

สมบัติทางฟิสิกส์ของแลนทานัม นิกเกิลเลต ที่มีโครงสร้างแบบ  
Ruddlesden-Popper ประกอบด้วยเพอร์อฟสไกต์ 3 ชั้น เพื่อใช้เป็นวัสดุแคโทด  
สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปีการศึกษา 2557

**PHYSICAL PROPERTIES OF RUDDLESSEN-POPPER  
LANTHANUM NICKELATE CONSISTING  
3 PEROVSKITE LAYERS AS A SOFC  
CATHODE MATERIAL**

**Siriwan Chokkha**



**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the  
Degree of Doctor of Philosophy in Ceramic Engineering  
Suranaree University of Technology  
Academic Year 2014**

สมบัติทางฟิสิกส์ของแลนทานัม นิกเลต ที่มีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper

ประกอบด้วยเพอร์อฟสไกต์ 3 ชั้น เพื่อใช้เป็นวัสดุแคโทด

สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นักวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาคุณวุฒิปบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

(ผศ. ดร.สุเกษม วัชรมัชสกุล)

ประธานกรรมการ

(รศ. ดร.สุทิน กุหาเรืองรอง)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

(รศ. ดร.จรัสศรี ลอประยูร)

กรรมการ

(รศ. ดร.สุธรรม ศรีหล่มสัก)

กรรมการ

(อ. ดร.สมศักดิ์ ศิวดำรงพงศ์)

กรรมการ

(ศ. ดร.ชูกิจ ลิมปิจำนงค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและนวัตกรรม

(รศ. ร.อ. ดร.กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ศิริวรรณ โชคคำ : สมบัติทางฟิสิกส์ของแลนทานัม นิกเกิลเลต ที่มีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper ประกอบด้วยเพอโรฟสไกต์ 3 ชั้น เพื่อใช้เป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (PHYSICAL PROPERTIES OF RUDDLESDEN-POPPER LANTHANUM NICKELATE CONSISTING 3 PEROVSKITE LAYERS AS A SOFC CATHODE MATERIAL) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.สุทิน คูหาเรืองรอง, 169 หน้า.

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นเพื่อศึกษาผลของการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction และวิธี Citrate gel ของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ซึ่งมีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper, RP ( $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ) และผลของสารเจือที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคและค่าการนำไฟฟ้าของสาร  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{B}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $\text{B} = \text{Co}, \text{Fe}$  และ  $\text{Mn}$  เมื่อ  $x = 0 - 0.3$  และ  $y = 0 - 0.3$ ) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel

จากผลการวิจัยพบว่า สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการแคลไซน์เพื่อให้ได้วัฏภาคเดียวของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction และวิธี Citrate gel คือ 1100 และ 1000 องศาเซลเซียส ตามลำดับ การเผาแคลไซน์สารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1100 องศาเซลเซียส จะทำให้สารเกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคเป็น  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{NiO}$  ส่วนการเติมสารเจือชนิด Sr, Co และ Fe ในปริมาณ  $x \leq 0.2$  และ  $y \leq 0.1$  จะปรากฏวัฏภาคเดียวเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส แต่สำหรับสารที่เจือด้วย Sr ในปริมาณ  $x \geq 0.3$  พบวัฏภาคอื่นของ  $n = 1$  RP และ  $\text{NiO}$  อยู่ด้วย ส่วนสารประกอบที่เติมด้วยสารเจือรวมจะมีความเป็นวัฏภาคเดียวเมื่อเผาแคลไซน์ที่ 1000 – 1100 องศาเซลเซียส แต่สำหรับสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10\pm\delta}$  และ  $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{10\pm\delta}$  และ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{10\pm\delta}$  จะปรากฏวัฏภาคของ  $\text{LaNiO}_3$  และ  $\text{NiO}$

การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าชิ้นงาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  มีขนาดเกรนอยู่ในช่วงประมาณ 0.6 – 1.3 ไมครอน การเติมสารเจือแต่ละชนิดจะมีผลต่อขนาดเกรนที่ต่างกัน โดยที่การเติมสารเจือชนิด Sr จะส่งผลต่อขนาดเกรนที่เล็กลง ส่วนสารเจือชนิด Co, Fe และ Mn จะมีแนวโน้มทำให้เกรนมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น

การทดสอบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน ด้วยวิธี DC 4-point measurement พบว่า  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction โดยมีค่าเท่ากับ 124 S/cm ที่อุณหภูมิห้อง และพบว่าการเติมสารเจือชนิด Sr ในปริมาณ  $x = 0.05$  ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงสุดที่อุณหภูมิห้อง เท่ากับ 140 S/cm เมื่อเปรียบเทียบกับ การทดสอบค่าการนำไฟฟ้าเฉพาะจุดโดยเทคนิค C-AFM พบว่า การนำไฟฟ้าของชิ้นงานส่วนใหญ่



มาจากการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนเป็นหลัก โดยชิ้นงาน  $x = 0.05$  จะมีความต้านทานไฟฟ้าต่ำกว่า  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.216 โอห์ม แต่การเติมสารเจือ Sr ในปริมาณที่มากขึ้น มีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานลดลง และการเติมสารเจือชนิด Co Fe และการเจือร่วมระหว่าง Sr กับสารเหล่านี้ ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานลดลง



สาขาวิชา วิศวกรรมเซรามิก

ปีการศึกษา 2557

ลายมือชื่อนักศึกษา\_\_\_\_\_

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา\_\_\_\_\_

SIRIWAN CHOKKHA : PHYSICAL PROPERTIES OF RUDDLESDEN-  
POPPER LANTHANUM NICKELATE CONSISTING 3 PEROVSKITE  
LAYERS AS A SOFC CATHODE MATERIAL. THESIS ADVISOR :  
ASSOC. PROF. SUTIN KUCHARUANGRONG, Ph.D., 169 PP.

SOLID OXIDE FUEL CELL/CATHODE/RUDDLESDEN-POPPER/ ELECTRICAL  
CONDUCTIVITY/ CITRATE GEL

The objective of this research is to study on synthesis methods of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  having Ruddlesden-Popper (RP) structure by using solid state reaction and citrate gel techniques. In addition, the effects of dopants in  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{B}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  compounds (B = Co Fe and Mn with  $x = 0 - 0.3$  and  $y = 0 - 0.3$ ) on microstructure and electrical conductivity were investigated.

The results of this research show that the optimum calcination temperature to obtain a single phase of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  are 1100 and 1000°C for solid state reaction and citrate gel method, respectively. Above 1100°C for solid state reaction,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  decomposes to  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  and NiO. The single phase of Sr, Co and Fe doped  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{B}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  with  $x \leq 0.2$  and  $y \leq 0.1$  was observed after calcination at 1000°C. For  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  with  $x \geq 0.3$ , the other phases of  $n = 1$  RP and NiO appear. For co-dopant compositions, the single phase can be obtained after calcination at 1000 - 1100°C. However,  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10\pm\delta}$ ,  $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{10\pm\delta}$  and  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{10\pm\delta}$  show the other phases of  $\text{LaNiO}_3$  and NiO.

The microstructure of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  was analyzed by scanning electron microscope. The grain size of samples was shown in the range of 0.6 – 1.3 micron. The difference of grain size was influenced from other dopants. Moreover, the grain size of Sr-doped  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  tends to

decrease. However, Co, Fe and Mn-doped  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  trend to increasing grain size of the sample.

The electrical conductivity of specimens was measured with DC 4-point measurement. After sintered at  $1100^\circ\text{C}$ , The electrical conductivity of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  synthesized by Citrate gel method is 124 S/cm at room temperature and higher than  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  from solid state reaction. However, the electrical conductivity of Sr-doped composition with  $x = 0.05$  sintered at  $1000^\circ\text{C}$  shows the highest value of 140 S/cm at room temperature. The pinpoint conductivity measurement by C-AFM technique was used to compare the resistance of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  and  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ . The results show that the grain boundary has lower resistance than grain. The resistance of Sr-doped composition with  $x = 0.05$  is lower than that of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  with the value of 0.216 ohm. Nevertheless, the electrical conductivity was decreased with an increasing amount of Sr. For the other dopants of Co, Fe and co-dopants, the electrical conductivity of these compositions has decreased.

School of Ceramic Engineering

Academic Year 2014

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

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

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลืออย่างดียิ่ง ทั้งด้านวิชาการและด้านดำเนินงานวิจัย จากผู้มีพระคุณทุกท่าน ดังต่อไปนี้

คุณชอบ และ คุณจรุง โชคคำ บิดา มารดา ผู้ให้การดูแล เลี้ยงดู สนับสนุนและเปิดโอกาสทางการศึกษาตลอดมา รวมทั้งคุณธีระชัย และ คุณลัดดา โชคคำ ที่สั่งสอน อบรม เลี้ยงดู และสนับสนุนทางการศึกษา

รองศาสตราจารย์ ดร.สุทิน คูหาเรืองรอง อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้โอกาสทางการศึกษาให้คำปรึกษา คำแนะนำ พร้อมทั้งช่วยแก้ปัญหา และให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด รวมทั้งช่วยตรวจทานผลงานวิจัยที่ได้นำเสนอในงานประชุมวิชาการและวิทยานิพนธ์เล่มนี้

คณาจารย์ทุกท่านในสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ความเมตตาและให้ความรู้กับผู้วิจัยมาโดยตลอด รวมทั้งครูอาจารย์ในอดีตทุกท่าน ที่สั่งสอน อบรม และให้ความรู้กับผู้วิจัย

คุณพันทิพา นาสว่างรุ่งเรือง ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและประสานงานทางด้านเอกสารตลอดระยะเวลาที่ศึกษา รวมทั้งเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้คำแนะนำและช่วยอำนวยความสะดวกทางด้านเครื่องมือวิจัย

ขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้เปิดโอกาสทางการศึกษา และให้การช่วยเหลือทางด้านเครื่องมือและอุปกรณ์วิทยาศาสตร์

สำหรับคุณประโยชน์อันใดที่เกิดจากงานวิจัยในครั้งนี้ ย่อมเป็นผลมาจากความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวมาข้างต้น รวมทั้งผู้ช่วยเหลือ และให้กำลังใจที่มีได้เอ่ยนาม จนผู้วิจัยสามารถดำเนินการวิจัยจนสำเร็จลุล่วงได้ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอขอบพระคุณอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ศิริวรรณ โชคคำ

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูป.....	ฉ
<b>บทที่</b>	
<b>1 บทนำ</b> .....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา.....	2
1.3 ขอบเขตของการศึกษา.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
<b>2 ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b> .....	3
2.1 บทนำ.....	3
2.1.1 ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิง.....	3
2.1.2 ส่วนประกอบสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิง.....	4
2.1.3 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง.....	5
2.1.3.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC).....	5
2.1.3.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC).....	6
2.1.3.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC).....	7
2.1.3.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอนาทอม (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC).....	8

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.1.3.5	เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC).....	9
2.2	เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง.....	11
2.2.1	ส่วนประกอบสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิง.....	11
2.2.1.1	แอโนด.....	11
2.2.1.2	แคโทด.....	11
2.2.1.3	อิเล็กโทรไลต์.....	12
2.2.1.4	ตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์.....	12
2.2.1.5	วัสดุเชื่อมปิดรอยต่อ.....	13
2.2.2	การพัฒนาวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง.....	13
2.2.2.1	วัสดุแคโทดที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์.....	13
2.2.2.2	วัสดุแคโทดที่มีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper.....	15
2.2.3	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	17
2.2.3.1	งานวิจัยเกี่ยวกับ $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ( $n = 1$ ).....	17
2.2.3.2	งานวิจัยเกี่ยวกับ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $n = 2$ ).....	18
2.2.3.3	งานวิจัยเกี่ยวกับ $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ ( $n = 3$ ).....	20
2.3	การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานด้วยเทคนิค Conductive Atomic Force Microscopy (C-AFM).....	30
2.3.1	ทฤษฎีพื้นฐานและหลักการของ Atomic Force Microscopy (AFM).....	31
2.3.2	รูปแบบในการวิเคราะห์ภาพ (Imaging modes).....	33
2.3.2.1	Contact mode.....	33
2.3.2.2	Non-Contact mode.....	33
2.3.3	การวัดค่าการนำไฟฟ้าโดยใช้ AFM.....	34
3	บทนำ.....	36
3.1	อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	36

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.2	วิธีการทดลอง.....	38
3.2.1	การสังเคราะห์สารประกอบ.....	40
3.2.1.1	การสังเคราะห์สารด้วยวิธี solid state reaction.....	40
3.2.1.2	การสังเคราะห์สารด้วยวิธี citrate gel.....	40
3.2.2	การตรวจสอบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเคลือบผงตัวอย่าง.....	41
3.2.3	การตรวจสอบวัฏภาคของผงตัวอย่างหลังผ่านการเคลือบ.....	41
3.2.4	การขึ้นรูป.....	42
3.2.4.1	การขึ้นรูปด้วยการอัดแห้ง.....	42
3.2.4.2	การขึ้นรูปแบบให้ความดันที่เท่ากันทุกทิศทาง.....	43
3.2.5	การเผาผนึก.....	43
3.2.6	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน.....	44
3.2.7	การตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน ด้วยวิธี DC 4-point measurement.....	45
3.2.8	การตรวจสอบค่าความต้านทานไฟฟ้าของชิ้นงานด้วยเทคนิค C-AFM.....	47
4	ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผล.....	48
4.1	การศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเคลือบ สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ โดยการวิเคราะห์เชิงความร้อน.....	48
4.1.1	สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction.....	48
4.1.2	สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel.....	49
4.2	การวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบหลังผ่านการเคลือบ.....	51
4.2.1	สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction.....	51
4.2.2	สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel.....	53

