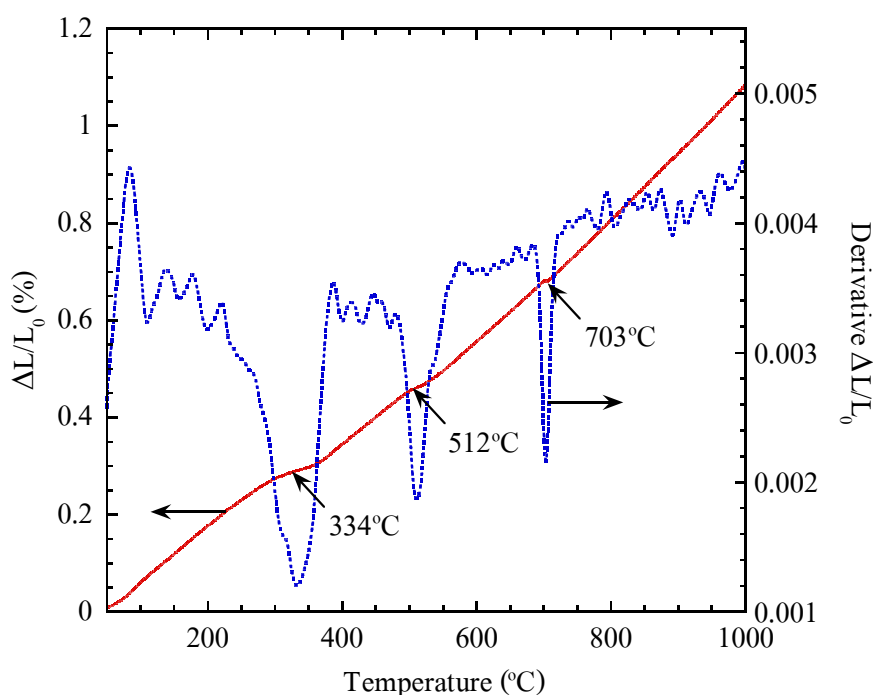
รูปที่ 4.56 แสดงกราฟการขยายตัวเนื่องจากความร้อน และอนุพันธ์ลำดับที่ 1 ของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG และ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาผนึก ที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

รูปที่ 4.56 แสดงกราฟการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG และ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG เส้นกราฟของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG มีการเปลี่ยนแปลงความชันที่อุณหภูมิ  $285^\circ\text{C}$  ซึ่ง Amow et al. (2006) รายงานการเปลี่ยนแปลงในกรณีเดียวกันของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.95}$  ที่อุณหภูมิ  $275^\circ\text{C}$  และอธิบายว่าเกิดจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของวัสดุจาก Orthorhombic ไปเป็น Tetragonal ขณะที่เส้นกราฟของ  $\text{La}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG (ซึ่งไม่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.50) และ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG ไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงความชันที่ชัดเจน แต่สังเกตได้จากอนุพันธ์ลำดับที่ 1 มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยที่อุณหภูมิ  $269^\circ\text{C}$  และ  $223^\circ\text{C}$  ตามลำดับ เนื่องมาจากการได้ Sr ทำให้โครงสร้างผลึกเปลี่ยนไปจนเกือบเป็น Tetragonal ดังแสดงในผลการศึกษาวงศาของวัสดุ ในรูปที่ 4.18 สำหรับตัวอย่างที่ได้ Sr ในปริมาณมากขึ้น ไม่สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงของการขยายตัวเนื่องจากความร้อนที่ชัดเจน ทั้งจากกราฟการขยายตัว และจากอนุพันธ์ลำดับที่ 1



จากตารางที่ 4.7  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีค่า TEC ในช่วงอุณหภูมิ 50-800°C ประมาณ  $12.3-12.9 \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$  ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของชั้นงาน โดยชั้นงานที่มีความหนาแน่นสูงมีค่า TEC สูงกว่าชั้นงานที่มีความหนาแน่นต่ำ ค่า TEC มีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อได้ปด้วย Sr หรือ Co และมีแนวโน้มต่ำลงเมื่อได้ปด้วย Mn สำหรับ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ซึ่งเป็นวัสดุที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดในงานวิจัยนี้ มีค่า TEC ในช่วงอุณหภูมิ 50-800°C ประมาณ  $12.6 \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$  การที่ค่า TEC ของตัวอย่างที่ได้ปด้วย Co มีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อปริมาณ Co มากขึ้น เป็นลักษณะเช่นเดียวกับแนวโน้มที่พบในวัสดุเพอโรฟสไกต์ ซึ่งอธิบายได้จากการเปลี่ยนแปลง Spin state ของ  $\text{Co}^{3+}$  ที่อุณหภูมิสูง จาก Low spin ไปเป็น High spin ส่งผลให้ขนาดของ  $\text{Co}^{3+}$  ใหญ่ขึ้นจึงเกิดการขยายตัวเพิ่มขึ้น (Señais-Rodríguez and Goodenough, 1995; Lee and Manthiram, 2006)

#### 4.8.2 การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุในระบบ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$



รูปที่ 4.57 แสดงกราฟการขยายตัวเนื่องจากความร้อน และอนุพันธ์ลำดับที่ 1 ของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังเผาผลาญที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

จากตารางที่ 4.7  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีค่า TEC ในช่วงอุณหภูมิ 50-800°C ประมาณ  $9.9-10.7 \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$  ต่ำกว่าวัสดุในระบบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  รูปที่ 4.57 แสดงกราฟการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS ซึ่งสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงความชันอย่างชัดเจนที่อุณหภูมิ

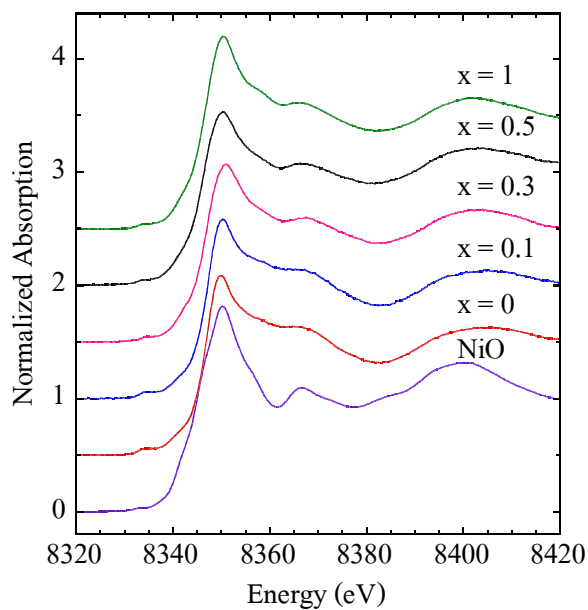
334°C 512°C และ 703°C ทั้งจากกราฟการขยายตัวและอนุพันธ์ลำดับที่ 1 ซึ่งน่าจะเกิดมาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของวัสดุเช่นเดียวกับกรณีของวัสดุในระบบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  แต่ยังไม่พบรายงานการวิจัยเกี่ยวกับโครงสร้างของวัสดุในระบบนี้ที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากงานวิจัยส่วนใหญ่จะศึกษาในสภาวะที่ต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง อย่างไรก็ตามการที่วัสดุชนิดนี้มีการเปลี่ยนแปลงของค่า TEC อย่างชัดเจนในช่วงอุณหภูมิที่ต้องการใช้งาน คือ 600-800°C เป็นสิ่งที่ควรหลีกเลี่ยงเพราะเสี่ยงต่อการแยกตัวของวัสดุประกอบเซลล์

#### 4.9 การศึกษาเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนด้วยเทคนิค XANES

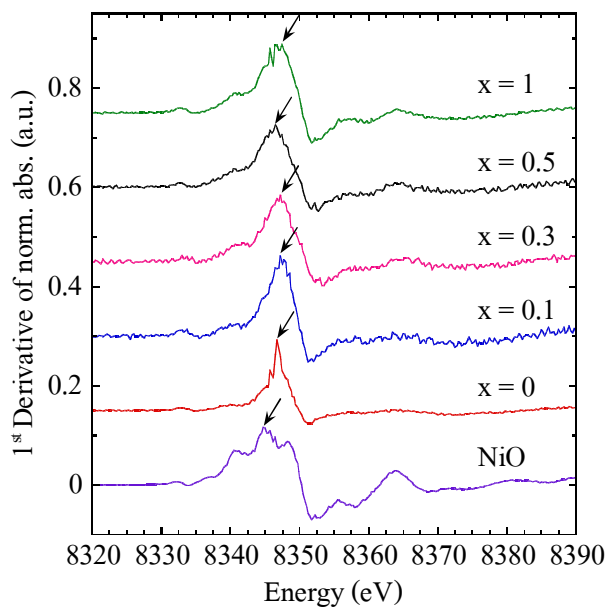
เทคนิค XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) เป็นการศึกษาวัสดุโดยอาศัยคุณสมบัติการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ซึ่งค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืน (Edge energy,  $E_0$ ) เป็นคุณลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ ในกรณีที่อะตอมมีสถานะออกซิเดชันเท่ากับศูนย์ ค่าพลังงานที่ Edge จะมีค่าเท่ากับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน และค่าพลังงานที่ Edge จะสูงขึ้นเมื่อเลขออกซิเดชันมากขึ้น ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิค XANES ในการศึกษาเลขออกซิเดชันของไอออนได้โดยเปรียบเทียบจากค่าพลังงานที่ Edge

รูปที่ 4.58 แสดงสเปกตรัม XANES ที่ Ni K-edge ของสารมาตรฐาน คือ NiO เปรียบเทียบกับ  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C การพิจารณาพลังงานที่ Ni K-edge สังเกตได้ง่ายกว่าเมื่อดูจากพิกของอนุพันธ์ลำดับที่ 1 ดังแสดงด้วยลูกศรในรูปที่ 4.59 ค่าพลังงานที่ Ni K-edge ที่หาได้จากพิกของอนุพันธ์ลำดับที่ 1 แสดงในตารางที่ 4.8

พลังงานที่ Ni K-edge ของ NiO ที่ใช้เป็นสารมาตรฐานสำหรับอ้างอิงพลังงานของ  $\text{Ni}^{2+}$  วัดได้เท่ากับ 8345.0 eV ส่วนตัวอย่าง  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  วัดพลังงานที่ Ni K-edge ได้ในช่วง 8346.7-8347.3 eV สอดคล้องกับการศึกษาเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนใน  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$  และ  $\infty$ ) ของ Park et al. (2001) ที่รายงานค่าพลังงานที่ Ni K-edge ในช่วง 8345-8350 eV พลังงานที่ Ni K-edge ของ  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีค่าสูงกว่า NiO แสดงว่านิกเกิลไอออนใน  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีเลขออกซิเดชันมากกว่า +2 คือ มีทั้ง  $\text{Ni}^{2+}$  และ  $\text{Ni}^{3+}$  ผสมกัน ซึ่งคล้ายกับกรณีการศึกษาเลขออกซิเดชันของ Ni ไอออนของ Sánchez et al. (2001) ใน  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3.08}$  ซึ่งรายงานว่า เลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนมีทั้ง  $\text{Ni}^{2+}$  และ  $\text{Ni}^{3+}$  ผสมกัน โดยสังเกตได้จากพลังงานที่ Ni K-edge ของสารประกอบชนิดนี้มีค่าอยู่ระหว่างพลังงานที่ Ni K-edge ของ  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  กับ  $\text{LaNiO}_3$  ที่ใช้เป็นสารมาตรฐานสำหรับอ้างอิงพลังงานของ  $\text{Ni}^{2+}$  และ  $\text{Ni}^{3+}$  ตามลำดับ



รูปที่ 4.58 สเปกตรัม XANES ที่ Ni K-edge ของสารมาตรฐาน NiO และสารสังเคราะห์  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$



รูปที่ 4.59 อนุพันธ์ลำดับที่ 1 ของสเปกตรัม XANES ที่ Ni K-edge ของสารมาตรฐาน NiO และสารสังเคราะห์  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$

ตารางที่ 4.8 ค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืน Ni K-edge ของ  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG

ชื่อตัวอย่าง	พลังงาน Ni K-edge ที่พีคของอนุพันธ์ลำดับที่ 1 (eV)
NiO	8345.0
x = 0	8346.9
x = 0.1	8347.3
x = 0.3	8346.9
x = 0.5	8346.4
x = 1	8347.0

เมื่อเปรียบเทียบค่าพลังงานที่ Ni K-edge ของตัวอย่างในกลุ่ม  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่ยังคงเป็นเฟสเดียวของสาร RP ที่มี  $n = 2$  คือ ตัวอย่างที่ได้ไป Sr ในปริมาณ  $x \leq 0.1$  ได้แก่  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  พบว่าพลังงานของ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีค่าสูงกว่า  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  แสดงว่าเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนในตัวอย่าง  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  สูงกว่า คือ มีปริมาณของ  $\text{Ni}^{3+}$  มากกว่า ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  สอดคล้องกับการศึกษาของ Park et al. (2001) ที่รายงานว่าค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุในระบบ  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ขึ้นอยู่กับจำนวนชั้น  $n$  และปริมาณของ  $\text{Ni}^{3+}$  สำหรับตัวอย่างในกลุ่มที่ไม่ได้เฟสเดียวของสาร RP ที่มี  $n = 2$  คือ ตัวอย่างที่ได้ไป Sr ในปริมาณ  $x = 0.3-1$  มีค่าพลังงานที่ Ni K-edge เรียงตามลำดับจากสูงไปต่ำ ดังนี้  $x = 1 > 0.3 > 0.5$  แสดงว่าเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนในตัวอย่าง  $x = 1$  สูงกว่า  $x = 0.3$  และ  $x = 0.5$  ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้ของตัวอย่างทั้งสามนี้ ที่เรียงตามลำดับจากสูงไปต่ำ คือ  $x = 1 > 0.3 > 0.5$  การที่ตัวอย่าง  $x = 1$  มีค่าพลังงานที่ Ni K-edge สูงกว่า  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  แต่กลับมีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่า เนื่องจากตัวอย่าง  $x = 1$  มีเฟสเป็นสาร RP ที่มี  $n = 1$  ขณะที่ตัวอย่าง  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีเฟสเป็นสาร RP ที่มี  $n = 2$  ซึ่งโดยทั่วไปแล้ววัสดุในระบบ RP ที่มีจำนวนชั้น  $n$  มากกว่าจะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้แบ่งวัสดุพื้นฐานออกเป็น 3 ระบบ คือ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$   $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  โดยมุ่งเน้นศึกษาปริมาณการได้ Sr Mn และ Co ใน  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และการได้ Ni และ Co ใน  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  เพื่อให้วัสดุมีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น และศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์วัสดุทั้ง 3 ระบบ ด้วยวิธีการที่แตกต่างกัน 3 วิธี คือ วิธี Solid state reaction วิธีตกตะกอนร่วม และวิธี Citrate gel รวมทั้งศึกษาผลของเลขออกซิเดชันของนิกเกิล ไอออนที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุในระบบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่ได้โดย Sr มีชื่อสรุปงานวิจัยดังนี้