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.2.3	สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ เมื่อ $n = 2, 3$ และ $4$ .....	54
4.2.4	สารประกอบ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ และ $1$ .....	55
4.2.5	สารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ และ $0.1$ .....	56
4.2.6	สารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ และ $0.1$ .....	57
4.2.7	สารประกอบ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05 - 0.1$ และ $y = 0.05 - 0.3$ .....	58
4.2.8	สารประกอบ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05 - 0.1$ และ $y = 0.05 - 0.3$ .....	60
4.2.9	สารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05, 0.1$ และ $0.2$ .....	62
4.3	การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานหลังผ่านการเผาขึ้น	68
4.3.1	สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ .....	68
4.3.2	สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ เมื่อ $n = 2, 3$ และ $4$ .....	71
4.3.3	สารประกอบ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05, 0.1$ และ $0.3$ .....	74
4.3.4	สารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ และ $0.1$ .....	75
4.3.5	สารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ และ $0.1$ .....	76
4.3.6	สารประกอบ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05 - 0.1$ และ $y = 0.05 - 0.3$ .....	77
4.3.7	สารประกอบ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05 - 0.1$ และ $y = 0.05 - 0.3$ .....	82
4.3.8	สารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05, 0.1$ และ $0.2$ .....	87
4.4	การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบหลังผ่านการเผาขึ้น	90
4.4.1	สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction.....	90
4.4.2	สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel.....	92
4.4.3	สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ เมื่อ $n = 2, 3$ และ $4$ .....	94



## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.4.4	สารประกอบ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05$ 0.1 และ 0.3.....	96
4.4.5	สารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ และ 0.1.....	98
4.4.6	สารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ และ 0.1.....	100
4.4.7	สารประกอบ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05 - 0.1$ และ $y = 0.05 - 0.3$ .....	101
4.4.8	สารประกอบ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05 - 0.1$ และ $y = 0.05 - 0.3$ .....	104
4.4.9	สารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ 0.1 และ 0.2.....	107
4.5	การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ และ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ ด้วยเทคนิค Conductive Atomic Force Microscopy (C-AFM).....	115
5	บทสรุป.....	122
5.1	สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ .....	122
5.2	สารประกอบที่เติมสารเจือ Sr Co และ Fe.....	123
5.3	สารประกอบที่เจือร่วมระหว่าง Sr กับ Co Fe และ Mn ของ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{B}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05 - 0.1$ และ $y = 0.05 - 0.3$ .....	123
5.4	ข้อเสนอแนะ.....	124
	รายการอ้างอิง.....	125
	ภาคผนวก	
	ภาคผนวก ก. JCPDS.....	129
	ภาคผนวก ข. ตัวอย่างการคำนวณค่าการนำไฟฟ้า.....	140
	ภาคผนวก ค. ตัวอย่างการคำนวณค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ได้จากเทคนิค C-AFM.....	148
	ภาคผนวก ง. บทความวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างศึกษา.....	151
	ประวัติผู้เขียน.....	169

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ตารางเปรียบเทียบลักษณะเฉพาะของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด.....	10
2.2 สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบ Lanthanum Nickelate ( $n = 1, 2$ และ $3$ ).....	23
3.1 แสดงข้อมูลของเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการทดลอง.....	36
3.2 แสดงข้อมูลของสารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สาร ด้วยวิธี solid state reaction.....	37
3.3 แสดงข้อมูลของสารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สาร ด้วยวิธี citrate gel.....	37
4.1 ปริมาณและชนิดของสารเจือมีผลต่อวัฏภาคของสารประกอบทั้งหมด.....	64
4.2 ค่า Lattice parameter ของแกน a b และ c ของสารประกอบที่เตรียมด้วยวิธี Citrate gel และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 และ 1100 องศาเซลเซียส.....	65
4.3 ขนาดเกรนเฉลี่ยของสารประกอบที่วัดได้จากเทคนิค Image Analysis.....	89
4.4 ตารางสรุปค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบทั้งหมด.....	109
4.5 กระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวัด เมื่อจ่ายค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเข้าไปในชิ้นงาน และค่าความต้านทานไฟฟ้าของสารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่คำนวณได้จากเทคนิค C-AFM.....	118
4.6 กระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวัด เมื่อจ่ายค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเข้าไปในชิ้นงาน และค่าความต้านทานไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ ที่คำนวณได้จากเทคนิค C-AFM.....	121
ข.1 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า ที่อุณหภูมิ 30 - 800 องศาเซลเซียส ของชิ้นงาน $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง.....	141
ค.1 ข้อมูลการวิเคราะห์ค่าความต้านทานไฟฟ้า ของสารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่ได้จากเทคนิค C-AFM.....	149

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	รูปจำลองเซลล์เชื้อเพลิงจำนวนหนึ่งยูนิตเซลล์สำหรับประกอบเป็น stack cell.....4
2.2	แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์.....5
2.3	แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเชื้อเพลิงเปลี่ยนโปรตอน.....6
2.4	แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก.....7
2.5	แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม.....8
2.6	แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง.....9
2.7	การจัดเรียงอะตอมของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์.....14
2.8	การจัดเรียงอะตอมใน โครงสร้าง Ruddlesden-Popper.....16
2.9	ตำแหน่งของ apical oxygen ใน โครงสร้างของ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ .....17
2.10	a. ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10}$ เมื่อ $(0 \leq x \leq 1.5)$ b. ผลของ Lattice parameter และ unit-cell volume ของสารประกอบ $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10}$ .....20
2.11	a. แสดงค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10}$ เมื่อ $(0 \leq x \leq 1.5)$ b. แสดงผลของ oxygen content ที่บรรยากาศสปกติ กับ บรรยากาศ $\text{N}_2$ ของวัสดุ $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10}$ เมื่อ (a) $x = 0$ , (b) $x = 0.5$ , (c) $x = 1.0$ และ (d) $x = 1.5$ .....21
2.12	ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ Lanthanum Nickelates.....22
2.13	ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ Lanthanum Nickelate ( $n = 1, 2$ และ $3$ ).....23
2.14	ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ Lanthanum Nickelate ( $n = 1, 2$ และ $3$ ).....24
2.15	ค่าการนำไฟฟ้าเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ของสารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{(3-x)}\text{Co}_x\text{O}_{10\pm\delta}$ .....25
2.16	ค่าการนำไฟฟ้ากับปริมาณของสารตัวเติมชนิด Co ที่อุณหภูมิ 973 K.....25
2.17	ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ ในบรรยากาศทดสอบที่แตกต่าง.....26
2.18	ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{Co}_{1.5-x/2}\text{Ga}_x\text{O}_{10-\delta}$ เมื่อ $0 \leq x \leq 0.8$ .....27

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.19	สัมประสิทธิ์การขยายตัวของสารประกอบ $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{Co}_{1.5-x/2}\text{Ga}_x\text{O}_{10-\delta}$ เมื่อ $0 \leq x \leq 0.8$ .....
	28
2.20	ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{Co}_{1.5-x/2}\text{Ga}_x\text{O}_{10-\delta}$ เมื่อ $0 \leq x \leq 0.8$ .....
	28
2.21	ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-\delta}$ เมื่อ $(x = 0.3, 0.9)$ .....
	29
2.22	ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ .....
	30
2.23	แรงระหว่างอะตอมที่เกิดขึ้นในเทคนิคแบบ AFM.....
	31
2.24	แรงกระทำระหว่างอะตอมกับตัวเติมที่เกิดขึ้น จากระยะห่างระหว่างวัตถุที่แตกต่างกัน.....
	32
2.25	แสดงภาพที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของเข็มปลายแหลมไปบนผิวชิ้นงาน a) เทคนิคแบบ Contact mode และ b) เทคนิคแบบ Non-Contact mode.....
	34
2.26	ลักษณะการต่อวงจรสำหรับวัดค่าทางไฟฟ้าด้วยเทคนิค C-AFM.....
	35
2.27	ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค C-AFM.....
	35
3.1	แผนภาพแสดงขั้นตอนและวิธีการทดลองด้วยการสังเคราะห์ แบบ solid state reaction.....
	38
3.2	แผนภาพแสดงขั้นตอนและวิธีการทดลองด้วยการสังเคราะห์ แบบ citrate gel.....
	39
3.3	เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D2 Phaser.....
	42
3.4	เครื่องอัดไฮดรอลิก สำหรับอัดขึ้นรูปชิ้นงาน.....
	43
3.5	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ JEOL.....
	45
3.6	เครื่อง ion sputtering สำหรับใช้เคลือบผิวชิ้นงานด้วยทอง.....
	45
3.7	การต่อวงจรวัดค่าการนำไฟฟ้าแบบ DC 4-point measurement.....
	46
3.8	กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope) หรือ AFM.....
	47
4.1	ผลการวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction.....
	48
4.2	ผลการวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel.....
	49

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.3	ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....51
4.4	ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....53
4.5	ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ เมื่อ $n = 2, 3$ และ $4$ หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....55
4.6	ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ และ $1$ .....56
4.7	ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ และ $0.1$ .....57
4.8	ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05$ และ $0.1$ .....58
4.9	ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05, 0.1, 0.2$ และ $0.3$ .....59
4.10	ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05, 0.1, 0.2$ และ $0.3$ .....60
4.11	ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05, 0.1, 0.2$ และ $0.3$ .....61
4.12	ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05, 0.1, 0.2$ และ $0.3$ .....61
4.13	ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05, 0.1$ และ $0.2$ .....62
4.14	โครงสร้างจุลภาคของ $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction และเผาผนึกที่ 1100 องศาเซลเซียส (5000 เท่า) .....69
4.15	โครงสร้างจุลภาคของ $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel และเผาผนึกที่ 1000 องศาเซลเซียส (5000 เท่า).....69

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.16	โครงสร้างจุลภาคของ $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel และเผาที่ 1100 องศาเซลเซียส (5000 เท่า).....	70
4.17	โครงสร้างจุลภาคของ $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction และเผาที่ 1100 องศาเซลเซียส (25000 เท่า).....	70
4.18	โครงสร้างจุลภาคของ $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel และเผาที่ 1100 องศาเซลเซียส (25000 เท่า).....	71
4.19	โครงสร้างจุลภาคของ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ( $n = 2$ ) และเผาที่ 1100 องศาเซลเซียส.....	72
4.20	โครงสร้างจุลภาคของ $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ( $n = 3$ ) และเผาที่ 1000 องศาเซลเซียส.....	72
4.21	โครงสร้างจุลภาคของ $\text{La}_5\text{Ni}_4\text{O}_{13}$ ( $n = 4$ ) และเผาที่ 1000 องศาเซลเซียส.....	73
4.22	โครงสร้างจุลภาคของ $\text{La}_5\text{Ni}_4\text{O}_{13}$ ( $n = 4$ ) และเผาที่ 1100 องศาเซลเซียส.....	73
4.23	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	74
4.24	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	75
4.25	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.70}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	75
4.26	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	76
4.27	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{2.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	76
4.28	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{2.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	77
4.29	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{2.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	77
4.30	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	78
4.31	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	79
4.32	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	79
4.33	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.70}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	80
4.34	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	80
4.35	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{2.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	81
4.36	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{2.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	81
4.37	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{2.70}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	82
4.38	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	83

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.39 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	83
4.40 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	84
4.41 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.70}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	84
4.42 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{2.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	85
4.43 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{2.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	85
4.44 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{2.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	86
4.45 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{2.70}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	86
4.46 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	87
4.47 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	88
4.48 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	88
4.49 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction ที่เผาพูนิกที่ 1000 และ 1100°C.....	91
4.50 Arrhenius plots ของ $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction.....	92
4.51 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของสารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	93
4.52 Arrhenius plots ของสารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	94
4.53 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของสารประกอบ $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	95
4.54 Arrhenius plots ของสารประกอบ $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	96
4.55 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของสารประกอบ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05$ 0.1 และ 0.3 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	97
4.56 Arrhenius plots ของสารประกอบ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05$ 0.1 และ 0.3 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	98
4.57 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของสารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ และ 0.1 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	99