##### 5.1.1 วัสดุในระบบ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

###### 5.1.1.1 สภาวะในการสังเคราะห์

1. อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาแคลไซน์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction คือ  $1200^\circ\text{C}$
2. สารที่ช่วยให้ตกตะกอนที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม คือ โพลแทสเซียมคาร์บอเนต และโซเดียมคาร์บอเนต ส่วนแอมโมเนียมคาร์บอเนต และแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตไม่เหมาะสม เนื่องจากมีค่า pH ต่ำเกินไป โดยการตกตะกอนเกิดได้ที่อุณหภูมิห้อง ค่า pH ที่เหมาะสมสำหรับการตกตะกอน คือ 9 และอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาแคลไซน์ คือ  $1200^\circ\text{C}$
3. ปริมาณของกรดซิตริกที่เหมาะสมในการสังเคราะห์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Citrate gel คือ ปริมาณโดยโมลของกรดซิตริกเป็น 1.5 เท่า ของปริมาณโมลรวมของไอออนบวกใน  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาแคลไซน์ คือ  $1100^\circ\text{C}$
4. อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาแคลไซน์  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่ได้โดย Sr หรือ Co ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel คือ  $1100^\circ\text{C}$
5. การเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า  $1200^\circ\text{C}$  ทำให้สารเปลี่ยนจาก  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  (เฟส RP ที่มี  $n = 2$ ) ไปเป็น  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (เฟส RP ที่มี  $n = 1$ ) และ NiO

### 5.1.1.2 ปริมาณการโด๊ป

1. ปริมาณการโด๊ป Sr แทนที่ตำแหน่ง La ใน  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ยังคงได้เฟสเดียวเมื่อ  $x \leq 0.1$  ถ้าโด๊ปมากกว่านี้จะเกิดแยกตัวออกเป็นเฟสของ  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  (เฟส RP ที่มี  $n = 1$ ) และ NiO
2. การโด๊ป Mn แทนที่ตำแหน่ง Ni ใน  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  ไม่สามารถเกิดเป็นเฟสเดียวได้ แต่จะเกิดแยกตัวออกเป็นเฟสของ  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{LaMnO}_3$  และ  $\text{La}_2\text{O}_3$
3. ปริมาณการโด๊ป Co แทนที่ตำแหน่ง Ni ใน  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  ยังคงได้เฟสเดียวเมื่อ  $y \leq 0.1$  หากโด๊ปมากกว่านี้จะพบ  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  เป็นเฟสเจือปน
4. การโด๊ป Mn หรือ Co ใน  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $N = \text{Mn, Co}$ ) ไม่สามารถเกิดเป็นเฟสเดียวได้ แต่จะพบ  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  เป็นเฟสเจือปน

### 5.1.1.3 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุ

1. วัสดุในระบบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ทุกตัวสามารถเผาผนึกได้ที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
2. โครงสร้างจุลภาคหลังเผาผนึกของวัสดุมีลักษณะเป็นรูพรุน โดยวัสดุที่ได้จากการสังเคราะห์ผงอนุภาคด้วยวิธี Solid state reaction เกิดการเชื่อมต่อกันระหว่างเกรนมากกว่าวัสดุที่ได้จากการสังเคราะห์ผงอนุภาคด้วยวิธีตกตะกอนร่วม และวิธี Citrate gel เนื่องจากผงอนุภาคที่ได้จาก 2 วิธีหลัง แม้จะมีขนาดเล็กกว่าแต่มีเกาะตัวกันเป็นกลุ่ม ทำให้การจัดเรียงตัวของอนุภาคในขณะขึ้นรูปเกิดช่องว่างมาก ดังนั้นในขณะเผาผนึกจึงยากที่จะเกิดการเชื่อมต่อกันของเกรน แนวทางในการแก้ปัญหานี้ คือ การทำผงอนุภาคให้เป็น Granule
3. การโด๊ป Sr ใน  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ช่วยให้เกิดการเชื่อมต่อกันของเกรนได้มากขึ้น ส่วนการโด๊ปด้วย Co ใน  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  ส่งผลให้เกรนมีขนาดเล็กลงเล็กน้อย

### 5.1.1.4 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ

1. ที่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิประมาณ  $300^\circ\text{C}$  วัสดุในระบบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีลักษณะการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำ และเปลี่ยนลักษณะการนำไฟฟ้าไปเป็นแบบโลหะที่อุณหภูมิสูงกว่า  $300^\circ\text{C}$
2. การนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  ของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีค่าประมาณ  $40\text{--}90 \text{ S.cm}^{-1}$  ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของชิ้นงาน ซึ่งเป็นผลมาจากวิธีการสังเคราะห์ผงอนุภาค โดยชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูงจะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าชิ้นงานที่มีความหนาแน่นต่ำ
3. การโด๊ปด้วย Sr แทนที่ตำแหน่ง La ช่วยให้อุณหภูมิในระบบนี้มีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น วัสดุที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดในงานวิจัยนี้ คือ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  โดยชิ้นงาน

$\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่สังเคราะห์ผงอนุภาคด้วยวิธี Citrate gel และมีความหนาแน่น  $3.98 \text{ g.cm}^{-3}$  มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ  $103 \text{ S.cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิ  $320^\circ\text{C}$  และมีค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 400 600 และ  $800^\circ\text{C}$  เท่ากับ 96 81 และ  $71 \text{ S.cm}^{-1}$  ตามลำดับ สูงกว่าค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิเดียวกันของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่สังเคราะห์ผงอนุภาคด้วยวิธี Citrate gel เช่นเดียวกันและมีความหนาแน่น  $3.94 \text{ g.cm}^{-3}$  ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ  $70 \text{ S.cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิ  $365^\circ\text{C}$  และมีค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 400 600 และ  $800^\circ\text{C}$  เท่ากับ 70 64 และ  $58 \text{ S.cm}^{-1}$  ตามลำดับ

4. วัสดุ  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่ได้ปับ Sr ปริมาณมากขึ้นเป็น  $x = 0.3-1$  มีค่าการนำไฟฟ้าลดลงต่ำกว่า  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  เนื่องจากวัสดุเกิดการแตกตัวเป็นเฟสอื่น ค่าการนำไฟฟ้าของ  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  เรียงตามลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้  $x = 0.1 > 0.05 > 0 > 1 > 0.3 > 0.5$

5. การได้ปับด้วย Mn หรือ Co แทนที่ในตำแหน่งของ Ni ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุลดลง และค่าการนำไฟฟ้ายิ่งลดลงเมื่อได้ปับ Co มากขึ้น เนื่องจากเกิดเฟสอื่นเจือปน

#### 5.1.1.5 สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุ

1. ค่า TEC ในช่วงอุณหภูมิ  $50-800^\circ\text{C}$  ของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีค่าประมาณ  $12.3-12.9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของชิ้นงาน โดยชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูงมีค่า TEC สูงกว่าชิ้นงานที่มีความหนาแน่นต่ำ

2. วัสดุในระบบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่ได้ปับด้วย Sr แทนที่ตำแหน่ง La หรือได้ปับด้วย Co แทนที่ตำแหน่ง Ni ทำให้ค่า TEC ของวัสดุสูงขึ้น แต่ค่า TEC มีแนวโน้มลดลงเมื่อได้ปับด้วย Mn แทนที่ตำแหน่ง Ni

3.  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ซึ่งเป็นวัสดุที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดในงานวิจัยนี้ เมื่อสังเคราะห์ผงอนุภาคด้วยวิธี Citrate gel และมีความหนาแน่น  $3.98 \text{ g.cm}^{-3}$  มีค่า TEC ในช่วงอุณหภูมิ  $50-800^\circ\text{C}$  ประมาณ  $12.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

#### 5.1.1.6 เลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออน

เมื่อเปรียบเทียบเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนใน  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ซึ่งเป็นสารที่ได้เฟสเดี่ยว พบว่า  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนสูงกว่า แสดงถึงมีปริมาณ  $\text{Ni}^{3+}$  มากกว่า จึงมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  สำหรับนิกเกิลไอออนใน  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่ได้ปับด้วย Sr ในปริมาณ  $x = 0.3-1$  ซึ่งเป็นสารที่เกิดเฟสอื่นเจือปน พบว่ามีเลขออกซิเดชันเฉลี่ยเรียงตามลำดับจากมากไปน้อยดังนี้  $x = 0.1 > 0.3 > 0.5$  สอดคล้องกับค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุในกลุ่มนี้ที่เรียงลำดับจากสูงไปต่ำ คือ  $x = 0.1 > 0.3 > 0.5$

## 5.1.2 วัสดุในระบบ $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

### 5.1.2.1 สถานะในการสังเคราะห์

1. อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาแคลไซน์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  คือ  $1400^\circ\text{C}$  เท่ากันทั้งการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction วิธีตกตะกอนร่วม และวิธี Citrate gel
2. สารที่ช่วยให้ตกตะกอนที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม คือ โพแทสเซียมคาร์บอเนต และโซเดียมคาร์บอเนต ส่วนแอมโมเนียมคาร์บอเนต และแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตไม่เหมาะสม เนื่องจากมีค่า pH ต่ำเกินไป โดยการตกตะกอนเกิดได้ที่อุณหภูมิห้อง ค่า pH ที่เหมาะสมสำหรับการตกตะกอน คือ 9-10 และต้องเพิ่มเวลาในการ Aging เป็น 48 ชั่วโมงขึ้นไป

### 5.1.2.2 ปริมาณการโด๊ป

การโด๊ป Ni หรือ Co แทนที่ในตำแหน่งของ Mn ใน  $\text{La}_2\text{SrMn}_{2-y}\text{N}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $N = \text{Ni Co}$ ) ไม่สามารถเกิดเป็นเฟสเดี่ยวได้ แต่จะพบ  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$  และ  $\text{La}(\text{OH})_3$  เป็นเฟสเจือปน

### 5.1.2.3 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุ

1. วัสดุในระบบ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  สามารถเผาผนึกได้ที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
2. โครงสร้างจุลภาคหลังเผาผนึกของวัสดุมีลักษณะเป็นรูพรุน เกรนมีขนาดใหญ่กว่าวัสดุในระบบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  เนื่องจากผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า
3. วัสดุที่ได้จากการสังเคราะห์ผงอนุภาคด้วยวิธี Solid state reaction เกิดการเชื่อมต่อกันระหว่างเกรนมากกว่าวัสดุที่ได้จากการสังเคราะห์ผงอนุภาคด้วยวิธี Citrate gel เนื่องจากผงอนุภาคที่ได้จากวิธี Citrate gel แม้จะมีขนาดเล็กกว่าแต่มีเกาะตัวกันเป็นกลุ่ม ทำให้การจัดเรียงตัวของอนุภาคในขณะขึ้นรูปเกิดช่องว่างมาก ดังนั้นในขณะเผาผนึกจึงเกิดการเชื่อมต่อกันของเกรนได้ยาก แนวทางการแก้ปัญหานี้ คือ การทำผงอนุภาคให้เป็น Granule

### 5.1.2.4 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ

1. วัสดุ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีลักษณะการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำตลอดช่วงอุณหภูมิห้องถึง  $800^\circ\text{C}$
2. การนำไฟฟ้าของ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีค่าต่ำกว่าวัสดุในระบบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  โดยขึ้นงาน  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่สังเคราะห์ผงอนุภาคด้วยวิธี Citrate gel และมีความหนาแน่น  $3.24 \text{ g.cm}^{-3}$  มีค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 400 600 และ  $800^\circ\text{C}$  เท่ากับ 0.3 0.7 และ  $1 \text{ S.cm}^{-1}$  ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ต่ำมาก ไม่เหมาะที่จะพัฒนาเป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง



3. ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของชั้นงาน ซึ่งเป็นผลมาจากวิธีการสังเคราะห์ผงอนุภาค โดยชั้นงานที่มีความหนาแน่นสูงจะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าชั้นงานที่มีความหนาแน่นต่ำ

#### 5.1.2.5 สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุ

วัสดุ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีค่า TEC ในช่วงอุณหภูมิ 50-800°C ประมาณ  $9.9-10.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของชั้นงาน โดยชั้นงานที่มีความหนาแน่นสูงมีค่า TEC สูงกว่าชั้นงานที่มีความหนาแน่นต่ำ

#### 5.1.3 วัสดุในระบบ $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

ไม่สามารถสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ได้ แต่จะเกิดเป็นเฟสของเพอโรฟสไกต์ คือ  $\text{LaCoO}_3$  กับเฟสของ  $\text{La}(\text{OH})_3$  แทนที่จะเป็น  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

สามารถหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์สารในระบบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ได้ตามวัตถุประสงค์ แต่  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ไม่สามารถสังเคราะห์ได้ การลดอุณหภูมิในการเผาไหม้ของวัสดุให้ต่ำลงไม่เกิน 1300°C และลดเวลาในการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงสุดลงมาต่ำกว่า 5 ชั่วโมง โดยสามารถเผาไหม้สารในระบบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้ตามวัตถุประสงค์ การศึกษาเปรียบเทียบการนำไฟฟ้าของวัสดุเมื่อได้ปด้วย Mn Co และ Ni เพื่อปรับปรุงวัสดุให้มีค่าการนำไฟฟ้าไม่ต่ำกว่า  $100 \text{ S.cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800°C นั้น วัสดุที่ดีที่สุดในงานวิจัยนี้ คือ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ  $103 \text{ S.cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิ 320°C และมีค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 400 600 และ 800°C เท่ากับ 96 81 และ  $71 \text{ S.cm}^{-1}$  ตามลำดับ ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดตามวัตถุประสงค์ แต่ค่าการนำไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิ 400-800°C ยังคงต่ำกว่าที่ต้องการ แต่การได้ปด้วย Mn หรือ Co ไม่ช่วยทำให้วัสดุมีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น เนื่องจากเกิดเป็นเฟสอื่นเจือปน การศึกษาเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออน ใน  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ซึ่งเป็นสารที่ได้เฟสเดียว สรุปได้ว่า  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนสูงกว่า จึงมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ส่วนเลขออกซิเดชันของ Mn และ Co ไม่สามารถศึกษาได้ เพราะได้ปในปริมาณน้อยเกินกว่าที่จะวัดได้ ข้อมูลที่ดีด้วยเทคนิค XANES อีกทั้งการได้ปยังทำให้สารเกิดเป็นเฟสอื่นที่ไม่ต้องการ