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.58 Arrhenius plots ของสารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ และ $0.1$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	99
4.59 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของสารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ และ $0.1$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	100
4.60 Arrhenius plots ของสารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ และ $0.1$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	101
4.61 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0 - 0.3$ สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	102
4.62 Arrhenius plots ของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0 - 0.3$ สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	103
4.63 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของสารประกอบ $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0 - 0.3$ สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	103
4.64 Arrhenius plots ของสารประกอบ $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0 - 0.3$ สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	104
4.65 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0 - 0.3$ สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	105
4.66 Arrhenius plots ของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0 - 0.3$ สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	106
4.67 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของสารประกอบ $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0 - 0.3$ สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	106
4.68 Arrhenius plots ของสารประกอบ $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0 - 0.3$ สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	107
4.69 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ $0.1$ และ $0.2$ .....	108
4.70 Arrhenius plots ของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ $0.1$ และ $0.2$ .....	108



## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.71	
ภาพถ่ายและผลการวิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่ได้จากเทคนิค C-AFM a) โครงสร้างจุลภาค 2 มิติ	
b) สัญญาณภาพของค่าการนำไฟฟ้า.....	115
4.72	
ภาพถ่ายและผลการวิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ ที่ได้จากเทคนิค I-AFM a) โครงสร้างจุลภาค 2 มิติ	
b) สัญญาณภาพของค่าการนำไฟฟ้า.....	116
4.73	
ค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชั้นงาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ เทียบกับ	
ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้กับชั้นงาน ทั้ง 10 จุด.....	119
4.74	
ค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชั้นงาน $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ เทียบกับ	
ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้กับชั้นงาน ทั้ง 10 จุด.....	120



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) ถือเป็นทางเลือกหนึ่งของแหล่งพลังงานทดแทน ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่สามารถผลิตไฟฟ้าภายในเซลล์ได้โดยตรง จากการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical reaction) และสามารถใช้เชื้อเพลิงประเภทไฮโดรคาร์บอน เช่น แก๊สธรรมชาติ มีเทน เอทานอล ได้โดยไม่ต้องใช้อุปกรณ์ภายนอกสำหรับเปลี่ยนให้เป็นแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งต้องอาศัยกระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming process) เหมือนกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น แต่เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งมีข้อเสีย คือ มักใช้งานที่อุณหภูมิสูงมากกว่า 900 องศาเซลเซียส เพื่อให้สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าได้อย่างสมบูรณ์ จึงมักพบปัญหาที่ตามมาคือ เกิดความเสียหายภายในเซลล์ซึ่งเกิดขึ้นจากความแตกต่างระหว่างค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของส่วนประกอบภายในเซลล์ การสึกกร่อนและการเสื่อมประสิทธิภาพเนื่องจากการใช้งานที่อุณหภูมิสูงก่อให้เกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างส่วนประกอบภายในเซลล์ และวัสดุที่ใช้ต้องมีราคาแพง เนื่องจากต้องเป็นวัสดุที่สามารถทนความร้อนได้สูง ดังนั้นงานวิจัยส่วนใหญ่จึงมุ่งเน้นที่จะลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งให้สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 700 องศาเซลเซียส โดยที่เซลล์ยังคงมีประสิทธิภาพในการทำงานไม่ต่างจากเดิม ทั้งนี้เพื่อยืดอายุการใช้งานและลดต้นทุนในการผลิต โดยทั่วไปวัสดุแคโทดสำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิสูง เป็นสารประกอบประเภท  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM) ซึ่งมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite) ที่มีสูตรทั่วไปคือ  $\text{ABO}_3$  และมีค่าการนำไฟฟ้าแบบอิเล็กทรอนิกส์เป็นหลัก ส่วนการนำไฟฟ้าแบบไอออนิกมีค่าต่ำ จึงทำให้วัสดุ LSM มีประสิทธิภาพไม่เพียงพอสำหรับใช้งานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาวิจัยเพื่อหาวัสดุใหม่มาทดแทนสารประกอบ LSM วัสดุที่ได้รับความสนใจและมีการวิจัยอย่างต่อเนื่องคือ วัสดุที่มีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper (RP) ซึ่งมีสูตรทั่วไปคือ  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  ทั้งนี้เนื่องจากวัสดุ RP มีค่าการนำไฟฟ้าทั้งแบบอิเล็กทรอนิกส์ และแบบไอออนิกผสม (Mixed Ionic and Electronic Conductivity, MIEC) จึงทำให้วัสดุ RP มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าวัสดุ LSM และสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าวัสดุ LSM สำหรับงานวิจัยนี้มุ่งเน้นในการเติมสารลงที่ตำแหน่ง A และ B site ของ  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{M}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เพื่อลดอุณหภูมิการเผาผลาญและปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งจะทำให้สารมีสมบัติที่ดีเหมาะกับการนำไปใช้งานต่อไป

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

- 1.2.1 ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ แลนทานัม นิกเกิลเลต  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{M}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  ที่มีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper ด้วยวิธีซิเตรต-เจล (Citrate gel)
- 1.2.2 ศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบ เพื่อให้ได้วัสดุภาคเดียว
- 1.2.3 ศึกษาผลของสารตัวเติมชนิด Sr Co และ Fe ที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาค และค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$
- 1.2.4 ศึกษาเปรียบเทียบสมบัติของสารประกอบ โครงสร้าง RP เมื่อ  $n = 3$  กับวัสดุ RP ที่  $n = 1$  และ 2 จากงานวิจัยอื่น ๆ

## 1.3 ขอบเขตของการศึกษา

- 1.3.1 สังเคราะห์สารประกอบพื้นฐาน และสารตัวเติมชนิด Sr Co และ Fe โดยเติมลงไป ในตำแหน่งของ La และ Ni
- 1.3.2 ศึกษาปริมาณของสารตัวเติม ของสารประกอบ  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{M}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  (M คือ Co และ Fe) โดยที่  $x = 0 - 1$  และ  $y = 0 - 1$
- 1.3.3 ศึกษาวัสดุภาคและโครงสร้างจุลภาคของวัสดุหลังเผาผนึก โดยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
- 1.3.4 ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าโดยวิธี 4 point measurement โดยวิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้า เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 ทำให้ทราบถึงสถานะที่เหมาะสมของการสังเคราะห์  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{M}_y\text{O}_{10\pm\delta}$
- 1.4.2 ทำให้ทราบผลของสารตัวเติม และปริมาณการเติมสารตัวเติมที่มีผลต่อ โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ อุณหภูมิการเผาผนึก และเป็นผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติด้านต่าง ๆ
- 1.4.3 เพื่อศึกษาวิจัย และตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานวิจัย
- 1.4.4 สามารถพัฒนาวัสดุแคโทดที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่ใช้งานที่ อุณหภูมิ 500 – 600 องศาเซลเซียส

## บทที่ 2

### ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 บทนำ

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) คือเซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical) ซึ่งสามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาไหม้ หากใช้เชื้อเพลิง (Fuel) กับสารออกซิแดนต์ (Oxidant) เป็นสารตั้งต้น จะได้ผลผลิตเป็นไอน้ำและความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic reaction) ในเซลล์เชื้อเพลิงบางชนิดอาจได้ผลผลิตเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นมา ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของเชื้อเพลิงที่ใช้ ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงจึงถือเป็นตัวเลือกที่ดี สำหรับการผลิตพลังงานที่มีประสิทธิภาพสูงและปราศจากมลพิษ ทำให้เครื่องยนต์ที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงเป็นตัวขับเคลื่อนพลังงาน ไม่ก่อให้เกิดมลภาวะทางอากาศ ทั้งยังมีประสิทธิภาพสูงกว่าเครื่องยนต์ที่ใช้การเผาไหม้ ทั้งนี้ประสิทธิภาพการทำงานขึ้นอยู่กับชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง และชนิดของเชื้อเพลิงที่ใช้

##### 2.1.1 ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิง

1. ประสิทธิภาพสูง: เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง ดังนั้นจึงมีการสูญเสียพลังงานเกิดขึ้นน้อยกว่ากระบวนการผลิตไฟฟ้าแบบดั้งเดิมที่มีการเปลี่ยนรูปของพลังงาน เป็นผลให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพในการผลิตพลังงานไฟฟ้าสูงกว่าเครื่องยนต์ทั่ว ๆ ไปที่มีการผลิตไฟฟ้าด้วยการเผาไหม้ของเชื้อเพลิง
2. ปราศจากมลพิษ: เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตพลังงานไฟฟ้า จากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าภายในเซลล์โดยตรง โดยปราศจากการสันดาป (Combustion) ดังนั้นจึงมีการปล่อยแก๊สพิษ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และอนุภาคอื่น ๆ ที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมในปริมาณต่ำ ประกอบกับเชื้อเพลิงที่ใช้คือไฮโดรคาร์บอน ดังนั้นผลผลิตหลักที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงจึงเป็นน้ำบริสุทธิ์ อาจกล่าวได้ว่ามลพิษต่อสิ่งแวดล้อมมีค่าเป็นศูนย์
3. ความเงียบ: ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงทำงาน จะไม่มีการสั่นของส่วนประกอบภายในเซลล์ จึงทำให้เซลล์ทำงานได้เงียบและลดการสึกหรอของส่วนประกอบภายในเซลล์ ซึ่งทำให้สามารถติดตั้งเซลล์เชื้อเพลิงตามแหล่งชุมชนทั่วไปได้ โดยไม่สร้างมลพิษทางเสียงให้กับแหล่งชุมชน

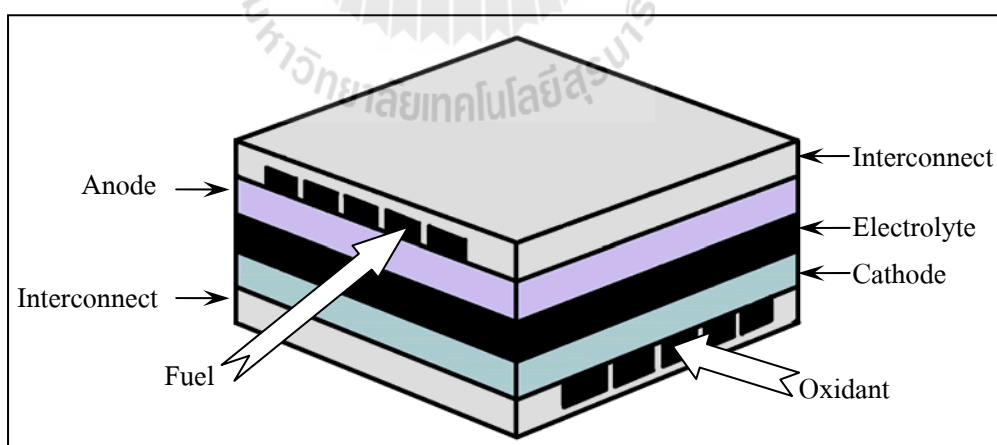
4. สามารถกำหนดขนาดให้เหมาะสมกับการใช้งาน: ระบบเซลล์เชื้อเพลิงสามารถเพิ่มหรือลดขนาดได้ ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณไฟฟ้าที่ต้องการ ทำให้สามารถติดตั้งตามสถานที่ต่าง ๆ ได้ไม่จำกัด

5. สามารถเลือกใช้เชื้อเพลิงได้หลายชนิด: เช่น แก๊สธรรมชาติ แก๊สไฮโดรเจน แก๊สชีวเทน แก๊สโพรเพน หรือเมทานอล ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

### 2.1.2 ส่วนประกอบสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิง

1. ขั้วแอโนด (Anode) คือ ส่วนที่เชื้อเพลิงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน
2. ขั้วแคโทด (Cathode) คือ ส่วนที่ออกซิเจนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน
3. อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) คือ ส่วนที่ไอออนสามารถเคลื่อนที่ผ่านระหว่างชั้นแอโนดและแคโทด
4. วัสดุเชื่อมต่อระหว่างเซลล์ (Interconnect) คือ ตัวส่งผ่านอิเล็กตรอนจากแอโนดของเซลล์หนึ่งไปสู่แคโทดของเซลล์ถัดไป
5. วัสดุเชื่อมปิดรอยต่อ (Sealing) คือ ส่วนป้องกันการรั่วซึมของแก๊ส ไม่ให้เข้าสู่เซลล์หรือออกจากเซลล์

ส่วนประกอบต่าง ๆ เหล่านี้จะถูกเรียงต่อกัน เป็นเซลล์เชื้อเพลิง 1 เซลล์ (Stack cell) แสดงได้ดังรูปที่ 2.1 และเซลล์แต่ละเซลล์จะถูกนำมาประกอบเข้าด้วยกันเป็นวงจร เพื่อให้ได้ความต่างศักย์ไฟฟ้า (Voltage) และกระแสไฟฟ้า (Current) ตามต้องการ



รูปที่ 2.1 รูปจำลองเซลล์เชื้อเพลิงจำนวนหนึ่งยูนิตเซลล์สำหรับประกอบเป็น stack cell

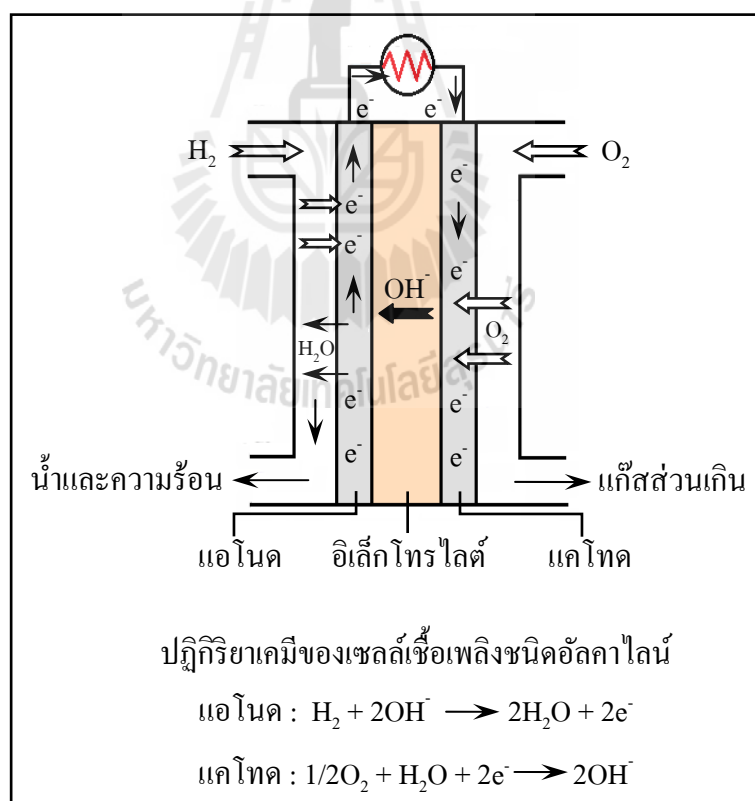
(Access available on 2002: <https://str.llnl.gov/str/September02/Pham.html>)

### 2.1.3 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งตามประเภทของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ได้เป็น 5 ประเภท ดังต่อไปนี้

#### 2.1.3.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์จัดเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการพัฒนาขึ้นในรุ่นแรก ๆ และองค์การบริหารการบินและอวกาศแห่งชาติสหรัฐอเมริกา หรือรู้จักกันในนามองค์การนาซา (NASA) ได้นำมาใช้งานทางด้านอวกาศ เช่น ยานอวกาศอพอลโล และบนกระสวยอวกาศ ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ โดยสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิ 100 - 250 องศาเซลเซียส แต่เนื่องจากในกระบวนการทำงานจะต้องใช้แก๊สออกซิเจนและแก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง ดังนั้นจึงส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์มีต้นทุนการผลิตที่สูงขึ้นด้วย แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ แสดงได้ดังรูปที่ 2.2

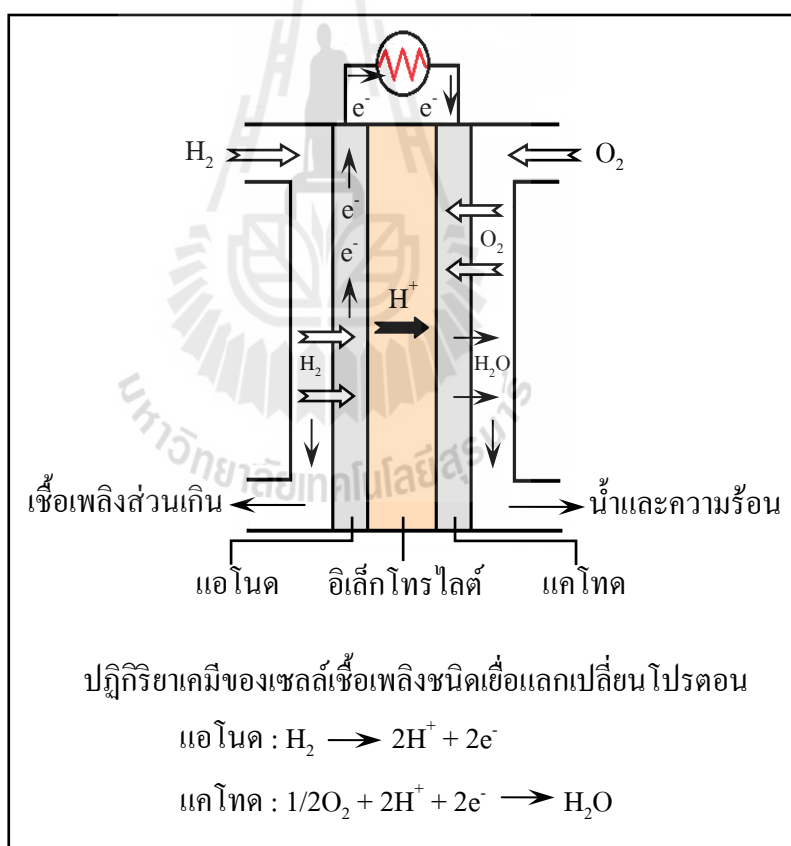


รูปที่ 2.2 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์

### 2.1.3.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน

#### (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะใช้พอลิเมอร์เมมเบรนชนิดแข็ง เช่น ซัลโฟเนท โพลีเตตระฟลูออโรเอธิลีน (Sulphonated polytetrafluoroethylene, Nafion) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้น จึงไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการรั่วซึมและการกัดกร่อนของอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของเหลว แต่อย่างไรก็ตาม เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะใช้โลหะแพลตินัมหรือโลหะผสมของแพลตินัมเป็นขั้วไฟฟ้า จึงทำให้มีต้นทุนในการผลิตที่สูงขึ้น เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เหมาะกับการใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกิน 120 องศาเซลเซียส และนอกจากนี้ยังต้องเชื้อเพลิงที่เป็นแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่มี CO ไม่เกิน 10 ppm และไม่มีกำมะถันเจือปนอีกด้วย โดยแผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนแสดงดังรูปที่ 2.3

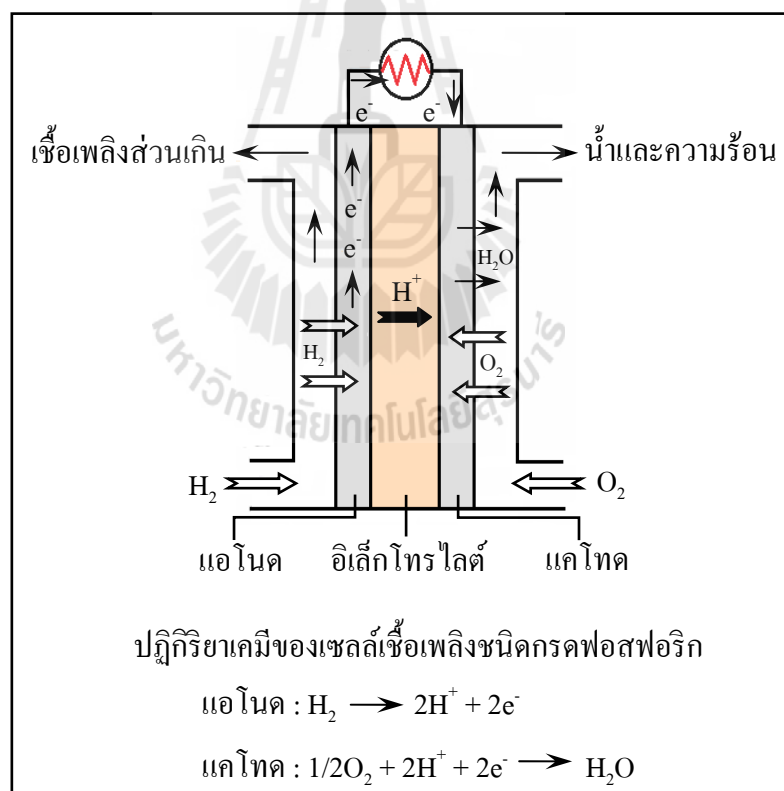


รูปที่ 2.3 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน

### 2.1.3.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก

#### (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริกถูกพิจารณาให้เป็นรุ่นแรก (First generation) ของเซลล์เชื้อเพลิงสมัยใหม่ และเป็นชนิดแรกในการนำมาใช้งานเชิงธุรกิจ โดยจะใช้ในสถานีผลิตกำลังไฟฟ้า (Power generation) รวมไปถึงการใช้งานในระบบยานยนต์ขนาดใหญ่อย่างรถประจำทาง เป็นต้น เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะใช้ของเหลวที่เป็นกรดฟอสฟอริก ( $H_3PO_4$ ) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ และใช้โลหะผสมของแพลตินัมมาทำขั้วแอโนดและแคโทด นอกจากนี้ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ยังสามารถใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีสารอินทรีย์ปนได้มากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ โดยอุณหภูมิการใช้งานอยู่ที่ประมาณ 160 - 220 องศาเซลเซียส แต่มักพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะเกิดการกัดกร่อนของกรดที่อุณหภูมิการใช้งาน จึงทำให้มีประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าต่ำลง โดยแผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริกแสดงดังรูปที่ 2.4



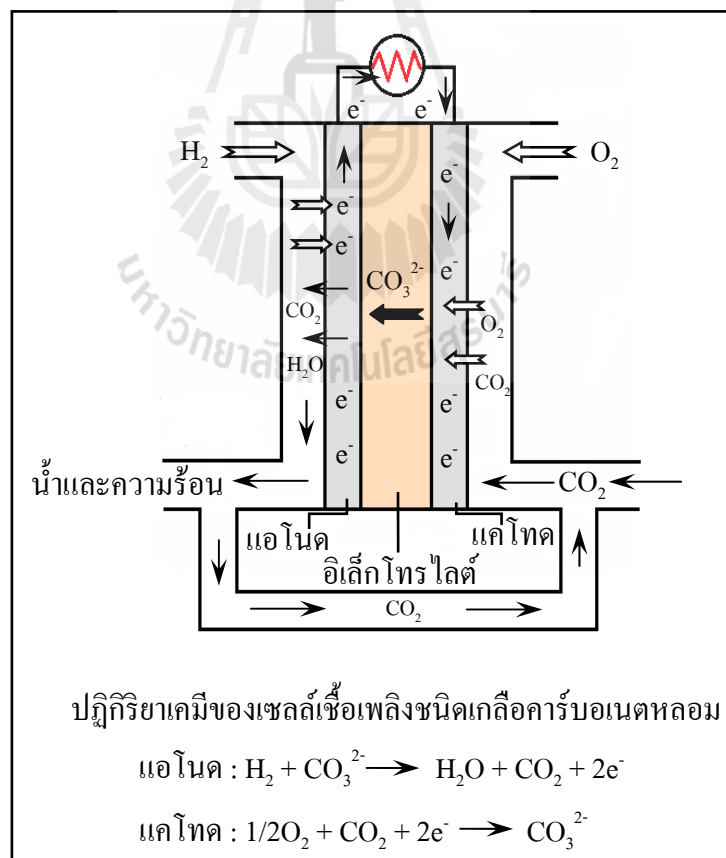
รูปที่ 2.4 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก



### 2.1.3.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม

#### (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)

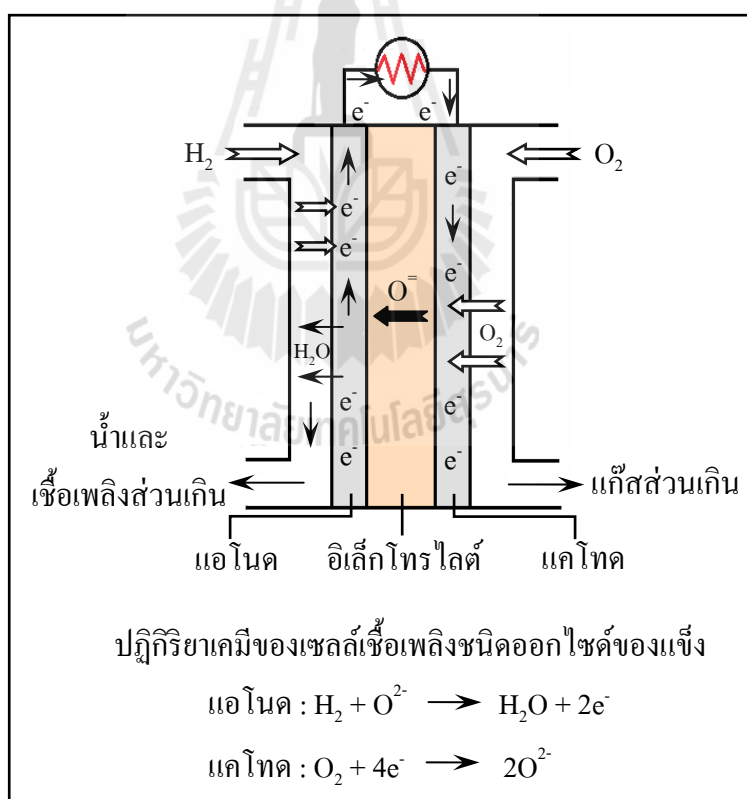
สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้จะใช้สารประกอบลิเทียมคาร์บอเนต ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) ผสมกับโปแตสเซียมคาร์บอเนต ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) หรือ โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้นิกเกิลออกไซด์ ( $\text{NiO}$ ) เป็นวัสดุแคโทดและใช้โลหะนิกเกิลเป็นวัสดุแอโนด โดยอุณหภูมิที่ใช้งานจะอยู่ที่ประมาณ 650 องศาเซลเซียส ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ให้ใช้กับก๊าซธรรมชาติ และถ่านหินสำหรับโรงไฟฟ้า เพื่อผลิตไฟฟ้าจ่ายให้กับบ้านเรือน และใช้ในหน่วยงานทหาร ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ สามารถประยุกต์ใช้แก๊สเชื้อเพลิงได้หลายชนิด เช่น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นต้น และปัญหาสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้ คือ การกัดกร่อนเนื่องจากอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของเหลว ทำให้ประสิทธิภาพและอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง โดยแผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม แสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม