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้สามารถปรับปรุงและศึกษาขั้นต่อไปได้ โดยศึกษาเกี่ยวกับสถานะในการสังเคราะห์วัสดุ รวมทั้งการนำวัสดุไปใช้งาน

1. ศึกษาการควบคุมบรรยากาศในการสังเคราะห์วัสดุ เพื่อควบคุมให้มีปริมาณออกซิเจนในสูตรโครงสร้างมากกว่า 7 ซึ่งอาจทำให้เลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนสูงขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุสูงขึ้น

2. ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุเมื่อนำไปประกอบเป็นเซลล์ร่วมกับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ และวัสดุแอโนด

## รายการอ้างอิง

- วันทนา คล้ายสุบรรณ. (2549). **เทคนิคการทดลอง X-ray Absorption Spectroscopy ณ ห้องปฏิบัติการแสงสยาม. พิมพ์ครั้งที่ 1. นครราชสีมา: สมบูรณ์การพิมพ์.**
- Al Daroukh, M., Vashook, V.V., Ullmann, H., Tietz, F., and Arual Raj, I. (2003). Oxides of the  $AMO_3$  and  $A_2MO_4$ -type: Structural stability, electrical conductivity and thermal expansion. **Solid State Ionics**. 158: 141-150.
- Amow, G., Au, J., and Davidson, I. (2006). Synthesis and characterization of  $La_4Ni_{3-x}Co_xO_{10\pm\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 3.0$ ;  $\Delta x = 0.2$ ) for solid oxide fuel cell cathodes. **Solid State Ionics**. 177: 1837-1841.
- Amow, G., Davidson, I.J., and Skinner, S.J. (2006). A comparative study of the Ruddlesden-Popper series,  $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$  and  $3$ ), for solid-oxide fuel-cell cathode applications. **Solid State Ionics**. 177: 1205-1210.
- Amow, G. and Skinner, S.J. (2006). Recent developments in Ruddlesden-Popper nickelate systems for solid oxide fuel cell cathodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**. 10: 538-546.
- Bannikov, D.O. and Cherepanov, V.A. (2006). Thermodynamic properties of complex oxides in the La-Ni-O system. **Journal of Solid State Chemistry**. 179: 2721-2727.
- Bare, S.R. (2003). XANES Measurements and Interpretation [On-line]. Available: [http://cars9.uchicago.edu/xafs/NSLS\\_EDCA/July2003/Bare.pdf](http://cars9.uchicago.edu/xafs/NSLS_EDCA/July2003/Bare.pdf).
- Basu, R.N. (2007). Materials for Solid Oxide Fuel Cells. Chapter 12 in **Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology**. ed. Basu, S. India: Springer.
- Bell, R.J., Millar, G.J., and Drennan, J. (2000). Influence of synthesis route on the catalytic properties of  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . **Solid State Ionics**. 131: 211-220.
- Bove, R. (2007). Solid Oxide Fuel Cells: Principles, Designs and State-of-art in Industries. Chapter 11 in **Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology**. ed. Basu, S. India: Springer.

- Carvalho, M.D., Costa, F.M.A., Pereira, I.S., Wattiaux, A., Bassat, J.M., Grenier, J.C., and Pouchard, M. (1997). New preparation method of  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1-\delta}$  ( $n = 2, 3$ ). **Journal of Material Chemistry**. 7(10): 2107-2111.
- Céspedes, E., Castro, G.R., Jiménez-Villacorta, F., de Andrés, A., and Prieto, C. (2008). Mn local order in room temperature ferromagnetic Mn/ZnO multilayers. **Journal of Physics Condensed Matter**. 20: 095207.
- Chen, C.C., Shen, C.H., Liu, R.S., Lin, J.G., Huang, C.Y. (2002). Synthesis and characterization of the colossal magnetoresistance manganite  $\text{La}_{1.2}(\text{Sr}_{1.4}\text{Ca}_{0.4})\text{Mn}_2\text{O}_7$  by citrate gel. **Materials Research Bulletin**. 37: 235-246.
- Cherif, K., Zemni, S., Dhahri, J., Oumezzine, M., Said, M., and Vincent, H. (2007). Magnetocaloric effect in layered perovskite manganese oxide  $\text{La}_{1.4}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ ) bulk materials. **Journal of Alloys and Compounds**. 432: 30-33.
- Chiba, R., Yoshimura, F., and Sakurai Y. (1999). An investigation of  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  as a cathode material for solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**. 124: 281-288.
- Conceição, L., Silva, C.R.B., Ribeiro, N.F.P., and Souza, M.M.V.M. (2009). Influence of the synthesis method on the porosity, microstructure and electrical properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  cathode materials. **Materials Characterization**. 60: 1417-1423.
- Corbel, G. and Lacorre, P. (2006). Compatibility evaluation between  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  fast oxide-ion conductor and Ni-based materials. **Journal of Solid State Chemistry**. 179: 1339-1344.
- Demina, A.N., Cherepanov, V.A., Petrov, A.N., and Klokova, M.V. (2005). Phase equilibria and crystal structures of mixed oxides in the La-Mn-Ni-O system. **Inorganic Materials**. 41(7): 736-742.
- El Shinawi, H. and Greaves, C. (2008). Synthesis and characterization of the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  phases  $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$  ( $x = 0, 0.2$ ). **Journal of Solid State Chemistry**. 181: 2705-2712.
- Fleig, J. (2003). Solid oxide fuel cell cathodes: Polarization mechanisms and modeling of the electrochemical performance. **Annual Review of Materials Research**. 33: 361-82.
- Fontaine, M.L., Laberty-Robert, C., Ansart, F., and Tailhades, P. (2004). Elaboration and characterization of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  powders and thin films via a modified sol-gel process. **Journal of Solid State Chemistry**. 177: 1471-1479.

- Ghosh, A., Sahu, A.K., Gulnar, A.K., and Suri, A.K. (2005). Synthesis and characterization of lanthanum strontium manganite. **Scripta Materialia**. 52: 1305-1309.
- Greenblatt, M. (1997). Ruddlesden-Popper  $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ , nickelates: structure and properties. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**. 2: 174-183.
- Hallmeier, K.H., Sauter, S, and Szargan, R. (2001). XANES and EXAFS investigations of bonding and structure of Ni and Co derivatives from Prussian Blue coordination compounds. **Inorganic Chemistry Communications**. 4: 153-156.
- Hansteen, O.H. and Fjellvåg, H. (1998). Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of  $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10+\delta}$  ( $0.00 \leq \delta \leq 0.30$ ). **Journal of Solid State Chemistry**. 141: 212-220.
- Jalilehvand, F. (2005). **X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)** [On-line]. Available: <http://www.chem.ucalgary.ca/research/groups/faridehj/xas.pdf>
- Jenning, A.J. and Skinner, S.J. (2002). Thermal stability and conduction of the  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeO}_{4+\delta}$  system. **Solid State Ionics**. 152-153: 663-667.
- Jennings, A.J., Skinner, S.J., and Helgason, Ö. (2003). Structural properties of  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeO}_{4+\delta}$  at high temperature and under reducing conditions. **Journal of Solid State Chemistry**. 175: 207-217.
- Jin, H.C., Jong, H.J., Ji, H.R., and Seung, M.O. (2000). Microstructure and cathodic performance of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  electrodes according to particle size of starting powder. **Journal of Power Sources**. 87: 92-100.
- Kawada, T. and Mizusaki, J. (2003). Current electrolytes and catalysts. Chapter 70 in **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications Volume 4 Fuel Cell Technology and Applications Part 2**. ed. Vielstich, W., Lamm, A., and Gasteiger, H.A. England: John Wiley & Sons Ltd.
- Kharton, V.V., Yarenchenko, A.A., Shaula, A.L., Patrakeevev, M.V., Naumovich, E.N., Logvinovich, D.I., Frade, J.R., and Marques, F.M.B. (2004). Transport properties and stability of Ni-containing mixed conductors with perovskite- and  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure. **Journal of Solid State Chemistry**. 177: 26-37.
- Kilner, J.A. and Shaw, C.K.M. (2002). Mass transport in  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  oxides with the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  structure. **Solid State Ionics**. 154-155: 523-527.

- Laminie, J. and Dicks, A. (2003). **Fuel Cell Systems Explained, 2<sup>ed</sup>**. England: John Wiley & Sons Ltd.
- Lee, K.T. and Manthiram, A. (2006).  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$  ( $0 \leq y \leq 1.5$ ) Intergrowth oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Chemistry of Materials**. 18: 1621-1626.
- Li, X. (2006). **Principle of Fuel Cells**. New York: Taylor & Francis Group.
- Ling, C.D., Argyriou, D.N., Wu, G., and Neumeier, J.J. (1999). Neutron diffraction study of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ : Structural relationships among  $n = 1, 2,$  and  $3$  phases  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ . **Journal of Solid State Chemistry**. 152: 517-525.
- Logvinovich, D., Aguiar, R., Robert, R., Trottmann, M., Ebbinghaus, S.G., Reller, A., and Weidenkaff, A. (2007). Synthesis, Mo-valence state, thermal stability and thermoelectric properties of  $\text{SrMoO}_{3-x}\text{N}_x$  ( $x > 1$ ) oxynitride perovskites. **Journal of Solid State Chemistry**. 180: 2649-2654.
- Makhnach, L.V., Tolochko, S.P., Vashuk, V.V., Strukova, O.V., Ol'shevskaya, O.P., and Zonov, Yu.G. (2002). Synthesis and physicochemical properties of La-Ce-Ni-O and Sr-Ce-Ni-O oxides. **Inorganic Materials**. 38(12): 1258-1263.
- Malkow, T. (2008). SOFC in Brief. Chapter 1 in **Modeling Solid Oxide Fuel cells: Methods, Procedures and Techniques**. ed. Bove, R. and Ubertini, S. Berlin: Springer.
- Manthiram, A., Tang, J.P., and Manivannan, V. (1999). Factors influencing the stabilization of  $\text{Ni}^{+}$  in perovskite-related oxides. **Journal of Solid State Chemistry**. 148: 499-507.
- Materials Research Center, Indian Institute of Science. (2009). **Perovskite - Crystal Structure** [On-line]. Available: [http://mrc.iisc.ernet.in/Research\\_Areas/01\\_Perovskite.htm](http://mrc.iisc.ernet.in/Research_Areas/01_Perovskite.htm)
- Minh, N.Q. (1993). Ceramic fuel cell. **Journal of the American Ceramic Society**. 76(3): 563-588.
- Munnings, C.N., Skinner, S.J., Amow, G, Whitfield, P.S., and Davidson, I.J. (2006). Structure, stability and electrical properties of the  $\text{La}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4\pm\delta}$  solid solution series. **Solid State Ionics**. 177: 1849-1853.
- Nedilko, S.A., Kulichenko, V.A., Dziačko, A.G., and Zenkovich, E.G. (2004). Oxygen nonstoichiometry and properties of lanthanum nickelates  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ). **Journal of Alloys and Compounds**. 367: 251-254.

- Newville, M. (2008). **Fundamentals of XAFS** [On-line]. Available:  
[http://cars9.uchicago.edu/xafs/xas\\_fun/xas\\_fundamentals.pdf](http://cars9.uchicago.edu/xafs/xas_fun/xas_fundamentals.pdf).
- O'Hayre, R.P., Cha, S.W., Colella, W., and Prinz, F.B. (2006). **Fuel Cell Fundamentals**. USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Park, J.C. Kim, D.K., Byeon, S.H., and Kim, D. (2001). XANES study on Ruddlesden-Popper phase,  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$  and  $\infty$ ). **Journal of Synchrotron Radiation**. 8: 704-706.
- Petrov, A.N., Cherepanov, V.A., Zuev, A.Yu., and Zhukovsky, V.M. (1988). Thermodynamic stability of ternary oxides in  $\text{Ln-M-O}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$ ;  $M = \text{Co, Ni, Cu}$ ) systems. **Journal of Solid State Chemistry**. 77: 1-14.
- Poltavets, V.V., Lokshin, K.A., Egami, T., and Greenblatt, M. (2006). The oxygen deficient Ruddlesden-Popper  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta = 0.65$ ) phase: Structure and properties. **Materials Research Bulletin**. 41: 955-960.
- Qiu, L., Ichikawa, T., Hirano, A., Imanishi, N., and Takeda, Y. (2003).  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd}$ ;  $x = 0.2, 0.3$ ) for the electrodes of solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**. 158: 55-65.
- Reddy, Y.S., Kistaiah, P., and Reddy, C.V. (2007). Synthesis and electrical and elastic properties of double layered manganite  $\text{La}_{1.2}(\text{Sr}_{1.8-x}\text{Ca}_x)\text{Mn}_2\text{O}_7$ . **Materials Chemistry and Physics**. 102: 171-175.
- Riza, F. and Ftikos, Ch. (2007). Influence of A- and B-site doping on the properties of the system  $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ . **Journal of the European Ceramic Society**. 27: 571-573.
- Ruddlesden, S.N. and Popper, P. (1958). The compound  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  and its structure. **Acta Crystallographica Section A**. 10: 538-539.
- Ruiz de Larramendi, I.R., Ortiz, N., López-Antón, R., Ruiz de Larramendi, J.I., and Rojo, T. (2007). Structure and impedance spectroscopy of  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  thin films grown by pulsed laser deposition. **Journal of Power Sources**. 171: 747-753.
- Sánchez-Andújar, M. and Señaris-Rodríguez, M.A. (2004). Synthesis, structure and microstructure of the layered compounds  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$  ( $\text{Ln}: \text{La, Nd}$  and  $\text{Gd}$ ). **Solid State Sciences**. 6: 21-27.