### 2.1.3.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เซรามิกเป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งวัสดุที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในอดีต คือ สารประกอบของเซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $ZrO_2$ ) ที่เจือด้วย อิตเทียม (Yttrium) เล็กน้อย โดยมีช่วงอุณหภูมิการใช้งานอยู่ที่ 750 - 1000 องศาเซลเซียส ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับกระบวนการอบและสารที่ใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ด้วย เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีข้อดีคือ สามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลายประเภท โดยเฉพาะเชื้อเพลิงประเภทไฮโดรคาร์บอน เช่น แก๊สธรรมชาติ เอทานอล เมทานอล และไม่จำเป็นต้องใช้เพลททินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ยังให้ประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าสูง ถึง 60 - 70% และสามารถนำความร้อนที่ได้จากการผลิตไฟฟ้าภายในเซลล์มาใช้ร่วมกับพลังงานไฟฟ้าที่ผลิตได้ แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง แสดงดังรูปที่ 2.6 นอกจากนี้ลักษณะเฉพาะและการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด แสดงไว้ในตารางที่ 2.1



รูปที่ 2.6 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

ตารางที่ 2.1 ตารางเปรียบเทียบลักษณะเฉพาะของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด

(Access available on 2011: [http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc\\_types.html](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html))

Fuel cell Type	Electrolyte	Operating Temp.	Charge carrier	Output	Efficiency	Applications	Advantages	Disadvantages
AFC	Aqueous solution of potassium hydroxide	50-200°C	OH <sup>-</sup>	10-100 kW	50%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Military</li> <li>• Space</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cathode reaction faster in alkaline electrolyte, leads to high performance</li> <li>• Low cost components</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sensitive to CO<sub>2</sub> in fuel and air</li> <li>• Electrolyte management</li> </ul>
PEMFC	Perfluoro sulfonic acid	50-100°C	H <sup>+</sup>	<1kW - 250kW	40 - 50%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Backup power</li> <li>• Portable power</li> <li>• Distributed generation</li> <li>• Transportation</li> <li>• Specialty vehicles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solid electrolyte reduces corrosion &amp; electrolyte management problems</li> <li>• Low temperature</li> <li>• Quick start-up</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Expensive catalysts</li> <li>• Sensitive to fuel impurities</li> <li>• Low temperature waste heat</li> </ul>
PAFC	Phosphoric acid	150-220°C	H <sup>+</sup>	50kW - 1MW	40%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Distributed generation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Higher temperature enables CHP</li> <li>• Increased tolerance to fuel impurities</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pt catalyst</li> <li>• Long start up time</li> <li>• Low current and power</li> </ul>
MCFC	Solution of lithium, sodium, and/or potassium carbonates	600-700°C	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	<1kW - 1MW	45-55%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Electric utility</li> <li>• Distributed generation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• High efficiency</li> <li>• Fuel flexibility</li> <li>• Can use a variety of catalysts</li> <li>• Suitable for CHP</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• High temperature corrosion and breakdown of cell components</li> <li>• Long start up time</li> <li>• Low power density</li> </ul>
SOFC	Ytria stabilized zirconia	700-1000°C	O <sup>2-</sup>	5kW - 3MW	50-60%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Auxiliary power</li> <li>• Electric utility</li> <li>• Distributed generation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• High efficiency</li> <li>• Fuel flexibility</li> <li>• Can use a variety of catalysts</li> <li>• Solid electrolyte reduce corrosion</li> <li>• Suitable for CHP &amp; CHHP</li> <li>• Hybrid/GT cycle</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• High temperature corrosion and breakdown of cell components</li> <li>• High temperature operation requires long start up time and limits</li> </ul>

หมายเหตุ CHP คือ Combined heat and power CHHP คือ Combined heat, hydrogen, and power และ GT คือ Gas Turbine

## 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

### 2.2.1 ส่วนประกอบสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิง

#### 2.2.1.1 แอโนด

แอโนดเป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแก๊สเชื้อเพลิง โดยอิเล็กตรอนที่ได้จากปฏิกิริยา จะถูกปล่อยออกจากแอโนดไปยังแคโทด โดยวิ่งผ่านวงจรไฟฟ้าภายนอก ซึ่งสารประกอบที่เหมาะสมสำหรับการนำมาทำเป็นวัสดุแอโนดควรมีสมบัติดังต่อไปนี้

1. ทนสภาพรีดิวส์ได้
2. มีความเสถียรภาพที่ดีทั้งทางเคมี รูปร่างและขนาดไม่เปลี่ยนแปลงในขณะที่ทำการเผาหลังจากขึ้นรูปและในขณะใช้งานที่อุณหภูมิสูง
3. ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัว และการหดตัวเมื่อได้รับความร้อนต้องเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง
4. มีการนำไฟฟ้าแบบอิเล็กทรอนิกส์สูง (Electronic conductivity)
5. มีความพรุนตัวที่เหมาะสม เพื่อให้แก๊สเชื้อเพลิงสามารถผ่านเข้าไปถึงบริเวณรอยต่อระหว่างแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ เพื่อให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์
6. ต้องมีความเป็นคาตาลิต์ (Catalyte) ที่ไวเพียงพอ

#### 2.2.1.2 แคโทด

แคโทดเป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าขึ้นในบรรยากาศของออกซิเจน หรืออากาศ ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยรีดักชันของออกซิเจนขึ้น ออกซิเจนในสภาวะแก๊ส จะถูกรีดิวส์เป็น ไอออนของออกซิเจน โดยการรับอิเล็กตรอนจากภายนอกของเซลล์ ซึ่งสารประกอบที่จะนำมาใช้เป็นวัสดุแคโทดต้องคำนึงถึงสมบัติดังต่อไปนี้

1. มีค่าการนำไฟฟ้าแบบอิเล็กทรอนิกส์สูง
2. ทนต่อสภาวะออกซิไดส์ได้
3. มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางเคมี รูปร่าง และขนาดไม่เปลี่ยนแปลงในสภาวะอุณหภูมิและบรรยากาศขณะใช้งานรวมถึงการเผาหลังขึ้นรูปเช่นเดียวกับวัสดุแอโนด
4. สัมประสิทธิ์การขยายตัวและการหดตัวเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปจะต้องเหมาะสมและเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่นของเซลล์เชื้อเพลิง
5. ความพรุนตัวต้องเหมาะสมที่พอจะให้ ออกซิเจนหรืออากาศที่เป็นสารออกซิแดนที่ผ่านเข้าไปได้ถึงบริเวณรอยต่อระหว่างแคโทดและอิเล็กโทรไลต์

### 2.2.1.3 อิเล็กโทรไลต์

อิเล็กโทรไลต์เป็นวัสดุที่อยู่ระหว่างขั้วแอโนดและแคโทด ทำหน้าที่นำไอออนจากขั้วหนึ่งไปยังอีกขั้วหนึ่ง ขึ้นอยู่กับชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง ทั้งยังเป็นตัวกั้นแยกระหว่างแก๊สเชื้อเพลิงกับตัวออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงอีกด้วย โดยสารประกอบที่เหมาะสมสำหรับการนำมาทำเป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ต้องคำนึงถึงสมบัติดังต่อไปนี้

1. เป็นตัวนำไอออนแบบออกซิเจน (Oxygen conductor) หรือ แบบโปรตอน (Proton conductor) ที่ดี กล่าวคือการนำไฟฟ้าของวัสดุเป็นการนำด้วยไอออน (Ionic conductivity) และไม่ยอมให้อิเล็กตรอนวิ่งผ่านอิเล็กโทรไลต์ เพื่อให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุด
2. สามารถทนการเปลี่ยนแปลงทางด้านเคมี ขนาดและรูปร่างได้ทั้งในสภาวะรีดิวซ์และออกซิไดส์
3. มีความหนาแน่นสูง เพื่อป้องกันแก๊สเชื้อเพลิงหรือตัวออกซิเจนที่แพร่ผ่านไปยังอิเล็กโทรดอีกด้านหนึ่งในขณะใช้งาน
4. มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวที่เหมาะสมและเข้ากับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง ทั้งในช่วงการเผาหลังขึ้นรูปและระหว่างการใช้งาน

### 2.2.1.4 ตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์

ตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์ มีหน้าที่หลักคือ เชื่อมระหว่างแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงหนึ่งกับแอโนดของอีกเซลล์เชื้อเพลิงถัดไป และเป็นตัวกั้นระหว่างแก๊สเชื้อเพลิงกับสารออกซิเจนของแต่ละเซลล์ โดยวัสดุที่มีการศึกษาเพื่อทำเป็นตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์มีทั้งวัสดุทางเซรามิกและโลหะผสม ดังนั้นสารที่เหมาะสมกับการนำมาทำเป็นตัวเชื่อมต่อต้องมีสมบัติดังนี้

1. มีการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอน เพื่อให้อิเล็กตรอนจากแอโนดวิ่งผ่านเข้าไปสู่แคโทดของอีกเซลล์หนึ่งได้
2. ทนได้ทั้งสภาวะรีดิวซ์และออกซิไดส์
3. มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางด้านเคมี รูปร่างและขนาดไม่เปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร ทั้งในขั้นตอนหลังเผาขึ้นรูปและในขณะใช้งานที่อุณหภูมิสูง
4. สัมประสิทธิ์การขยายตัวและหดตัวเมื่อได้รับความร้อนต้องเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง
5. มีความหนาแน่นสูงเพื่อป้องกันไม่ให้แก๊สวิ่งผ่านตัวเชื่อมต่อ
6. มีความแข็งแรงเชิงกลสูงในระหว่างที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูง

### 2.2.1.5 วัสดุเชื่อมปิดรอยต่อ

วัสดุเชื่อมปิดรอยต่อ ทำหน้าที่ปิดรอยต่อระหว่างเซลล์ เพื่อป้องกันการรั่วซึมของแก๊สเชื้อเพลิงเข้าสู่เซลล์ หรือออกจากเซลล์ ดังนั้นสารที่เหมาะสมสำหรับทำเป็นวัสดุเชื่อมปิดรอยต่อควรมีสมบัติดังต่อไปนี้

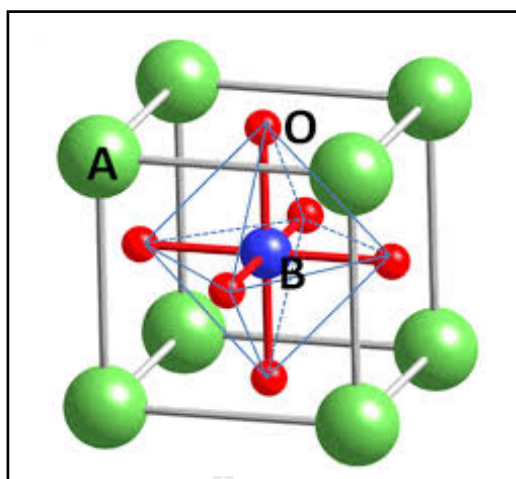
1. ปราศจากกรุปนเพื่อป้องกันการรั่วซึมเข้าหากันของแก๊สเชื้อเพลิงและอากาศ
2. เป็นฉนวนไฟฟ้าเพื่อป้องกันการลัดวงจร
3. มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนที่เข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ภายในเซลล์
4. มีความเสถียรทางเคมี นั่นคือไม่ทำปฏิกิริยากับส่วนประกอบอื่น ๆ ภายในเซลล์
5. มีความเสถียรทางขนาดและรูปร่างในอุณหภูมิและสภาวะการทำงาน
6. สามารถทนต่อสภาวะรีดิวซ์และออกซิไดซ์ได้ดี
7. สามารถทนต่อการขึ้นลงของอุณหภูมิในระหว่างทำงานได้หลายครั้ง

### 2.2.2 การพัฒนาวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบดั้งเดิม จะทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1000 องศาเซลเซียส ดังนั้นวัสดุที่นำมาทำขั้วแคโทด จึงต้องเป็นวัสดุที่สามารถทำงานได้ดีในสภาวะออกซิไดซ์ และมีความเสถียรภาพที่อุณหภูมิสูง ซึ่งสารที่มีสมบัติเหมาะกับการนำมาใช้เป็นวัสดุแคโทดในยุคแรก คือ โลหะแพลทินัม (Platinum, Pt) ถึงแม้ว่าโลหะแพลทินัมจะให้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงในช่วงอุณหภูมิการใช้งาน แต่ก็ไม่เหมาะกับการนำมาใช้งานทางการค้า เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีราคาแพง ดังนั้นจึงได้เกิดการพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ขึ้นมาแทนที่โลหะแพลทินัม นั่นคือสารประกอบออกไซด์