- Sánchez, M.C., Subías, G., Pérez-Cacho, J., García, J., and Blasco, J. (2001). Local structure and oxidation state of Mn and Ni atoms in  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3+\delta}$  perovskites. **Journal of Synchrotron Radiation**. 8: 901-903.
- Schüpp, B., Dörr, K., Ruck, K., Nenkov, K., Müller, K.H., Krabbes, G. (2005). Preparation, crystal structure and magnetic properties of Ruddlesden-Popper phases  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$ ). **Solid State Sciences**. 7: 17-23.
- Señais-Rodríguez, M.A. and Goodenough, J.B. (1995). Magnetic and transport properties of system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 < x \leq 0.50$ ). **Journal of Solid State Chemistry**. 118: 323-336.
- Seshadri, R., Martin, C., Hervieu, M., Raveau, B., and Rao, C.N.R. (1997). Structural evolution and electronic properties of  $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . **Chemistry of Materials**. 9: 270-277.
- Shah, R.K. (2007). Introduction to Fuel Cells. Chapter 1 in **Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology**. ed. Basu, S. India: Springer.
- Shannon, R.D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallography A**. 32: 751-767.
- Sharma, I.D. and Singh, D. (1995). Preparation and study of structural, electrical and magnetic properties of  $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$  and  $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$ . **Indian Academy of Sciences (Chemical Sciences)**. 107(3): 189-196.
- Shen, C.H., Liu, R.S., Lin, S.F., Huang, C.Y., Sheu H.S. (1999). Structural, electrical and magnetic properties of two-dimensional  $\text{La}_{1.2}(\text{Sr}_{1.8-x}\text{Ca}_x)\text{Mn}_2\text{O}_7$  manganites. **Journal of Applied Physics**. 86(4): 2178-2184.
- Singh, R.N. and Lal, B. (2002). High surface area lanthanum cobaltate and its A and B sites substituted derivatives for electrocatalysis of  $\text{O}_2$  evolution in alkaline solution. **International Journal of Hydrogen Energy**. 27: 45-55.
- Singhal, S.C. and Kendall, K. (2003). **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications**. Oxford, UK, New York: Elsevier.
- Skinner, S.J. and Kilner, J.A. (2000). Oxygen diffusion and surface exchange in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ . **Solid State Ionics**. 135: 709-712.
- Tang, J.P., Dass, R.I., and Manthiram, A. (2000). Comparison of the crystal chemistry and electrical properties of  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_4$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$ ). **Materials Research Bulletin**. 35: 411-424.



- Sudheendra, L., Raju, A.R., Lofland, S.E., and Ramanujachary, K.V. (2003). Investigation of the electrical and magnetic properties of electron-doped Ruddlesden–Popper phases,  $\text{CaO}(\text{Pr}_{0.08}\text{Ca}_{0.92}\text{MnO}_3)_n$  ( $n = 1, 2, 3$  and  $\infty$ ). **Solid State Communications**. 126: 447-451.
- Świerczek, K., Marzec, J. Pałubiak, D. Zając, W., and Molenda, J. (2006). LFN and LSCFN perovskites-structure and transport properties. **Solid State Ionics**. 177: 1811-1817.
- University of Cambridge. (2006). **Solid Oxide Fuel Cell** [On-line]. Available: [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high\\_temp\\_sofc.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high_temp_sofc.php)
- University of Wuppertal. (2000). **Introduction: From Synchrotron Radiation to QEXAFS** Home > Instrumentation > QEXAFS > Introduction [On-line]. Available: <http://hydrogen.physik.uni-wuppertal.de/instrumentation/qexafs/introduction.htm>
- Weber, A. and Ivers-Tiffée, E. (2004). Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. **Journal of Power Sources**. 127: 273-283.
- Weng, X., Boldrin, P., Abrahams, I., Skinner, S.J., Kellici, S., and Darra, J.A. (2008). Direct syntheses of  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  phases ( $n = 1, 2, 3$  and  $\infty$ ) from nanosized co-crystallites. **Journal of Solid State Chemistry**. 181: 1123-1132.
- Yamamoto, O. (2003). Low temperature electrolytes and catalysts. Chapter 71 in **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals technology and Applications Volume 4 Fuel Cell Technology and Applications Part 2**. ed. Vielstich, W., Lamm, A., and Gasteiger, H.A. England: John Wiley & Sons Ltd.
- Yang, C.C.T., Wei, W.C.J., and Roosen, A. (2003). Electrical conductivity and microstructures of  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -8 mol% yttria-stabilized zirconia. **Materials Chemistry and Physics**. 81: 134-142.
- Yaremchenko, A.A., Bannikov, D.O., Kovalevsky, A.V., Cherepanov, V.A., and Kharton, V.V. (2008). High-temperature transport properties, thermal expansion and cathodic performance of Ni-substituted  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7.8}$ . **Journal of Solid State Chemistry**. 181: 3024-3032.
- Yu, G.Q., Wang, Y.Q., Liu, L., Yin, S.Y., Ren, G.M., Miao, J.H., Xiao, X., and Yuan, S.L. (2007). The effect of transition element doping on the electronic and magnetic properties of  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . **Solid State Communications**. 141: 136-140.

- Zhong, H. and Zeng, X.R. (2006). Influence of the preparation conditions on the synthesis, structure and thermal properties of  $\text{LaSrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ . **Journal of the Serbian Chemical Society**. 71(6): 685-693.
- Zhu, G., Fang, X., Xia, C., and Liu, X. (2005). Preparation and electrical properties of  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  using a glycine nitrate process. **Ceramics International**. 31: 115-119.

**ภาคผนวก ก**

**JCPDS**

<i>Pattern</i> : 00-050-0038		<i>Radiation</i> = 1.540600		<i>Quality</i> : Indexed		
<b>La<sub>2</sub>SrMn<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Strontium Lanthanum Manganese Oxide		23.429	20	1	0	1
		26.563	13	1	0	3
		32.043	100	1	0	5
		32.766	77	1	1	0
		38.958	15	1	0	7
		42.591	26	1	1	6
		44.833	17	0	0	10
		47.020	41	2	0	0
		50.554	11	2	0	4
		53.211	12	2	1	1
		55.296	13	1	0	11
		56.593	17	1	1	10
		57.955	36	2	1	5
		66.926	17	2	0	10
		68.596	16	2	2	0
		69.231	11	2	2	2
<i>Lattice</i> : Body-centered tetragonal		<i>Mol. Weight</i> = 587.30				
<i>S.G.</i> : I4/mmm (139)		<i>Volume [CD]</i> = 301.75				
<i>a</i> = 3.86400		<i>Dx</i> = 3.232				
<i>c</i> = 20.21000						
<p><b>Sample preparation:</b> A stoichiometric mixture of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO and MnO<sub>2</sub> (with a slight excess of SrO) was heated at 1623K for 48 hours in flowing dry N<sub>2</sub>.</p> <p><b>Unit cell:</b> Reference reports: a=3.868, c=20.205.</p> <p><b>General comments:</b> Cell parameters generated by least squares refinement.</p> <p><b>Additional pattern:</b> See ICDS 81192 (PDF 01-086-0494).</p> <p><b>Data collection flag:</b> Ambient.</p>						
Sharma, I., Singh, D., Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci., volume 107, page 189 (1995)						
<i>Radiation</i> : CuKα1		<i>Filter</i> : Beta				
<i>Lambda</i> : 1.54180		<i>d-sp</i> : Diffractometer				
<i>SS/FOM</i> : F16 = 15(0.0330,33)						

<i>Pattern</i> : 00-50-0244		<i>Radiation</i> = 1.540600		<i>Quality</i> : Indexed		
<b>La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Nickel Lanthanum Oxide		23.475	18	1	1	1
		25.945	11	0	0	6
		26.570	4	1	1	3
		31.855	100	1	1	5
		32.780	44	0	2	0
		33.090	40	2	0	0
		38.620	4	1	1	7
		42.230	13	0	2	6
		42.595	13	2	0	6
		43.990	7	0	0	10
		46.230	2	1	1	9
		42.275	44	2	2	0
		53.275	4	1	3	1
		53.745	3	3	1	1
		54.610	12	1	1	11
		56.025	5	0	2	10
		56.540	5	2	0	10
		57.980	17	1	3	5
		58.410	16	3	1	5
		62.480	1	1	3	7
		64.265	2	0	2	12
		66.635	5	2	2	10
		68.785	5	0	4	10
		69.515	4	0	4	2
		74.250	4	2	2	12
		74.950	5	1	3	11
		75.525	3	3	3	3
		78.215	9	3	3	5
		78.520	8	2	4	0
		79.040	4	4	2	0
<p><b>Sample Preparation:</b> Stoichiometric amounts of NiO (99.99%) and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.999%) were dissolved in a slight excess of nitric acid solution, followed by the addition of an equivalent molar proportion of citric acid with respect to NiO and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The product obtained after auto-combustion was ground in air at 1173K for 2 hours, followed by a thermal treatment in air at 1423K. The final compound is better represented by La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7.03</sub>.</p> <p><b>Unit cell:</b> Reference reports: a=5.400(2), b=5.452(2), c=20.52(1).</p> <p><b>General comments:</b> Cell parameter generated by least squares refinement.</p> <p><b>Data collection flag:</b> Ambient.</p>						
De Deus Carvalho, M., Dept. Quimica e Bioquimica FCL, Lisboa, Portugal., Private Communication (1998)						
<p><b>Radiation</b> : CuKα1</p> <p><b>Lambda</b> : 1.54060</p> <p><b>SS/FOM</b> : F30 = 15(0.0320,64)</p>		<p><b>Filter</b> : Beta</p> <p><b>d-sp</b> : Diffractometer</p>				

<i>Pattern</i> : 01-084-0848		<i>Radiation</i> = 1.540600		<i>Quality</i> : Calculated		
<b>LaCoO<sub>3</sub></b>		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Lanthanum Cobalt Oxide		23.236	309	1	1	0
		32.887	999	1	-1	0
		33.299	998	2	1	1
		38.973	16	2	1	0
		40.656	246	2	0	0
		41.342	86	2	2	2
		47.502	550	2	2	0
		51.746	4	2	-1	0
		53.246	2	-1	1	1
		53.806	56	3	2	1
		58.719	185	1	-2	1
		58.982	337	3	1	0
		59.766	151	3	3	2
		63.064	1	3	2	0
		68.962	128	2	-2	0
		69.923	130	4	2	2
		72.624	2	2	-2	1
		73.330	1	4	2	1
		73.866	23	3	-1	0
		74.334	30	4	1	1
		75.268	11	4	3	3
		78.766	110	3	-1	2
		79.454	112	4	3	1
		82.386	2	4	1	0
		83.245	17	2	-2	2
		83.698	35	4	2	0
		84.603	19	4	4	2
		88.020	54	4	0	0
		89.821	19	4	4	4
<i>Lattice</i> : Rhombohedral		<i>Mol. Weight</i> = 245.84				
<i>S.G.</i> : R-3c (167)		<i>Volume [CD]</i> = 335.87				
<i>a</i> = 5.37780	<i>alpha</i> = 60.80	<i>Dx</i> = 7.293				
	<i>Z</i> = 2	<i>I/Icor</i> = 6..20				
<i>ICSD collection code</i> : 201763						
<i>Temperature factor</i> : ATF						
<i>Temperature of data collection</i> : REM TEM 20 C.						
<i>Test from ICSD</i> : At least one TF implausible.						
<i>Cancel</i> :						
Data collection flag: Ambient.						
Thornton, G., Tofield, B.C., Hewat, A.W., J. Solid State Chem., volume 61, page 301 (1986) Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)						
<i>Radiation</i> : CuKα1		<i>Filter</i> : Not specified				
<i>Lambda</i> : 1.54060		<i>d-sp</i> : Calculated spacings				
<i>SS/FOM</i> : F29 = 1000(0.0000,42)						

<b>Pattern :</b> 01-089-9022		<b>Radiation =</b> 1.540600		<b>Quality :</b> Calculated		
<b>(La<sub>1.4</sub>Sr<sub>1.6</sub>)Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Lanthanum Strontium Manganese Oxide		8.682	39	0	0	2
		17.414	9	0	0	4
		23.428	99	1	0	1
		26.249	81	0	0	6
		26.537	36	1	0	3
		31.917	999	1	0	5
		32.770	653	1	1	0
		33.963	6	1	1	2
		35.246	11	0	0	8
		37.343	29	1	1	4
		38.733	70	1	0	7
		42.461	244	1	1	6
		44.475	130	0	0	10
		46.496	34	1	0	9
		47.023	348	2	0	0
		47.914	2	2	0	2
		48.888	19	1	1	8
		50.515	1	2	0	4
		53.182	20	2	1	1
		54.018	26	0	0	12
		54.648	38	2	0	6
		54.805	30	2	1	3
		54.982	54	1	0	11
		56.330	124	1	1	10
		57.959	293	2	1	5
		60.107	7	2	0	8
		62.498	26	2	1	7
		63.987	5	0	0	14
		64.129	3	1	0	13
		64.635	31	1	1	12
		66.717	113	2	0	10
		68.277	16	2	1	9
		68.690	84	2	2	0
		69.393	1	2	2	2
		71.483	1	2	2	4
		73.681	5	3	0	1
		73.774	8	1	1	14
		73.982	18	1	0	15
		74.381	32	2	0	12
		74.531	18	0	0	
		74.912	15	2	2	6
		75.194	38	2	1	11
		77.747	52	3	0	5
		78.214	69	3	1	0
		78.883	1	3	1	2
		79.624	3	2	2	8
		80.883	3	3	1	4
		81.750	5	3	0	7
		83.091	8	2	0	14
		83.825	23	1	1	
		84.195	42	3	1	6
		84.686	35	1	0	
		85.586	45	2	2	10
		85.875	24	0	0	
		87.030	3	3	0	9
		88.800	5	3	1	8
<b>Lattice :</b> Body-centered tetragonal		<b>Mol. Weight =</b> 556.53				
<b>S.G. :</b> I4/mmm (139)		<b>Volume [CD] =</b> 303.56				
<b>a =</b> 3.86182		<b>Dx =</b> 6.089				
<b>c =</b> 20.35440	<b>Z =</b> 2	<b>I/Cor =</b> 6.11				
<b>ICSD collection code:</b> 089382						
<b>Temperature factor:</b> ATF						
<b>Temperature of data collection:</b> REM TEM 27 C.						
<b>Cancel:</b>						
Data collection flag: Ambient.						
Argyriou, D.N., Mitchell, J.F., Radaelli, P.G., Bordallo, H.N., Cox, D.E., Medarde, M., Jorgensen, J.D., Phys. Rev. B: Condens. Matter, volume 59, page 8695 (1999)						
Calculated from ICSD using POWD-12++						
<b>Radiation :</b> CuKα1		<b>Filter :</b> Not specified				
<b>Lambda :</b> 1.54060		<b>d-sp :</b> Calculated spacings				
<b>SS/FOM :</b> F30 = 1000(0.0000,30)						

ภาคผนวก ข

ผลงานทางวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างศึกษา



## 1. บทความที่ได้รับการตีพิมพ์

Wassayamon Singkha and Sutin Kuharuangrong. (2008). **Synthesis and Physical Properties of  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  Ruddlesden-Popper Phase**. Journal of Metals, Materials and Minerals. Vol.18 (2/2): 77-82.

Wassayamon Singkha and Sutin Kuharuangrong. (2010). **Electrical property of Mn and Co Dopants on  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$** . Advanced Materials Research. Vols. 93-94: 566-569.

วิสัยมน สิงห์คะ และ สุทิน คูหาเรืองรอง. (2550). การสังเคราะห์ **Ruddlesden-Popper  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$**  ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยมหาสารคาม. ฉบับพิเศษ: 240-246.

## 2. การนำเสนอผลงาน

Wassayamon Singkha and Sutin Kuharuangrong. **Synthesis and Structural Analysis of  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7\pm\delta}$** . The 5<sup>th</sup> Asian Meeting on Electroceramics. December 10-14, 2006. Bangkok, Thailand [นำเสนอแบบโปสเตอร์]

Wassayamon Singkha and Sutin Kuharuangrong. **Synthesis and Physical Properties of  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  Ruddlesden-Popper Phase**. The 5<sup>th</sup> Thailand Materials Science and Technology Conference. September 16-19, 2008. Bangkok, Thailand [นำเสนอด้วยวาจา]

Wassayamon Singkha and Sutin Kuharuangrong. **Electrical Property and Ni K-edge XANES Study of  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  Ruddlesden-Popper Phase**. Siam Physics Congress 2009. March 19-21, 2009. Cha-am, Phetchburi, Thailand [นำเสนอด้วยวาจา]

Wassayamon Singkha and Sutin Kuharuangrong. **Electrical property of Mn and Co Dopants on  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$** . International Conference on Functionalized and Sensing Materials. December 7-9, 2009. Bangkok, Thailand [นำเสนอด้วยวาจา]

วิสัยมน สิงห์คะ และ สุทิน คูหาเรืองรอง. การสังเคราะห์ **Ruddlesden-Popper  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$**  ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม. มหาวิทยาลัยมหาสารคามวิจัย ครั้งที่ 3. 6-7 กันยายน 2550. มหาสารคาม, ประเทศไทย [นำเสนอด้วยวาจา]

## Synthesis and Physical Properties of $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ Ruddlesden-Popper Phase

Wassayamon SINGKHA<sup>1</sup> and Sutin KUCHARUANGRONG<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology,  
Nakhon Ratchasima 30000

<sup>1</sup>School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology,  
Nakhon Ratchasima 30000

### Abstract

Received Nov. 17, 2008  
Accepted Feb. 10, 2009

A series of  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$  and  $1$ ) synthesized by a gel combustion method have been investigated as a potential cathode material for IT-SOFC.  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  shows a lower TEC value and higher electrical conductivity than  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ . The further addition of strontium leads to the formation of the  $n = 1$  RP phase and the second phase of NiO, resulting in lower electrical conductivity than  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  phase. The electrical conductivity at  $600^\circ\text{C}$  of  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$  and  $1$ ) is 63, 81, 25, 20 and 57 S.cm<sup>-1</sup> respectively.

**Key words :** Cathode, Ruddlesden-popper

### Introduction

In recent years there has been considerable interest in the  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  oxides due to their excellent of properties such as high  $T_c$  superconductivity, colossal magnetoresistance, high catalytic activity and high oxide ion conductivity.<sup>(6)</sup>  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  belong to Ruddlesden-Popper (RP) structure, (Greenblatt, 1997) A is usually an alkaline earth or rare earth metal ion; B is a transition metal; and  $n = 1, 2, 3, \infty$ . The structure of the RP phases consists of  $n$  consecutive perovskite layer ( $\text{ABO}_3$ ) alternating with a rock salt layer (AO) along the crystallographic  $c$  direction. The physical properties of the RP phases are governed primarily by the  $n$  width of perovskite block, the nature of the A ion, the B-O bond distance, and the oxygen content.

$\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  has been widely investigated as a possible intermediate temperature cathode material because of high mixed ionic and electronic conductivity.<sup>(11, 14)</sup> The crystal structure of  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  has been studied by many groups.<sup>(13, 16)</sup> The structure at room temperature of  $n = 1$  is tetragonal while  $n = 2$  and  $3$  are orthorhombic. The semiconductor behavior appears for  $n = 1$  and  $2$  metal for  $n = 3$ .<sup>(6)</sup> In general, the oxidation state of nickel ions in  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$  and  $3$ ) are either  $+2$  and  $+3$ . Their electrical conductivity

increases as  $n$  and  $\text{Ni}^{3+}$  content increase resulting from the preparation methods.<sup>(3, 9)</sup>

Kharton, *et al.* (1999) studied on  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.02$  and  $0.10$ ) and  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-0.88}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_{4\pm\delta}$ . The electrical conductivity of these compositions increased with the substitution of iron, and slightly decreased with copper substitution. For  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_4$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$  and  $\text{Ba}$ ) investigated by Tang, *et al.* (2000), the solubility limit was reported to be  $0 \leq x \leq 0.6$  for Ca,  $0 \leq x \leq 1.5$  for Sr and  $0 \leq x \leq 1.1$  for Ba. Both  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$  and  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_4$  compositions exhibited semiconducting behavior for all values of  $x$ . While the  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  compositions for  $x < 0.6$  were semiconductor from room temperature up to  $527^\circ\text{C}$ . On the other hand, the compositions with  $x > 0.6$  showed a transition temperature from semiconductor to metal, in which it decreased as  $x$  increased. However, with  $x > 1.3$ , this temperature determined from room temperature up to  $527^\circ\text{C}$  was not detected.

For  $n = 2$  RP, the substitution of lanthanum by calcium on  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  was reported by Nedilko, *et al.* (2004). A single phase has been obtained in the compositions for  $0 \leq x \leq 0.8$ . In addition, Ca dopant reduced the mean oxidation state of nickel ion from 2.63 ( $x = 0$ ) to 2.15 ( $x = 0.8$ ). Mogni, *et al.* (2006) reported that the electrical

conductivity of the  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{2.7}\text{FeNiO}_{7.8}$  sample is higher than that of the  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{2.7}\text{Fe}_2\text{O}_{7.8}$  phase.

The electrical conductivity of cobalt doped on Ni-site of  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 3.0$ ) was observed by Amow, *et al.* (2006). The overall conductivity decreased as  $x$  increased up to  $x = 2.0$ . Conversely, it increased with the higher amount of Co,  $x > 2.0$ .

Many studies on  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  phase have concentrated on the magnetic and electrical properties below room temperature.<sup>(9, 13, 10)</sup> However, only a few works have investigated on the electrical property of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  at high temperature<sup>(11)</sup> and the effect of the dopant<sup>(8)</sup> on La site. The aim of this work is to investigate the effects of strontium on the phase, microstructure, thermal expansion and electrical conductivity of  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ .

#### Materials and Experimental Procedures

The compositions of  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$  and  $1$ ) were prepared by gel combustion method. Stoichiometric amounts of  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (> 99%) were dissolved in minimal amount of deionized water. After mixing with a magnetic stirrer, aqueous solution of citric acid (1.5 mol of citric acid per 1 mol of total cations) was added to the mixture. The clear green mixed solution was heated on a hot plate until turned into a green gel. The gel slowly foamed, swelled and finally burnt to obtain dark residue. After grinding the residue powders were calcined in air and held at the reaction temperatures determined from STA (TA Instruments SDT2960) with a final temperature at  $1100^\circ\text{C}$  for 6 hrs.

The room temperature phases of calcined powder were analyzed by X-ray diffraction (XRD, Bruker D5005) before pressed into pellets and bars with a cold isostatic press (CIP, Kobelco Dr CIP) under a pressure of 200 MPa and sintered in air at  $1100^\circ\text{C}$  for 3 hrs.

The microstructure of the sintered pellets was characterized by scanning electron microscope (SEM, Jeol JSM-6400).

Thermal expansion coefficient of sintered bars was measured using a dilatometer (NETZSCH

DIL 402EP) from  $50^\circ\text{C}$  to  $1000^\circ\text{C}$  with a heating rate of  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ .

The data of electrical conductivity measured in air by a four-probe DC method were collected from  $50^\circ\text{C}$  to  $800^\circ\text{C}$  with a heating rate of  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### Results and Discussion

X-ray diffraction patterns of the calcined  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$  and  $1$ ) powders are shown in Figure 1. The result of XRD pattern of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  powder shows a single phase in good agreement with JCPDS 50-0244 as an orthorhombic structure with  $a = 5.404 \text{ \AA}$ ;  $b = 5.454 \text{ \AA}$ ;  $c = 20.530 \text{ \AA}$ . For  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ , the doublet peaks of 020 and 200 tend to change to a nearly singlet peak, indicating the lattice parameters of  $a$  and  $b$  are close to each other. This implies that the structure of  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  transforms to a more symmetric phase, from orthorhombic to tetragonal phase. Similarly, this phase transformation of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.95}$  reported by Amow, *et al.* (2006) occurs at  $316^\circ\text{C}$ . Therefore, strontium can shift the phase transition to a lower temperature. However, an increase of strontium content from  $x = 0.3$ - $1$  results in the formation of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  ( $n = 1$  RP phase) and NiO as the second phase indicated by the arrows. Thus the substitution limit of Sr on a La-site in this work is  $x \leq 0.1$

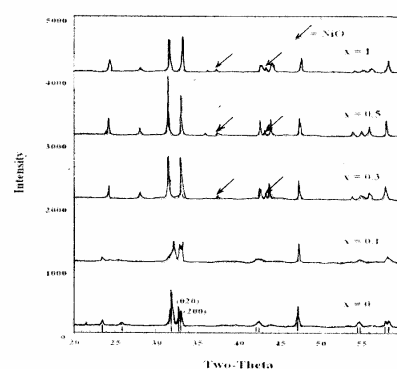


Figure 1. XRD patterns of calcined  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  powders.

Figures 2-6. Represent SEM micrographs of all sintered compositions with the magnification of 10,000 x. All specimens show a porous structure allowing gas to transport to the all particles. The grain of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  has elongate shape. With an increasing amount of strontium, the connectivity between grains improves, thus increasing the sinterability of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  as shown in Figures 4-6.

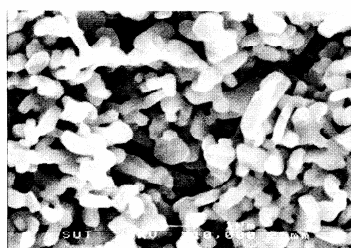


Figure 2. SEM micrograph of sintered  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

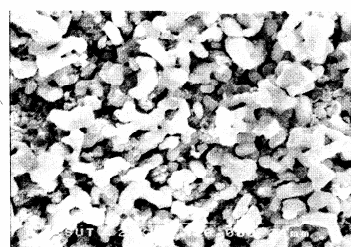


Figure 3. SEM micrograph of sintered  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

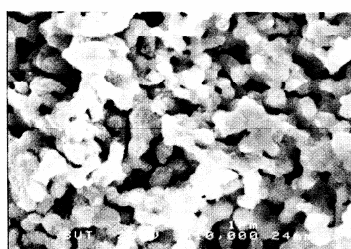


Figure 4. SEM micrograph of sintered  $\text{La}_{2.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

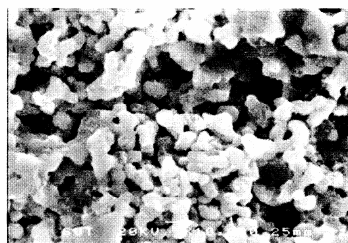


Figure 5. SEM micrograph of sintered  $\text{La}_{2.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

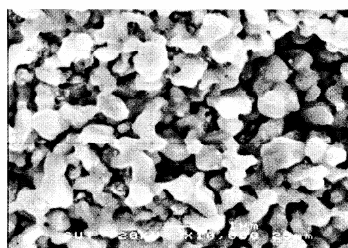


Figure 6. SEM micrograph of sintered  $\text{La}_2\text{SrNi}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

Figure 7. Shows the results of thermal expansion coefficient (TEC) for  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ . The derivative curves also represent the peak temperature for phase transition. For  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  it appears at  $285^\circ\text{C}$  which is the transformation temperature from orthorhombic to tetragonal phase. Amow, *et al.* (2006) also observed a change of TEC slope of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.95}$ . Their result from high temperature XRD showed the phase transformation temperature from orthorhombic to tetragonal at  $316^\circ\text{C}$ ; however, a change in thermal expansion coefficient appeared at a lower temperature of  $275^\circ\text{C}$ . For this result, the peak of  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  cannot be observed easily but its derivative shows a small peak indicated by an arrow. In addition, this peak is observed at the lower temperature than that of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  indicating the lower transition temperature. The TEC value of  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  is lower than that of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  as given in Table 1. For  $x \geq 0.3$ , the TEC value is higher than that of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

resulting from a formation of  $n = 1$  RP phase as indicated by XRD result in Figure 1. The TEC value of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$  ( $n = 1$ ) reported by Amow, *et al.* (2006) is higher than that of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $n = 2$ ). In addition, TEC value of  $x \geq 0.3$  compositions increases with the amount of strontium content.

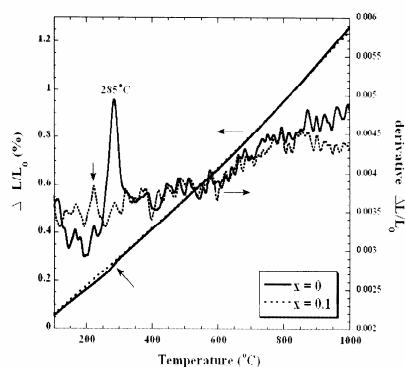


Figure 7. Thermal expansion coefficient (TEC) and derivative curves for  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

Table 1. Thermal expansion coefficient and activation energy ( $E_a$ ) for  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

Strontium content	TEC <sub>50-1000°C</sub> ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	$E_a$ <sub>400-800°C</sub> (eV)
$x = 0$	13.23	0.041
$x = 0.1$	13.00	0.024
$x = 0.3$	13.52	0.049
$x = 0.5$	13.87	0.077
$x = 1$	14.02	0.048

The temperature dependences of the electrical conductivity for  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  are shown in Figure 8. The data of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  exhibit a thermally activated semiconducting behavior from room temperature to 300°C. Above this temperature, however, the conductivity tends to decrease with increasing temperature. The conduction behavior of  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

shows a similar result although the maximum conductivity value occurs at lower temperature than  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ . This turning point is possibly related to the transition temperature. An observed transition temperature of  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  is lower than that of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  which is in agreement with XRD and TEC results. The electrical conductivity of  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  is higher than that of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  at all measuring temperatures. The electrical conductivities at 600°C of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  are 63 and 81  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  respectively. In contrast, the electrical conductivities at 600°C of  $\text{La}_{2.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ,  $\text{La}_{2.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_2\text{SrNi}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  are 25, 20 and 57  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  respectively. The conductivity values of the last three compositions are lower than that of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  since the phase changes from  $n = 2$  RP to  $n = 1$ . Amow, *et al.* (2006) reported that the electrical conductivity of  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  reduced as  $n$  decreased. The electrical conductivity above 300°C of  $\text{La}_2\text{SrNi}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  increases and is similar to that of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ .

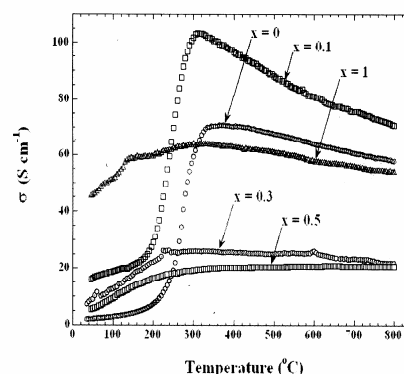


Figure 8. Electrical conductivity vs. temperature for  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$  and 1)

Arrhenius plots for  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  are presented in Figure 9. The activation energies above 400°C are also summarized in Table 1. The results show the activation energy of  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  is lowest and its conductivity is higher than the other compositions.

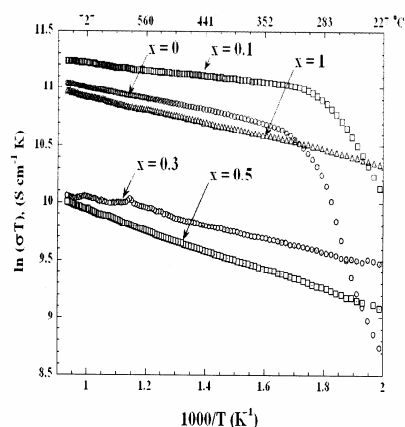


Figure 9. Arrhenius plots of electrical conductivity of  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$  and  $1$ )

### Conclusions

$\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  are synthesized by a gel combustion method. The single phase of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  can be obtained after calcination at  $1100^\circ\text{C}$  for 6 hrs. Doped with strontium, the structure tends to change from orthorhombic to tetragonal. In this work,  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  performs a lower TEC but higher conductivity than  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ . With  $x \geq 0.3$  the  $n = 1$  RP phase and NiO take place, resulting in lower electrical conductivity.

### Acknowledgment

This work was supported from the National Metal and Materials Technology Center.

### References

1. Amow, G., Davidson, I. J. and Skinner, S. J. 2006. A comparative study of the Ruddlesden-Popper series,  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1, 2$  and  $3$ ), for solid-oxide fuel-cell cathode applications. *Solid State Ionics* **177** : 1205-1210.
2. Amow, G., Au, J. and Davidson, I. 2006. Synthesis and characterization of  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 3.0$ ,  $\Delta x = 0.2$ ) for solid oxide fuel cell cathodes. *Solid State Ionics* **177** : 1837-1841.
3. Carvalho, M. D., Madalena F., Costa, A., Pereira, I. S., Wattiaux, A., Bassat, J. M. Grenier, J. C. and Pouchar, M. 1997. New preparation method of  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1-\delta}$  ( $n=2, 3$ ). *J. Mater. Chem.* **7(10)** : 2107-2111.
4. Greenblatt, M. 1997. Ruddlesden-Popper  $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ , nickelates: structure and properties. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2** : 174-183.
5. Kharton, V.V., Viskup, A. P., Naumovich, E. N. and Marques, F. M. B. 1999. Oxygen ion transport in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ -based ceramics. *J. Mater. Chem.* **9** : 2623-2629.
6. Ling, C. D., Argyriou, D. N., Wu, G. and Neumeier, J. J. 1999. Neutron diffraction study of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ : structural relationships among  $n=1, 2$ , and  $3$  phases  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ . *J. Solid State Chem.* **152** : 517-525.
7. Mogni, L., Prado, F., Caneiro, A. and Manthiram, A. 2006. High temperature properties of the  $n=2$  Ruddlesden-Popper phases  $(\text{La,Sr})_3(\text{Fe,Ni})_2\text{O}_{7-\delta}$ . *Solid State Ionics* **177** : 1807-1810.
8. Nedilko, S.A., Kulichenko, V.A., Dziuzko, A.G. and Zenkovich, E. G. 2004. Oxygen nonstoichiometry and properties of lanthanum nickelates  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ). *J. Alloys Compd.* **367** : 251-254.
9. Park, J.C., Kim, D.K., Byeon, S. H. and Kim, D. 2001. XANES study on Ruddlesden-Popper phase,  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$  and  $\infty$ ). *J. Synchrotron Radiation* **8** : 704-706.

10. Poltavets, V. V., Lokshin, K. A., Egami, T. and Greenblatt, M. 2006. The oxygen deficient Ruddlesden–Popper  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta = 0.65$ ) phase: structure and properties. *Mater. Res. Bull.* **41** : 955-960.
11. Skinner, S. J. and Kilner, J.A. 2000. Oxygen diffusion and surface exchange in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ . *Solid State Ionics* **135** : 709-712.
12. Tang, J. P., Dass, R. I. and Manthiram, A. 2000. Comparison of the crystal chemistry and electrical properties of  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_4$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$ ). *Mater. Res. Bull.* **35** : 411-424.
13. Voronina, V.I., Bergerb, I.F., Cherepanovc, V. A., Gavrilovac, L. Ya., Petrovc, A.N., Ancharovd, A.I., Tolochkod, B. P. and Nikitenkoe, S.G. 2001. Neutron diffraction, synchrotron radiation and EXAFS spectroscopy study of crystal structure peculiarities of the lanthanum nickelates  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_y$  ( $n=1,2,3$ ). *Nuc. Instrum. Methods Phys. Res. A* **470** : 202-209.
14. Wan, J., Goodenough, J. B. and Zhu, J. H. 2007.  $\text{Nd}_{2-x}\text{La}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ , a mixed ionic/electronic conductor with interstitial oxygen, as a cathode material. *Solid State Ionics* **178** : 281-286.

## Electrical property of Mn and Co Dopants on $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ and $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

Wassayamon Singkha<sup>1,a</sup> and Sutin Kuharungrong<sup>1,b</sup>

<sup>1</sup>School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology,  
 Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

<sup>a</sup>wassayamon@windowslive.com, <sup>b</sup>sutin@sut.ac.th

**Keywords:** Ruddlesden-Popper, SOFC, Cathode

**Abstract**  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  Ruddlesden-Popper nickelate were synthesized via citrate gel method. The electrical property of Mn and Co dopants on Ni site in these systems was investigated as possible cathode for solid oxide fuel cells. The result of X-ray diffraction shows the presence of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  in  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $M = \text{Mn}$  or  $\text{Co}$ ) as  $M$  content increases from  $x = 0.1$  for Mn and  $x = 0.2$  for Co. With further increase of Mn dopant ( $x \geq 0.4$ ),  $\text{LaMnO}_3$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  appear with  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . The grain size of sintered sample decreases as Mn content increases. However, it slightly decreases with increasing Co content. The TEC value increases with Co content. The DC four-point measurement shows a decrease in the conductivity as Co content increases for both  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  systems.

### Introduction

The lanthanum nickelate of the Ruddlesden-Popper family,  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3$  and  $\infty$ ) have been intensively investigated in the last decade due to their good catalytic [1] and electronic properties, especially as possible cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells [2-4]. The electrical conductivity of  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  depends on the  $n$  value and the oxidation state of Ni. It increases as  $n$  and the average of Ni oxidation state increase [4]. Recently, the crystal structure, thermal and electrical properties of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  have been studied [4,5].  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  synthesized in air was reported to have a slight oxygen deficiency  $\delta \approx 0.08$  [5,6]. The substitution of Ca in  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  was studied by Nedilko *et al.* [7]. They found that the substitution limit was  $x \leq 0.8$ . The conductance below room temperature down to  $-200^\circ\text{C}$  decreased with increasing Ca content according to a reduction of the Ni oxidation state. Our previous work reported the Sr doped in  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  [8]. With  $x = 0.1$ , the electrical conductivity from room temperature to  $800^\circ\text{C}$  was improved. The electrical conductivity at  $600^\circ\text{C}$  of  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  was  $81 \text{ S.cm}^{-1}$  increasing from the based composition,  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  with a value of  $63 \text{ S.cm}^{-1}$ . However, an increase of Sr content from  $x = 0.3-1$  resulted in the formation of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  ( $n = 1$  RP phase) and NiO.

In this paper,  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  were selected as the base materials. Mn and Co were selected as the dopants on Ni site. The phase, microstructure, thermal expansion coefficient and the electrical property of the modified compositions were investigated.

### Experimental Procedure

The compositions of  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $M = \text{Mn}$  or  $\text{Co}$ ,  $x = 0-0.5$ ) were prepared by citrate gel method. Stoichiometric amounts of  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.99% purity),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (99.5% purity),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98% purity),  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (97% purity) and  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98% purity) were dissolved in minimal amount of deionized water. After mixing with a magnetic stirrer, aqueous solution of citric acid (1.5 mol of citric acid per 1 mol of total cations) was added to the mixture. The clear green mixed solution was heated on a hot plate until turned into a green gel at  $120^\circ\text{C}$ . The gel slowly foamed at  $140-160^\circ\text{C}$ , swelled and finally starting burnt at  $200^\circ\text{C}$  to obtain dark residue. After grinding, the residue powders were calcined in air and held at the reaction temperatures determined from STA (TA Instruments SDT2960) with a



maximum temperature at 1100°C for 6 hrs. Above this temperature,  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  decomposed to  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  and NiO.

The room temperature phases of calcined powder were analyzed by X-ray diffraction (XRD, Bruker D5005). The pellet and bar samples were formed by a cold isostatic press (CIP, Kobelco Dr CIP) under a pressure of 200 MPa and sintered in air at 1100°C for 3 hrs.

The microstructure of the sintered pellets was characterized by scanning electron microscope (SEM, Jeol JSM-6400).

Thermal expansion coefficient of sintered bars was measured using a dilatometer (NETZSCH DIL 402FP) from 50°C to 1000°C with a heating rate of 3°C/min.

The data of electrical conductance measured in air by a four-probe DC method were collected from 50°C to 800°C with a heating rate of 4°C/min.

## Results and Discussion

### X-ray Diffraction

X-ray diffraction patterns of Mn doped  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  powder after calcination are shown in Fig. 1. A single phase of these doped compositions cannot be obtained. The phases detected from XRD are  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , and  $\text{LaMnO}_3$  as indicated in Fig. 1. With  $x$  increases, the  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  content decreases accompanying by increasing  $\text{LaMnO}_3$  content. In addition, the phase of  $\text{La}_2\text{O}_3$  (peaks c in Fig. 1) appears with  $x \geq 0.4$ .

For Co doped compositions, a single phase of  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$  can be obtained. The further Co addition,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  appears with  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ . This is possibly due to the unstable phase of  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ . The substitution of Co for Ni was reported to be a single phase for  $x \leq 1$  in  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  [2] and for  $x \leq 3$  in  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10\pm\delta}$  [3] but  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{O}_7$  was not found in La-Co-O system [9].

### Microstructure

Fig. 2 represents SEM micrographs of sintered  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ , and  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}$ ) with the magnification of 10,000 x. All specimens show a porous structure which enhances oxidant gases to transport to the all particles. With an increasing Mn content, the grain size tends to decrease because there are many phases existing in the composition. However, it slightly decreases with Co content.

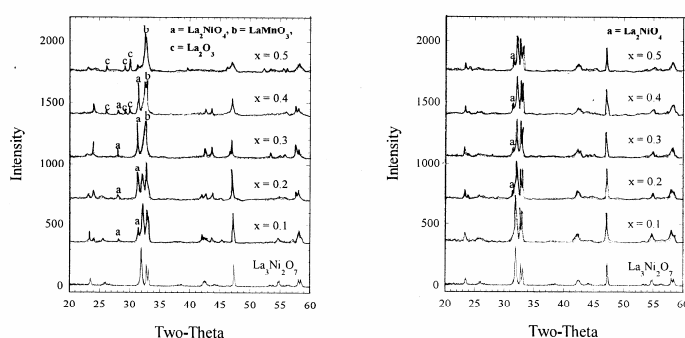


Fig. 1 XRD patterns for  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ,  $M = \text{Mn}$  (left) and  $M = \text{Co}$  (right)

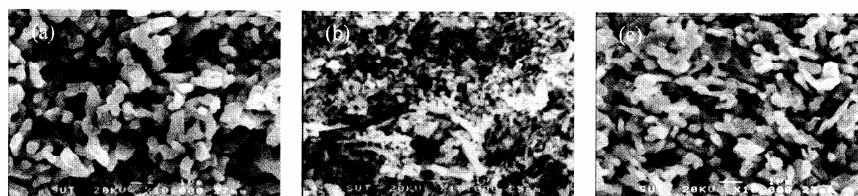


Fig. 2 SEM micrographs of sintered specimens (a)  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ , (b) with Mn dopant, (c) with Co dopant

Table 1. Thermal expansion coefficient and electrical conductivity for  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$

Compositions	TEC [ $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ] (200-1000°C)	Electrical conductivity [ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]		$E_{a, 350-800^\circ\text{C}}$ [eV]
		500°C	800°C	
$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$	13.72	67.5	57.8	0.042
$\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$	13.02	35.8	30.5	0.044
$\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$	14.25	40.0	38.1	0.066
$\text{La}_3\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7\pm\delta}$	14.60	33.8	34.6	0.088
$\text{La}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$	15.56	21.5	26.3	0.131
$\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$	13.34	88.1	70.6	0.024
$\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$	11.48	44.5	37.6	0.039
$\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$	16.15	64.5	54.5	0.042
$\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{7\pm\delta}$	16.53	49.2	48.1	0.075
$\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$	14.91	31.4	35.4	0.112

#### Thermal Expansion

The TEC values of  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  are summarized in Table 1. The addition of Mn lowers the TEC value of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ . The TEC values of Co doped compositions are higher than those of the based compositions and increases with the amount of Co content similar to perovskite structure. An increase in the ionic size of Co with temperature is due to the change from low spin to high spin states of Co ions [10].