#### 2.2.2.1 วัสดุแคโทดที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์

วัสดุแคโทดแบบดั้งเดิม คือ สารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) ซึ่งมีสูตรเคมีทั่วไปคือ  $ABO_3$  โดยอะตอมของธาตุ A อยู่ที่ตำแหน่งมุม (Corner) ทั้งแปดมุมของลูกบาศก์ ส่วนอะตอมของธาตุ B อยู่ที่กึ่งกลางของลูกบาศก์ (Body center) และอะตอมของธาตุ O อยู่ที่กึ่งกลางหน้าของลูกบาศก์ (Face center) ทั้งหมดนี้ ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 การจัดเรียงอะตอมของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์

สารประกอบ LSM เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p - type นั่นคือ การนำไฟฟ้าที่เกิดขึ้นได้จากเคลื่อนที่ของโฮล (Hole hopping) ระหว่าง  $Mn^{2+}$  กับ  $Mn^{3+}$  โดยค่าการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity,  $\sigma$ ) ของสารประกอบ LSM จะขึ้นอยู่กับปริมาณของ Sr ที่เติมเข้าไป และอุณหภูมิการใช้งาน กล่าวคือการนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Sr และอุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งมีงานวิจัยกล่าวไว้ดังต่อไปนี้

- เติม Sr ปริมาณ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ ได้ค่าการนำไฟฟ้าประมาณ 100 - 200 S/cm (Basu, 2007)
- เติม Sr ปริมาณ 30 โมลเปอร์เซ็นต์ ได้ค่าการนำไฟฟ้าประมาณ 250 S/cm (Kawada and Mizusaki, 2003)
- เติม Sr ปริมาณ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ ได้ค่าการนำไฟฟ้าประมาณ 294 S/cm (Basu, 2007)

อย่างไรก็ตามการใช้งานจริงของวัสดุแคโทด จำเป็นต้องขึ้นรูปให้มีรูพรุน เพื่อให้สามารถป้อนแก๊สออกซิเจนเข้าสู่เซลล์ได้สะดวก ดังนั้นจึงทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลงด้วย อีกทั้งการเติมสารเจือ Sr ในปริมาณที่มากขึ้น มีผลทำให้สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal Expansion Coefficient, TEC) มีค่ามากขึ้นด้วย (Li, 2006 and Malkow, 2008) ซึ่งผลเสียที่ตามมาคือ เมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง วัสดุแคโทดมีการขยายตัวที่ไม่เข้ากับส่วนประกอบอื่นในเซลล์ อาจทำให้เซลล์แตกหักเสียหายได้ อีกทั้งการใช้งาน LSM ที่อุณหภูมิสูง อาจทำให้เกิดปฏิกิริยากับ YSZ เกิดเป็นสารประกอบซึ่งเป็นฉนวนทางไฟฟ้า เช่น  $La_2Zr_2O_7$  และ  $SrZrO_3$  ขึ้นที่บริเวณรอยต่อระหว่าง LSM และ YSZ ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง อีกทั้งยังทำให้

เกิดความเค้นทางความร้อน (Thermal stress) ขึ้นระหว่างรอยต่อของ LSM และ YSZ ทำให้เซลล์เกิดการแยกตัวออกจากกัน (Basu, 2007 and Kawada and Mizusaki, 2003) ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาสารประกอบชนิดใหม่ ที่ให้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูง และสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิปานกลาง (Intermediate temperature) และวัสดุที่ได้รับความสนใจคือ วัสดุ  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ซึ่งมีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper (RP structure)

### 2.2.2.2 วัสดุแคโทดที่มีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper

วัสดุแคโทดสมัยใหม่ที่มีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper (RP) ถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1958 โดย Ruddlesden และ Popper ซึ่งวัสดุ RP จะมีสูตรเคมีทั่วไปคือ  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3$  และ  $\infty$ ) ซึ่ง A เป็นไอออนบวกที่อยู่ในตำแหน่งที่มีอะตอมของออกซิเจนล้อมรอบอยู่ 12 อะตอม โดยมักจะเป็น ไอออนของธาตุแอลคาไลน์เอิร์ท (Alkaline earth) หรือแรร์เอิร์ท (Rare earth) ส่วน B เป็น ไอออนบวกที่อยู่ในตำแหน่งที่มีอะตอมของออกซิเจนล้อมรอบอยู่ 6 อะตอม ซึ่งมักจะเป็น โลหะทรานซิชัน (Transition metal) โครงสร้างแบบ RP จะประกอบไปด้วย  $n$  ชั้นของ โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ( $\text{ABO}_3$ ) สลับกับ โครงสร้างแบบ Rock salt (AO) จำนวน 1 ชั้น สลับกันไปเช่นนี้ตามแนวแกน C (C-axis) (Greenblatt, 1997) ส่วนในระนาบ ab จะเชื่อมกันด้วยโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ หรือแบบ Rock salt ซึ่งเป็น โครงสร้างแบบเดียวกันในชั้นนั้น ๆ ดังแสดงได้ตามรูปที่ 2.8

เนื่องจาก โครงสร้าง Ruddlesden-Popper เป็น โครงสร้างที่ซับซ้อน โดยมีการเรียงตัวของ 2 โครงสร้าง นั่นคือ โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ และ โครงสร้าง Rock salt ดังนั้นจึงสามารถเขียนสูตรเคมีได้อีกแบบหนึ่งคือ  $\text{AO}(\text{ABO}_3)_n$  ซึ่ง  $n$  คือจำนวนชั้นของ โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ และสามารถเขียนสูตรได้ดังต่อไปนี้

$n = 1$  มีสูตรทั่วไปคือ  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  เป็น โครงสร้าง RP ที่ประกอบไปด้วย โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ 1 ชั้น สลับกับ โครงสร้าง Rock salt 1 ชั้น เรียงตัวตามแนวแกน C ซึ่ง วัสดุ  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ที่สังเคราะห์ในบรรยากาศปกติ มักพบว่าเกิดออกซิเจนเกินเข้ามาใน โครงสร้าง (Oxygen excess,  $\delta$ ) ซึ่งจะมีค่า  $\delta$  ประมาณ 0.15 โดยที่อุณหภูมิค่า วัสดุ  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  จะมีสมบัติเป็น สารกึ่งตัวนำชนิด p-type เนื่องจากการ Hopping ของ  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  (Kharton et al., 2004) แต่ที่อุณหภูมิสูง ค่าการนำไฟฟ้าจะเปลี่ยนจากสารกึ่งตัวนำไปเป็นแบบโลหะ เนื่องจากโครงสร้างเกิดการสูญเสียออกซิเจนที่อุณหภูมิสูง

$n = 2$  มีสูตรทั่วไปคือ  $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$  เป็น โครงสร้าง RP ที่ประกอบไปด้วย โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ 2 ชั้น สลับกับ โครงสร้าง Rock salt 1 ชั้น เรียงตัวตามแนวแกน C วัสดุ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ที่สังเคราะห์ในบรรยากาศปกติ มักพบว่าเมื่อออกซิเจนขาดหายไปจากโครงสร้าง (Oxygen deficient,  $\delta$ ) โดยมักจะทำให้เกิดการขาดหายไปของออกซิเจนที่ตำแหน่งของจุดเชื่อมระหว่าง

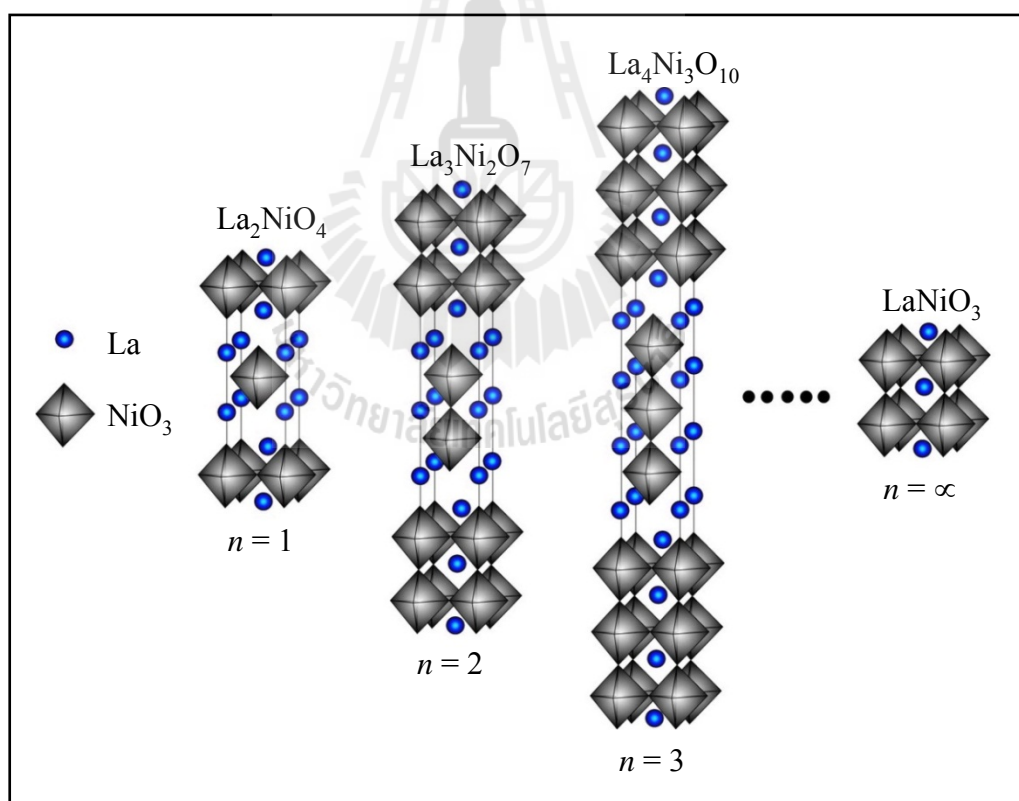


ชั้นของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์สองชั้นที่อยู่ติดกัน (Apical oxygen) (Poltavets et al., 2006) ดังรูปที่ 2.9

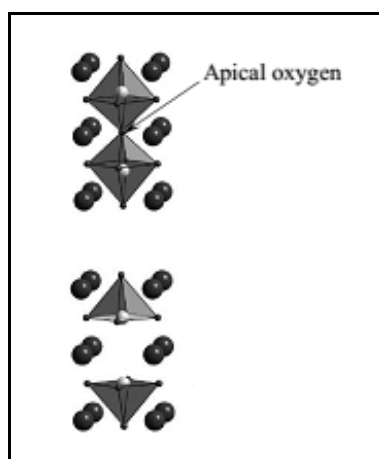
$n = 3$  มีสูตรทั่วไปคือ  $A_4B_3O_{10}$  เป็นโครงสร้าง RP ที่ประกอบไปด้วยโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ 3 ชั้น สลับกับโครงสร้าง Rock salt 1 ชั้น เรียงตัวตามแนวแกน C สารประกอบ  $n = 3$  RP เป็นสารที่สังเคราะห์และทำให้เกิดวัฏภาคเดี่ยวยาก

$n = 4$  มีสูตรทั่วไปคือ  $A_5B_4O_{13}$  เป็นโครงสร้าง RP ที่ประกอบไปด้วยโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ 4 ชั้น สลับกับโครงสร้าง Rock salt 1 ชั้น เรียงตัวตามแนวแกน C นอกจากนี้สารประกอบ  $n = 4$  RP ยังเป็นสารที่สังเคราะห์ให้ได้วัฏภาคเดี่ยวยาก เนื่องจากเป็นโครงสร้างที่ไม่เสถียร แต่อาจพบในลักษณะที่เป็นสารเจือปนในสารประกอบ RP ที่มีค่า  $n < 4$

$n = \infty$  มีสูตรทั่วไปคือ  $ABO_3$  หรือสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์



รูปที่ 2.8 การจัดเรียงอะตอมในโครงสร้าง Ruddlesden-Popper (Demina et al., 2005)



รูปที่ 2.9 ตำแหน่งของ Apical oxygen ในโครงสร้างของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  (Poltavets et al., 2006)

อย่างไรก็ตาม มีงานวิจัยจำนวนมาก กล่าวไว้ว่า สมบัติของวัสดุที่มีโครงสร้างแบบ RP จะขึ้นอยู่กับจำนวนชั้นของเพอโรฟสไกต์ ( $n$  layer) ธรรมชาติของไอออน A ความยาวพันธะ มุมระหว่างพันธะ B-O-B และปริมาณของออกซิเจนที่อยู่ในโครงสร้าง สำหรับงานวิจัยครั้งนี้ได้ทำการศึกษาวัสดุที่มีโครงสร้างแบบ RP ในสารประกอบระบบ  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$

## 2.2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

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

Amow and Skinner (2006) ศึกษาสารในระบบของ  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  และ  $\text{La}_{2-y}\text{Sm}_y\text{NiO}_{4+\delta}$  โดยการเตรียมสารประกอบด้วยวิธี Pechini method ในกรณีของสารประกอบชนิด  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  พบว่าสารประกอบชนิดนี้จะแสดงความเป็นวัฏภาคเดียว เมื่อ  $0.0 \leq x \leq 0.2$  เมื่อเผาแคลไซน์ในบรรยากาศปกติ และ  $0.3 \leq x \leq 1.0$  เมื่อเผาแคลไซน์ในบรรยากาศอาร์กอน ผลการทดลองพบว่า การเติม Co ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นมีผลทำให้เกิดออกซิเจนส่วนเกินมากขึ้น และส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง ส่วนในกรณีของสารประกอบ  $\text{La}_{2-y}\text{Sm}_y\text{NiO}_{4+\delta}$  จะเกิดวัฏภาคเดียว เมื่อ  $0.0 \leq y \leq 1.1$  และจากการทดลองยังพบว่า การเติมสารเจือชนิด Sm จะมีผลทำให้ปริมาณออกซิเจนส่วนเกินเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามปริมาณของออกซิเจนส่วนเกินไม่เป็นไปตามแนวโน้มของปริมาณ Sm และเมื่อตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน พบว่า การเติมสารเจือชนิด Sm ในปริมาณที่มากขึ้นมีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้ามากขึ้นด้วย

Corbel and Lacorre (2006) ได้ศึกษาการใช้งานวัสดุแคโทดชนิด  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ร่วมกับวัสดุอิเล็กโทรไลต์  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  โดยการเตรียมสารประกอบ  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ด้วยวิธี

Nitrate method โดยเอาสารตั้งต้นชนิดออกไซด์มาละลายด้วยกรดไนตริก แล้วให้ความร้อนจนตัวทำละลายระเหยหมดไป แล้วเกิดการเผาไหม้ จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ และเมื่อนำผง  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  และ  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  มาผสมกันแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่า สารประกอบทั้งสองจะทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่คือ  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  และ  $\text{NiO}$  ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ดังนั้นอาจสรุปได้ว่า วัสดุแคโทดชนิด  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ไม่เหมาะกับการใช้งานร่วมกับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Ferkhi et al. (2009) ศึกษาความเสถียรภาพทางความร้อนของสารประกอบ  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0, 0.01, 0.02, 0.05$  และ  $0.1$ ) โดยการเตรียมสารด้วยวิธี Pechini method พบว่าสารประกอบทั้งหมดจะเกิดวัฏภาคเดี่ยวเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นเอาไป deposit ลงบนวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ แล้วนำไปทดสอบความเสถียรภาพที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่า สารประกอบที่เติมสารเจือชนิด Cu ในปริมาณ  $x \geq 0.02$  จะเกิดปฏิกิริยากับ YSZ แล้วได้สารประกอบใหม่ปนเข้ามาคือ  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ซึ่งมีความเป็นฉนวนทางไฟฟ้าสูง หลังจากนั้นจึงนำไปเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง พบว่า สารประกอบที่เติมสารเจือในปริมาณ  $x \leq 0.01$  จะยังคงรักษาความเสถียรภาพทางความร้อนได้โดยไม่เกิดวัฏภาคอื่นปนเข้ามา

### 2.2.3.2 งานวิจัยที่เกี่ยวกับ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $n = 2$ )

Nediko et al. (2004) ได้ทำการศึกษาสารประกอบชนิด  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) โดยการเตรียมสารด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยใช้สารตั้งต้นที่เป็นสารละลายไนเตรด และใช้สาร  $\text{K}_2\text{CO}_3$  เป็นสารที่ช่วยในการตกตะกอน หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ผลการตรวจสอบวัฏภาคพบว่า การเติมสารเจือ Ca ในปริมาณ  $0.0 \leq x \leq 0.8$  จะแสดงวัฏภาคเดี่ยวของ  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  แต่เมื่อเติมสารเจือ Ca ในปริมาณ  $x > 0.8$  จะเกิดเป็นสารประกอบ  $\text{La}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4+(y/2)}$  และ  $\text{La}_{1-x+y}\text{Ca}_{x-y}\text{NiO}_{3-\delta+(y/2)}$  โดยที่เลขออกซิเดชันเฉลี่ยของนิกเกิลไอออนจะลดลงเมื่อเติมสารเจือ Ca ในปริมาณที่มากขึ้น และนอกจากนี้การเติมสารเจือ Ca ในปริมาณที่มากขึ้น ยังมีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลงอีกด้วย

Poltavets et al. (2006) ได้ศึกษาสารประกอบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  และ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.35}$  โดยการเตรียม  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  ด้วยวิธี Sol-gel Pechini technique ซึ่งเผาแคลไซน์ในบรรยากาศออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง จากนั้นเผาในบรรยากาศออกซิเจนอีกครั้ง ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ส่วนสารประกอบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.35}$  จะเตรียมโดยการนำสารประกอบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  ไปเผาแบบรีดักชันในบรรยากาศแบบ 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ที่อุณหภูมิ

400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่า ออกซิเจนที่ขาดหายไปคือ ออกซิเจนที่อยู่ในตำแหน่งเชื่อมระหว่างชั้นของเพอโรฟสไกต์ทั้งสองชั้น (Apical oxygen)

Weng et al. (2008) ได้เตรียมสารประกอบในระบบของ  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3$  และ  $\infty$ ) ด้วยวิธี Hydrothermal flow coprecipitation method ได้ผลดังนี้

$n = 1$  ได้วัสดุภาคเดียวเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ได้อนุภาคที่มีขนาด  $127 \pm 20$  นาโนเมตร และมีปริมาณออกซิเจนในโครงสร้างเท่ากับ 4.18

$n = 2$  ได้วัสดุภาคเดียวเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ได้อนุภาคที่มีขนาด  $424 \pm 80$  นาโนเมตร และมีปริมาณออกซิเจนในโครงสร้างเท่ากับ 7.08

$n = 3$  ได้วัสดุภาคเดียวเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1075 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ได้อนุภาคที่มีขนาด  $249 \pm 41$  นาโนเมตร และมีปริมาณออกซิเจนในโครงสร้างเท่ากับ 9.54

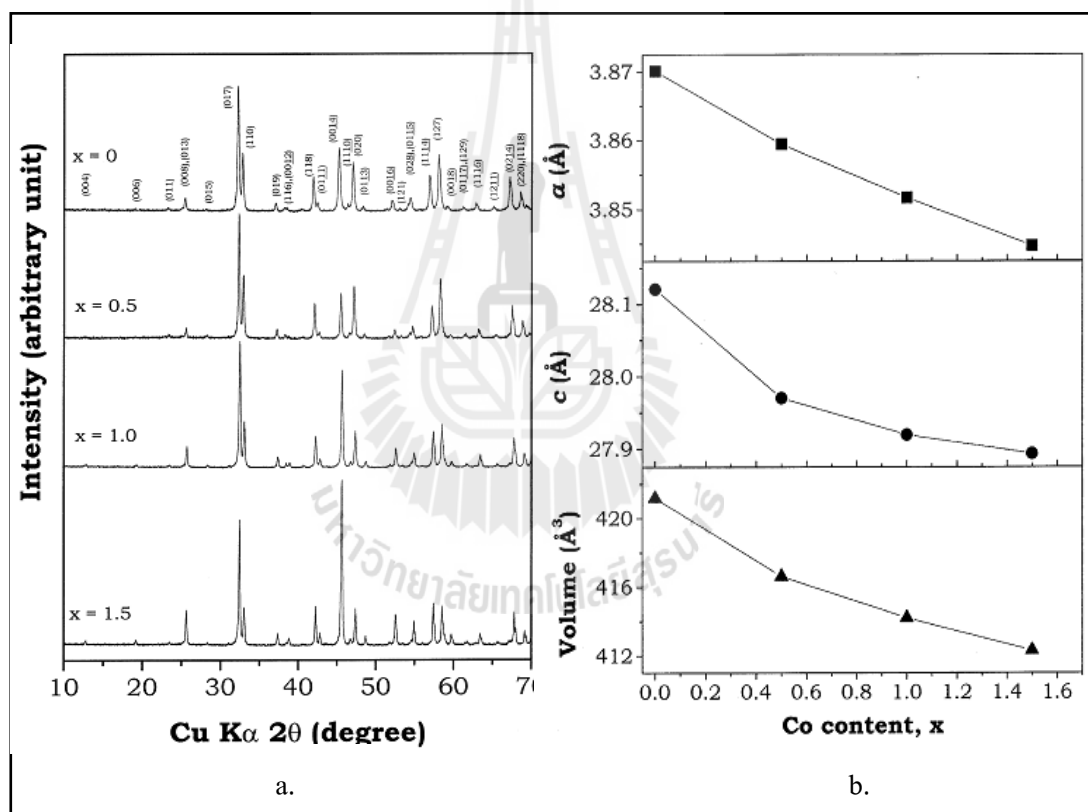
$n = \infty$  ได้วัสดุภาคเดียวเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ได้อนุภาคที่มีขนาด  $50 \times 100$  นาโนเมตร และมีปริมาณออกซิเจนในโครงสร้างเท่ากับ 2.91

Lou et al. (2012) ได้ศึกษาสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  โดยการเตรียมสารด้วยวิธี Sol gel โดยที่สารประกอบ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  จะเกิดวัสดุภาคเดียวเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นทดสอบความเสถียรภาพทางความร้อนกับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ ผลปรากฏว่า สารประกอบชนิดนี้ไม่ทำปฏิกิริยากับวัสดุ YSZ ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่า  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  เป็นวัสดุที่เหมาะสมสำหรับนำไปทำเป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงของแข็งอุณหภูมิปานกลาง

สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาวัสดุที่มีโครงสร้างแบบ RP ในระบบของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $n = 3$ ) ทั้งนี้เนื่องจากมีงานวิจัยจำนวนมากกล่าวไว้ว่า ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ RP ขึ้นอยู่กับจำนวนชั้นของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ อีกทั้งมีงานวิจัยจำนวนน้อยที่ศึกษาเกี่ยวกับ  $n = 3$  RP เนื่องจากการสังเคราะห์เพื่อให้ได้วัสดุภาคเดียวทำได้ยาก และใช้เวลานานในการเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้วัสดุภาคเดียว ดังนั้นเพื่อตรวจสอบความเป็นไปได้ในการนำวัสดุชนิดนี้มาใช้เป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง และเพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนชั้นของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์กับค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ ดังนั้นงานวิจัยครั้งนี้จึงได้เลือกศึกษาวัสดุ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $n = 3$ )

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

Armstrong et al. (2001) เตรียมสารประกอบในระบบ  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10}$  ( $0 \leq x \leq 1.5$ ) ด้วยวิธี Solid state reaction พบว่าสารประกอบทั้งหมดจะแสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยว หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยผลการตรวจสอบ วัฏภาคจากเครื่อง X-ray diffractometer พบว่า สารประกอบมีโครงสร้างแบบ  $n = 3$  RP และมีโครงสร้างผลึก (Crystal structure) แบบ Tetragonal ( $I4/mmm$  space group) ดังแสดงในรูปที่ 2.10 a. ทั้งนี้ยังพบว่า การเติม Co ในปริมาณที่มากขึ้น ส่งผลทำให้ Lattice parameter และ Unit-cell volume ลดลงด้วย ดังแสดงได้จากรูปที่ 2.10 b.