#### Electrical Conductivity

The temperature dependences of the electrical conductivity for  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  are shown in Fig. 3. The results from room temperature to 300°C exhibit a thermally activated semiconducting behavior of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ . Above this temperature, they exhibit semiconducting to metallic transition as represented by the decreasing conductivity with increasing temperature. These results are in good agreement with our previous study [8]. The electrical conductivities at 500 and 800°C and the activation energies in a range of 350-800°C are also summarized in Table 1. The conduction behavior of the Mn doped compositions shows a semiconducting to metallic transition similar to the based compositions. However, the compositions with Co dopant show a broad semiconducting to metallic transition. Above 300°C, the electrical conductivities of the Mn and Co doped compositions are lower than those of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ . In addition, the conductivity of  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$  are lower than those of  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ . A further addition of Co content tends to decrease the conductivity. Similar result reported by Amow *et al.* [3,4] occurred in  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  and  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10+\delta}$  as  $n = 1$  and 3 RP, respectively. Amow and Skinner [4] investigated Ni(Co)-O bond by neutron diffraction. Their explanation concerned a decrease of the Ni(Co)-O covalent interactions, resulting in a reduction of their electronic conductivity.

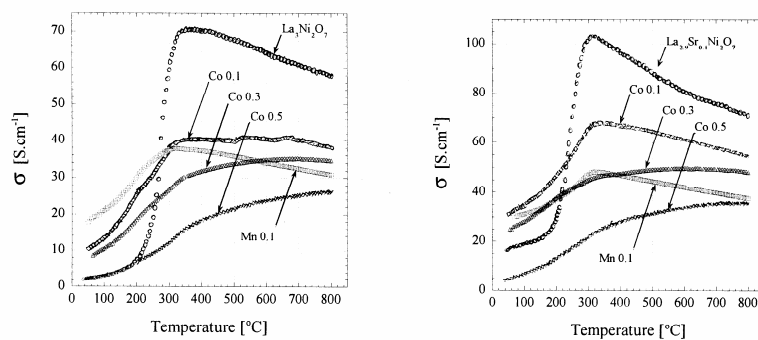


Fig. 3 Electrical conductivity vs. temperature for  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  (left) and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  (right)

### Conclusion

Only a single phase of  $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$  can be obtained in a series of  $\text{La}_3\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{La}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $M = \text{Mn}$  or  $\text{Co}$ ). The grain size tends to decrease with Mn content. However, it slightly decreases with increasing Co content. TEC values for the compositions with Co dopant are higher than those of the based compositions and increase with the amount of Co. On the other hand, the electrical conductivities for compositions with Mn and Co dopants are lower than those of the based compositions and decrease with increasing Co content.

### Acknowledgment

This work was supported from the National Metal and Materials Technology Center, Thailand.

### References

- [1] H. Li, Q. Liang, L.Z. Gao, S.H. Tang, Z.Y. Cheng, B.L. Zhang, Z.L. Yu, C.F. Ng and C.T. Au: *Catalysis Letters* Vol. 74, No. 3-4 (2001), p. 185
- [2] J.A. Kilner and C.K.M. Shaw: *Solid State Ionics* Vol. 154-155 (2002), p. 523
- [3] G. Amow, J. Au and I. Davidson: *Solid State Ionics* Vol. 177 (2006), p. 1837
- [4] G. Amow and S.J. Skinner: *J. Solid State Electrochem.* Vol. 10 (2006), p. 538
- [5] C.D. Ling, D.N. Argyriou, G. Wu and J.J. Neumeier: *J. Solid State Chem.* Vol. 152 (1999), p. 517
- [6] M. Greenblatt: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* Vol. 2 (1997), p. 174
- [7] S.A. Nedilko, V.A. Kulichenko, A.G. Dziuzko and E.G. Zenkovich: *J. Alloy Comp.* Vol. 367 (2004), p. 251
- [8] W. Singkha and S. Kuharuangrong: *Journal of Metals, Materials and Minerals* Vol. 18 No. 2/2 (2008), p. 77
- [9] A.N. Petrov, V.A. Cherepanov, A.Yu. Zuev and V.M. Zhukovsky: *J. Solid State Chem.* Vol. 77 (1988), p. 1
- [10] J.H. Kim and A. Manthiram: *Electrochim Acta* Vol. 54 (2009), p. 7551

## การสังเคราะห์ Ruddlesden-Popper $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

### Synthesis of Ruddlesden-Popper $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ via a Coprecipitation Method

วิสัยามน สิงห์คะ<sup>1</sup> สุทิน คูหาเรืองรอง<sup>2</sup>

Wassayamon Singkha<sup>1</sup>, Sutin Kuharungrong<sup>2</sup>

#### บทคัดย่อ

โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ที่เรียงซ้อนกันเป็นชั้นซึ่งเรียกว่า Ruddlesden-Popper เฟส (RP เฟส) เป็นทางเลือกที่ดีในการใช้เป็นแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง ในการศึกษา  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ถูกสังเคราะห์จากการตกตะกอนร่วมด้วยคาร์บอเนต ผลของตัวตกตะกอนต่างชนิดที่มีต่อเฟส ในขณะที่สังเคราะห์ถูกวิเคราะห์ด้วยการวิเคราะห์ทางความร้อนและการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แสดงให้เห็นว่าการใช้  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  เป็นตัวตกตะกอน  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  RP เฟสสามารถเกิดได้หลังเผาแคลไซน์ที่  $1300^\circ\text{C}$  ในทางตรงข้าม เฟสของ  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ , และ  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  สามารถตรวจพบได้จากอนุภาคหลังเผาแคลไซน์ที่ใช้  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  และ  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  เป็นตัวตกตะกอน

**คำสำคัญ :** เซลล์เชื้อเพลิง Ruddlesden-Popper การตกตะกอนร่วม

#### Abstract

The layered perovskite structure so-called Ruddlesden-Popper phase (RP phase) is a good candidate as an alternative cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cell. In this work,  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  is synthesized via carbonate coprecipitation. The effect of different precipitants on the phase during synthesis is investigated by means of thermal analysis and X-ray diffraction. The results show that  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  RP phase can be obtained from  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  precipitant and calcined at  $1300^\circ\text{C}$ . In contrast, phase of  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ , and  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  can be detected from calcined powders using  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  and  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  precipitants.

**Keyword :** Fuel cells, Ruddlesden-Popper, Coprecipitation

<sup>1</sup>นักศึกษาระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

<sup>2</sup>รองศาสตราจารย์ ดร. สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รับต้นฉบับเมื่อ : ตุลาคม 2550 ; ยอมรับตีพิมพ์เมื่อ : เมษายน 2551

## บทนำ

การพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (solid oxide fuel cell: SOFC) ในปัจจุบันมุ่งเน้นไปที่การลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์ลงมาที่ 500-650 °C เพื่อยืดอายุการใช้งานของเซลล์และลดต้นทุนค่าวัสดุ แต่เมื่อลดอุณหภูมิการทำงานลงพบว่าเซลล์มีประสิทธิภาพการทำงานไม่เพียงพอสาเหตุหนึ่ง เนื่องมาจากวัสดุแคโทดชนิดเดิม คือ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM) ซึ่งมีโครงสร้างแบบ perovskite ( $\text{ABO}_3$ ) มีความสามารถในการเปลี่ยนก๊าซออกซิเจนให้เป็นออกซิเจนไอออนลดลง<sup>1,2</sup> เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวจึงมีผู้ศึกษาวัสดุทดแทน LSM ได้แก่ วัสดุที่มีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper (RP) ซึ่งมีสูตรทั่วไปเป็น  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  หรือ  $\text{AO}(\text{ABO}_3)_n$  โดย A คือ ไอออนบวกของธาตุในหมู่แลนทาไนด์หรืออัลคาไลน์เอิร์ธ และ B คือ ไอออนบวกของโลหะทรานซิชัน n มีค่าเท่ากับ 1, 2, 3 ถึง ∞ โครงสร้าง RP ประกอบด้วย ส่วนที่เป็นโครงสร้างแบบ perovskite ( $\text{ABO}_3$ ) เรียงซ้อนกัน และทุกๆ จำนวน n ชั้น จะถูกคั่นด้วยส่วนที่เป็นโครงสร้างแบบ rock salt (AO) สลับกันไปในแนวแกน c ตาม Figure 1<sup>3</sup>

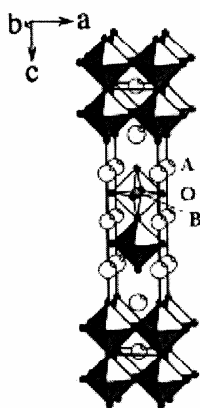


Figure 1 Crystal structure of n = 2 Ruddlesden-Popper<sup>3</sup>

สารประกอบ  $\text{La}_{3/4}\text{Sr}_{1/4}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ซึ่งมีโครงสร้างแบบ RP ที่มี n = 2 ได้มีผู้ศึกษาสมบัติทางด้านความต้านทานไฟฟ้าของสารนี้ภายใต้สนามแม่เหล็กที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง แต่ยังไม่พบรายงานด้านการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง การสังเคราะห์สารชนิดนี้ด้วยวิธี solid state reaction ต้องใช้การเผาที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานานคือที่ 1350-1500 °C นานเป็นเวลา 24-80 ชั่วโมง และต้องมีการเผาซ้ำเพื่อให้ได้เฟสตามต้องการ 3-7 ในงานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ด้วยวิธี solid state reaction เปรียบเทียบกับวิธีตกตะกอนร่วมที่ใช้สารตกตะกอนต่างชนิดกัน โดยคาดว่าวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมจะช่วยลดอุณหภูมิหรือเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ได้

## สารเคมีและวิธีการทดลอง

การเตรียมอนุภาคด้วยวิธี solid state reaction เตรียมสาร  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  จากสารตั้งต้นที่เป็นออกไซด์และคาร์บอเนต ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  และ  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) สำหรับ  $\text{La}_2\text{O}_3$  เผาไล่ความชื้นที่ 1000 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ก่อนใช้งานบดส่วนผสมในเอทานอลด้วยขูดบด high density polyethylene และลูกบดอะลูมิเนียมเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบที่ 120 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แบ่งตัวอย่างหลังอบไปเผาแคลไซน์เปรียบเทียบกับอุณหภูมิต่างกันได้แก่ 1,300 และ 1,400 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตรวจสอบเฟสของอนุภาคหลังเผาแคลไซน์ด้วย Powder X-ray diffractometer (XRD) (Bruker D5005)

## การเตรียมอนุภาคด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

เตรียมสาร  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  จากสารตั้งต้นที่เป็นไนเตรต ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  และ  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) โดยนำสารไนเตรตละลายรวมกันใน deionized water ให้มีความเข้มข้นของไอออนโลหะรวม 0.1 M ในแต่ละตัวอย่างทำให้ตกตะกอนด้วยสารตกตะกอนต่างชนิดกัน เพื่อเปรียบเทียบชนิดและความเข้มข้นของสารตกตะกอน ในการศึกษานี้ได้ใช้  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  และ  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ที่มีความเข้มข้น 0.2 M,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  และ  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ที่มีความเข้มข้น 2.0 M

ใช้สารตกตะกอนในอัตราส่วนสารละลายตั้งต้นต่อสารตกตะกอนเท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยปริมาตรเพื่อสารตกตะกอนลงในสารละลายตั้งต้นที่กวนอยู่ตลอดเวลา หลังผสมกวนต่อไปอีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นกรองและล้างด้วย deionized water 3 ครั้ง และล้างครั้งสุดท้ายด้วยเอทานอล นำตะกอนที่ได้ไปอบที่ 120 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทดสอบอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาของตะกอนหลังอบด้วย Differential Thermal Analyzer (DTA) (Perkin Elmer DTA7) แบ่งตัวอย่างหลังอบไปเผาแคลไซน์เปรียบเทียบที่อุณหภูมิต่างกันได้แก่ 1,300 และ 1,400 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตรวจสอบเฟสของอนุภาคหลังแคลไซน์ด้วย XRD

#### การขึ้นรูปชิ้นงานและการเผาผนึก

นำอนุภาคหลังแคลไซน์ของตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction จำนวน 2 ตัวอย่าง คือ ตัวอย่างที่เผาแคลไซน์เพียงครั้งเดียวที่ 1400 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงซึ่งยังไม่เกิดเฟส RP ที่มี  $n = 2$  และตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 1400 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เผาซ้ำอีก 5 ชั่วโมง และเผาซ้ำอีก 3 ชั่วโมง ซึ่งเกิดเฟส RP ที่มี  $n = 2$  แล้ว และตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมจำนวน 2 ตัวอย่าง คือตัวอย่างที่ตะกอนด้วย  $K_2CO_3$  และตัวอย่างที่ตะกอนด้วย  $Na_2CO_3$  ที่เผาแคลไซน์เพียงครั้งเดียวที่ 1400 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงซึ่งเกิดเฟส RP ที่มี  $n = 2$  แล้ว มาอัดขึ้นรูปแบบแห้งด้วยแรงอัด 50 MPa และอัดขึ้นรูปแบบแรงดันเท่ากันทุกทิศทางด้วยแรงอัด 150 MPa เผาผนึกที่ 1400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตัดและขัดผิวรอยตัดของตัวอย่างโดยใช้กระดาษขัดซิลิกอนคาร์ไบด์, ฟงเพชร และผงอะลูมินาจนถึง 1  $\mu m$  หลังขัดนำไปเผา (thermal etching) ที่ 1300 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตรวจสอบเฟสหลังเผา thermal etching ด้วย XRD และตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วย scanning electron microscope (SEM) (Jeol JSM-6400)

#### ผลการศึกษา

ผลการตรวจสอบอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาของอนุภาคที่เตรียมจากการตกตะกอนด้วย  $K_2CO_3$  แสดงตามรูปที่ 2 ไม่พบการเกิดปฏิกิริยาหลังอุณหภูมิ 600 °C

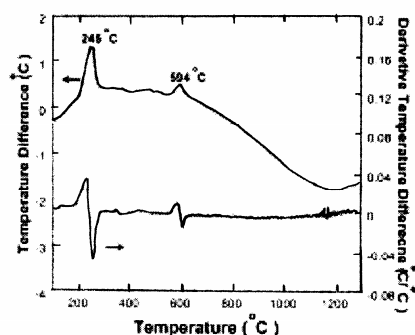


Figure 2 DTA curve of powder from coprecipitation method via  $K_2CO_3$ .

Figure 3 และ 4 แสดงผลการตรวจสอบเฟสของอนุภาคหลังเผาแคลไซน์ที่ 1,300 °C และ 1,400 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์โดยใช้ solid state reaction กับวิธีตกตะกอนร่วมโดยใช้ชนิดของสารตกตะกอนต่างกันและมีความเข้มข้น 0.2 M และ 2.0 M ซึ่งพบว่าผล XRD ที่ได้แตกต่างกัน Figure 5 และ 6 แสดงผล XRD ของตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนด้วย  $K_2CO_3$  และตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วย  $Na_2CO_3$  เปรียบเทียบหลังเผาแคลไซน์และหลังเผา thermal etching พบว่าตัวอย่างที่เตรียมจากการตกตะกอนด้วย  $K_2CO_3$  มีการเปลี่ยนเฟสหลังทำ thermal etching

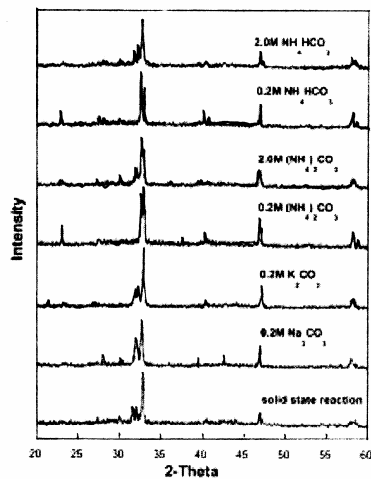


Figure 3 XRD patterns of powder after calcination at 1300°C for 3 h.

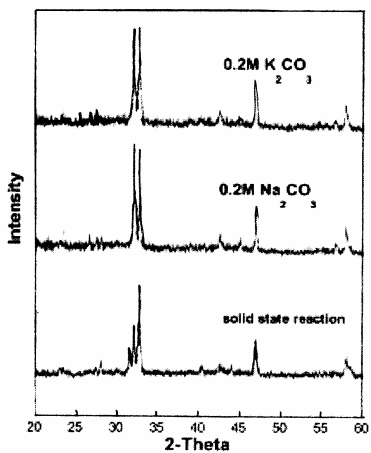


Figure 4 XRD patterns of powder after calcination at 1400°C for 3 h.

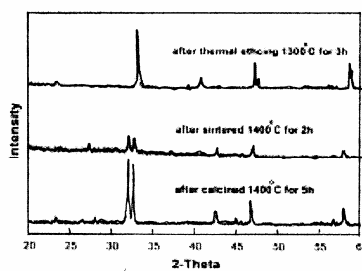


Figure 5 XRD patterns of powder after calcination and sintered pellet prepared by coprecipitation method via  $K_2CO_3$ .

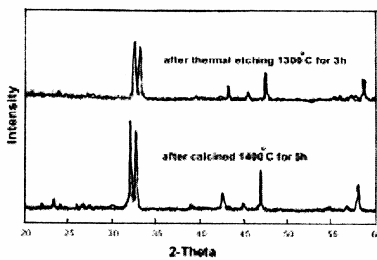


Figure 6 XRD patterns of powder after calcination and thermal etched pellet prepared by coprecipitation method via  $Na_2CO_3$ .

Figure 7 แสดงผลของตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction จำนวน 2 ตัวอย่าง คืออย่างที่ไม่เผาแคลไซน์เพียงครั้งเดียวที่ 1,400 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งยังไม่เกิดเฟส RP ที่มี  $n = 2$  แล้วนำไปทำ thermal etching เทียบกับตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 1,400 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เผาซ้ำอีก 5 ชั่วโมง และเผาซ้ำอีก 3 ชั่วโมงซึ่งเกิดเฟส RP ที่มี  $n = 2$  แล้วนำไปทำ thermal etching

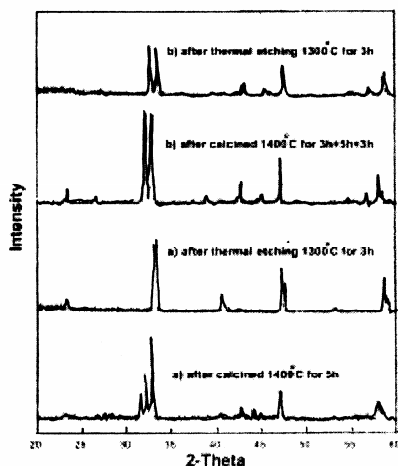


Figure 7 XRD patterns of powder after calcination and solid state reaction thermal etched pellet prepared by solid state reaction method, a) one time calcination and b) recalcination

ผล XRD ที่แสดงใน Figure 3-7 พบว่าตัวอย่างที่เกิดเฟส RP ที่มี  $n = 2$  หลังเผาแคลไซน์ที่  $1,300^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมงมีเพียงตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  เพียงตัวอย่างเดียวเท่านั้น หลังเผาแคลไซน์ที่  $1,400^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมงมีตัวอย่างที่เกิดเฟส RP ที่มี  $n = 2$  คือ ตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วย  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ส่วนหลังเผาผนึกที่  $1,400^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ชัดและทำ thermal etching ที่  $1,300^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่า ตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction ที่เผาซ้ำและตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ยังคงเป็นเฟส RP ที่มี  $n = 2$  แต่ตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction ที่เผาแคลไซน์เพียงครั้งเดียว และตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วย  $\text{K}_2\text{CO}_3$  เกิดเป็นเฟสที่มีโครงสร้างแบบ perovskite

ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วย SEM ของตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  หลังเผาแคลไซน์

เพียงครั้งเดียวที่  $1,400^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และตัวอย่าง solid state reaction ที่เผาแคลไซน์ซ้ำแสดงตาม (Figure 8-9) ตามลำดับ

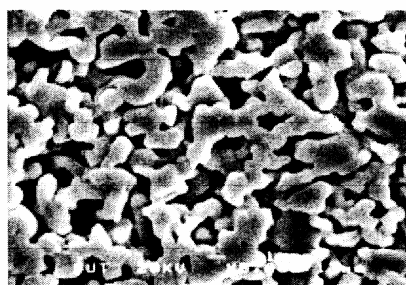


Figure 8 SEM micrograph of one time calcination at  $1400^{\circ}\text{C}$  for 5 h sample after sintering at  $1400^{\circ}\text{C}$  for 2 h prepared by coprecipitation method via  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (x 5,000).

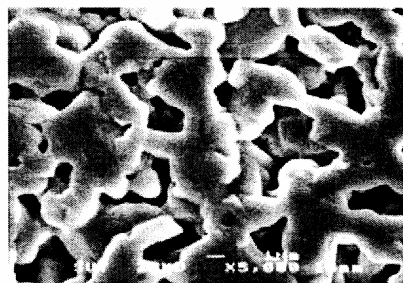


Figure 9 SEM micrograph of recalcination at  $1400^{\circ}\text{C}$  for 3 h, 5 h and 3 h and sintering  $1400^{\circ}\text{C}$  for 2 h prepared by solid state reaction method (x 5,000).



### วิจารณ์และสรุปผล

จากผลการทดสอบอุณหภูมิเกิดปฏิกิริยาตาม Figure 2 ไม่พบการเกิดปฏิกิริยาหลังอุณหภูมิ 600 °C แสดงว่าการเกิดปฏิกิริยาน่าจะเสร็จสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 600 °C แต่จากการตรวจสอบเฟสที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1,300 °C พบว่ายังไม่ได้เฟสที่ต้องการ และจากผลของ XRD หลังเผาแคลไซน์ที่ 1,300 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง มีเพียงตัวอย่างที่เตรียมจากการตกตะกอนด้วย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  เท่านั้นที่เริ่มเกิดเฟส RP ที่มี  $n = 2$  ในขณะที่ตัวอย่างอื่นๆ พบเฟสของ  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_4$  และ  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  ดัง Figure 3 และเมื่อนำตัวอย่างที่ได้จากการตกตะกอนด้วย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ซึ่งพิจารณาจากผลของ XRD หลังเผาแคลไซน์ที่ 1,300 °C ว่ามีแนวโน้มในการเกิดเป็นเฟส RP ที่มี  $n = 2$  มากกว่าสารตกตะกอนอีก 2 ชนิดที่เหลือไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นคือที่ 1,400 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction ผลที่ได้คือ ตัวอย่างที่เตรียมจากการตกตะกอนทั้งสองตัวอย่างเกิดเป็นเฟส RP ที่มี  $n = 2$  ได้หลังเผาแคลไซน์เพียงครั้งเดียว แต่ตัวอย่าง solid state reaction ยังไม่เกิดเฟสที่ต้องการในการเผาแคลไซน์เพียงครั้งเดียวในสภาวะเดียวกัน ดัง Figure 4 ซึ่งเมื่อนำตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction นี้ไปเผาซ้ำที่ 1,400 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงพบว่าสามารถเกิดเป็นเฟส RP ที่มี  $n = 2$  ที่ต้องการได้เมื่อนำตัวอย่างหลังเผาแคลไซน์จำนวน 4 ตัวอย่าง คือ 1) ตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วย  $\text{K}_2\text{CO}_3$  เผาแคลไซน์ที่ 1,400 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง 2) ตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  เผาแคลไซน์ที่ 1,400 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง 3) ตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction เผาแคลไซน์ที่ 1,400 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และ 4) ตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction เผาแคลไซน์ที่ 1,400 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เผาซ้ำอีก 5 ชั่วโมง และเผาซ้ำอีก 3 ชั่วโมง ไปขึ้นรูปและเผาผนึกที่สภาวะเดียวกัน คือ ที่ 1,400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังขัดและทำ thermal etching

ที่ 1,300 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และพบว่าตัวอย่างที่ 2) และ 4) ยังคงมีเฟสเป็น RP ที่มี  $n = 2$  ดัง Figure 6 และ 7 แต่ตัวอย่างที่ 1) เกิดการเปลี่ยนเฟสหลังจากที่ทำ thermal etching ดัง Figure 5 ส่วนตัวอย่างที่ 3) ไม่เกิดเฟส RP ที่มี  $n = 2$  ดัง Figure 7 การที่สารที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction ต้องใช้เวลานานในการเกิดปฏิกิริยาให้ได้เฟสที่ต้องการเนื่องจากขนาดของอนุภาคที่ใหญ่กว่าการเตรียมสารด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ผลจากภาพ SEM ของตัวอย่างที่ 2) และ 4) ดัง Figure 8-9 เมื่อดูลักษณะอนุภาคจะเห็นได้ว่าตัวอย่างที่ตกตะกอนจาก  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  อนุภาคมีลักษณะกลมและมีขนาดประมาณ 1  $\mu\text{m}$  ส่วนตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction อนุภาคมีลักษณะยาว ขนาดกว้างประมาณ 1-2  $\mu\text{m}$  และยาวประมาณ 3-4  $\mu\text{m}$

จากการศึกษาในครั้งนี้ การสังเคราะห์สารด้วยการตกตะกอนจาก  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  สามารถเกิดเฟส RP  $n = 2$  ได้ที่อุณหภูมิต่ำที่สุด และไม่ต้องเผาซ้ำเหมือนการสังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction

### กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสนับสนุนในการทำวิจัยจากศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ คุณกรวรรณ รัตนไชย ที่ช่วยถ่ายภาพ SEM รวมทั้งเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ทุกท่าน ที่ให้ความสะดวกในสถานที่และเครื่องมือในการทำวิจัยครั้งนี้

### เอกสารอ้างอิง

1. Amow G, Davidson IJ, Skinner SJ. A comparative study of Ruddlesden-Popper series,  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1, 2$  and  $3$ ), for solid-oxide fuel cell cathode applications. *Solid State Ionics* 2006;177:1205-1210.
2. Lee KT, Manthiram A. Synthesis and characterization of  $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{MnyO}_{3.8}$  ( $0 < y < 1.0$ ) cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2006; 158:1202-1208.

3. Schüpp B, Dörr K, Ruck K, Nenkov K, Müller KH, Krabbes G. Preparation, crystal structure and magnetic properties of Ruddlesden-Popper phases  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/8}\text{Mn}_{2x}\text{Ru}_x\text{O}_7$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$ ). *Solid State Sciences* 2005;7:17-23.

4. Shen CH, Liu RS, Hu SF, Lin JG, Huang CY, Sheu HS. Structural, electrical and magnetic properties of two-dimensional  $\text{La}_{1/2}(\text{Sr}_{1/8-x}\text{Ca}_x)\text{Mn}_2\text{O}_7$  Manganites. *J Appl Phys* 1999;86:2178-2184.

5. Chi EO, Kwon YU, Kim JT, Hur NH. Lattice effects on the magnetic and transport properties in  $\text{La}_{1/4}\text{Sr}_{1/6-x}\text{A}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $A = \text{Ca}, \text{Ba}$ ). *Solid State Commun* 1999;110:569-574.

6. Yu GQ, Yuan SL, Ren GM, Xiao X, Miao JH, Wang YQ et al. A-site substitution effects on the magnetic and transport properties in  $\text{La}_{1/4-z}\text{YzSr}_{1/6-y}\text{Ba}_y\text{Mn}_2\text{O}_7$ . *Mater Sci Eng B* 2006;133:66-69.

7. Yu GQ, Wang YQ, Liu L, Yin SY, Ren GM, Miao JH, Xiao X. The effect of transition element doping on the electronic and magnetic properties of  $\text{La}_{1/4}\text{Sr}_{1/6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . *Solid State Commun* 2007;141:136-140.

## ประวัติผู้เขียน

นางสาววิษยามน สิงห์ละ เกิดเมื่อวันที่ 31 สิงหาคม พ.ศ. 2520 ที่จังหวัดอ่างทอง เริ่มการศึกษาชั้นประถมศึกษาที่โรงเรียนวัดศีลขันธาราม ชั้นมัธยมศึกษาที่โรงเรียนสตรีอ่างทอง จังหวัดอ่างทอง และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชา วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปี พ.ศ. 2543 ภายหลังสำเร็จการศึกษาได้เข้าทำงานกับบริษัท รอยัล ปอร์ซเลน จำกัด (มหาชน) จังหวัดสระบุรี เป็นเวลา 4 ปี จากนั้นจึงได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโทในสาขาวิชาเคมี โดยได้รับทุนการศึกษาสำหรับผู้มีศักยภาพเข้าศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปีการศึกษา 2548

ระหว่างการศึกษาระดับปริญญาโทได้มีผลงานทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์ และนำเสนอ ในการประชุมวิชาการจำนวน 5 เรื่อง โดยมีรายละเอียดปรากฏในภาคผนวก ข.