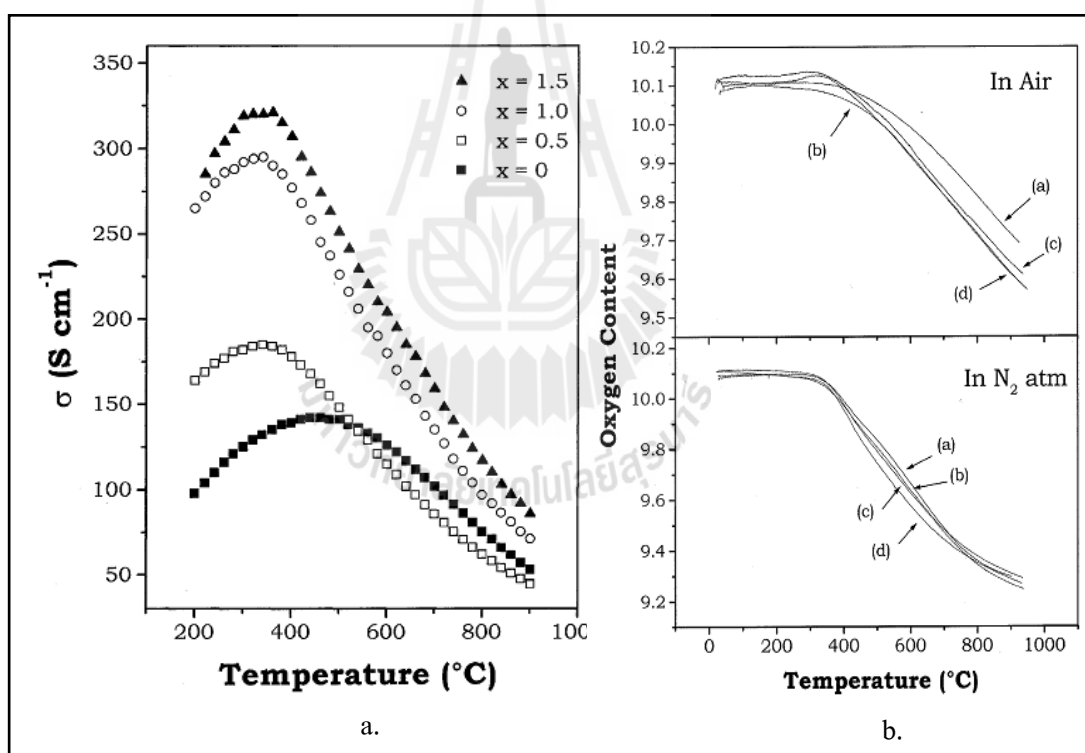


รูปที่ 2.10 a. ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10}$  เมื่อ ( $0 \leq x \leq 1.5$ ).

b. ผลของ Lattice parameter และ Unit-cell volume

ของสารประกอบ  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10}$  (Armstrong et al., 2001)

และเมื่อตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุหลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 2.11 a. พบว่า วัสดุจะมีค่าการนำไฟฟ้า 2 แบบ โดยมีจุดเปลี่ยนของค่าการนำไฟฟ้า (Transition temperature,  $T_t$ ) อยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียส และ  $T_t$  จะเลื่อนลงมาที่อุณหภูมิต่ำลงเล็กน้อย เมื่อมีการเติม Co ในปริมาณที่มากขึ้น ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าในช่วงแรกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิห้องไปจนถึง  $T_t$  ในช่วงนี้วัสดุจะมีค่าการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำ กล่าวคือค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และในช่วงที่สอง คือ ช่วงอุณหภูมิมากกว่า  $T_t$  ในช่วงนี้ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุจะเป็นแบบโลหะ นั่นคือ ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทั้งนี้เป็นผลมาจากวัสดุเกิดการสูญเสียออกซิเจนที่อุณหภูมิสูง ดังแสดงในรูปที่ 2.11 b. หรืออาจสรุปได้ว่า ค่าการนำไฟฟ้าโดยรวมของวัสดุจะเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของ Co มากขึ้นด้วย



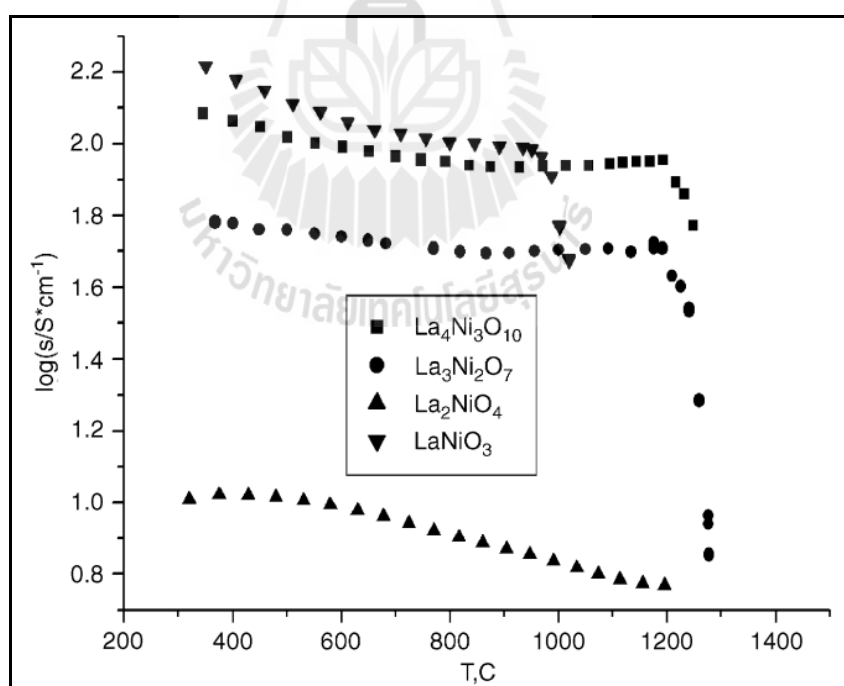
รูปที่ 2.11 a. แสดงค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ  $LaSr_3Fe_{3-x}Co_xO_{10}$  เมื่อ  $(0 \leq x \leq 1.5)$

b. แสดงผลของ Oxygen content ที่บรรยากาศปกติ กับ บรรยากาศ  $N_2$

ของวัสดุ  $LaSr_3Fe_{3-x}Co_xO_{10}$  เมื่อ (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.5$ , (c)  $x = 1.0$

และ (d)  $x = 1.5$  (Armstrong et al., 2001)

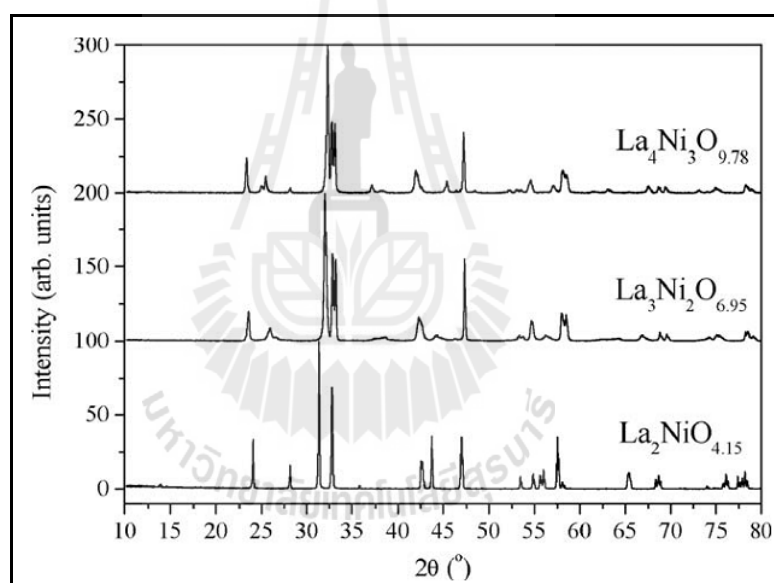
Bannikov and Cherepanov (2006) ทำการศึกษาสารประกอบ  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  โดยการสังเคราะห์สารด้วยวิธี Citrate route พบว่า สารประกอบ  $\text{LaNiO}_3$  จะแสดงวัฏภาคเดียว หลังผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 วัน แต่สำหรับ  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  จะต้องเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 วัน จึงจะได้วัฏภาคเดียว และเมื่อตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 300 - 1300 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 2.12 พบว่า ที่อุณหภูมิ 300 - 970 องศาเซลเซียส สารประกอบ  $\text{LaNiO}_3$  จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด และค่าการนำไฟฟ้าจะลดลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิประมาณ 970 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เป็นผลมาจากการแตกตัวของโครงสร้าง เกิดเป็นสารประกอบ  $\text{La}_2\text{O}_3$  และ  $\text{NiO}$  แต่สำหรับสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบ RP จะเกิดการแตกตัวของโครงสร้างที่อุณหภูมิสูงกว่า  $\text{LaNiO}_3$  โดยค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  จะมีค่าสูงกว่า  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ตามลำดับ และค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  จะลดลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิประมาณ 1200 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เนื่องจากสารประกอบเกิดการแตกตัวเป็นสารประกอบ RP ที่มี  $n$ -layer ลดลง และ  $\text{NiO}$



รูปที่ 2.12 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ Lanthanum Nickelates.

(Bannikov and Cherepanov, 2006)

Amow et al. (2006) ศึกษาสารประกอบ Lanthanum Nickelate ( $n = 1, 2$  และ  $3$ ) โดยการสังเคราะห์สารด้วยวิธี Pechini method ผลการตรวจสอบวัฏภาค แสดงได้ดังรูปที่ 2.13 สารประกอบทั้ง 3 ชนิด เกิดวัฏภาคเดียวหลังจากผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิและเวลาที่ต่างกัน ดังแสดงได้ในตารางที่ 2.2 ซึ่งสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  จะมีโครงสร้างแบบ Orthorhombic (Fmmm) และมีสัมประสิทธิ์การขยายตัว ( $\alpha$ ) ที่อุณหภูมิ 348 - 1173 K ประมาณ  $13.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ซึ่งมีค่าน้อยกว่า  $n = 1$  และ 2 เล็กน้อย และเมื่อตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าในรูปที่ 2.14 พบว่า ถึงแม้ว่าสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  (ความหนาแน่น  $\sim 58\%$ ) มีความหนาแน่นน้อยกว่า  $n = 1$  RP ( $\sim 85\%$ ) และ  $n = 2$  RP ( $\sim 58\%$ ) สารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ก็ยังแสดงค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุดในช่วงอุณหภูมิ 30 - 900 องศาเซลเซียส โดยค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  จะเป็นแบบโลหะ กล่าวคือ ค่าการนำไฟฟ้าจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

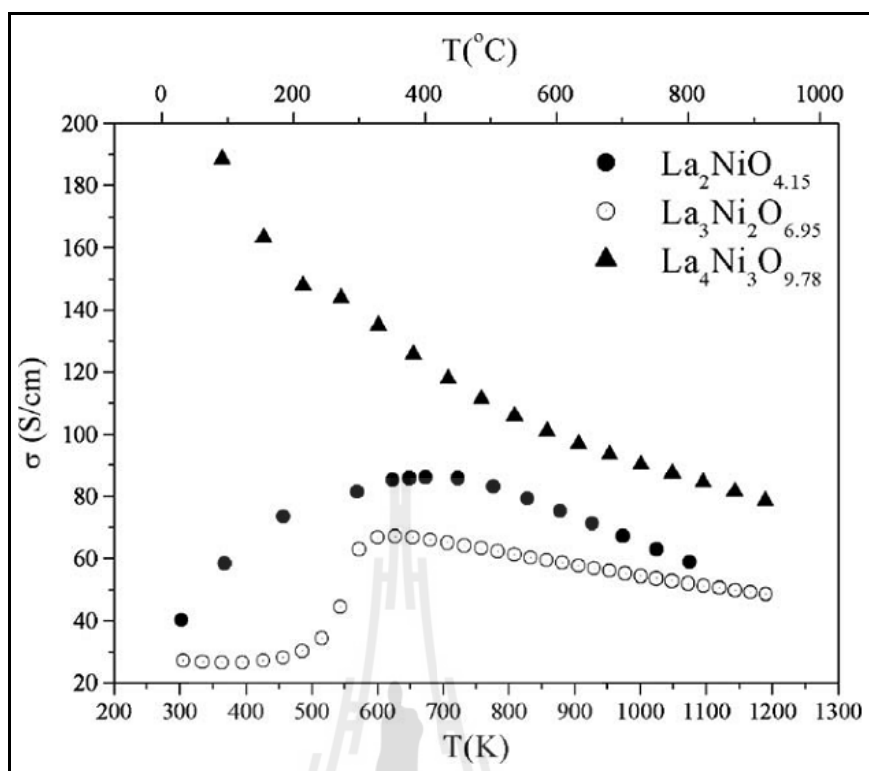


รูปที่ 2.13 ผลเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ Lanthanum Nickelate ( $n = 1, 2$  และ  $3$ ) (Amow et al., 2006)

ตารางที่ 2.2 สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบ Lanthanum Nickelate ( $n = 1, 2$  และ  $3$ )

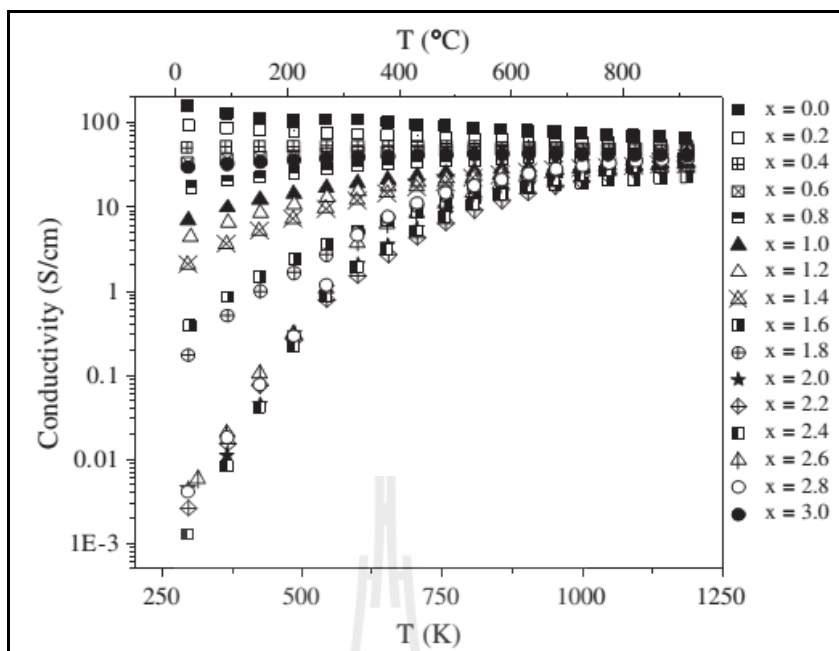
$n$	$T$ (K)	Total time
1	1623	4 h
2	1373	2 days
3	1323	6 days <sup>a</sup>



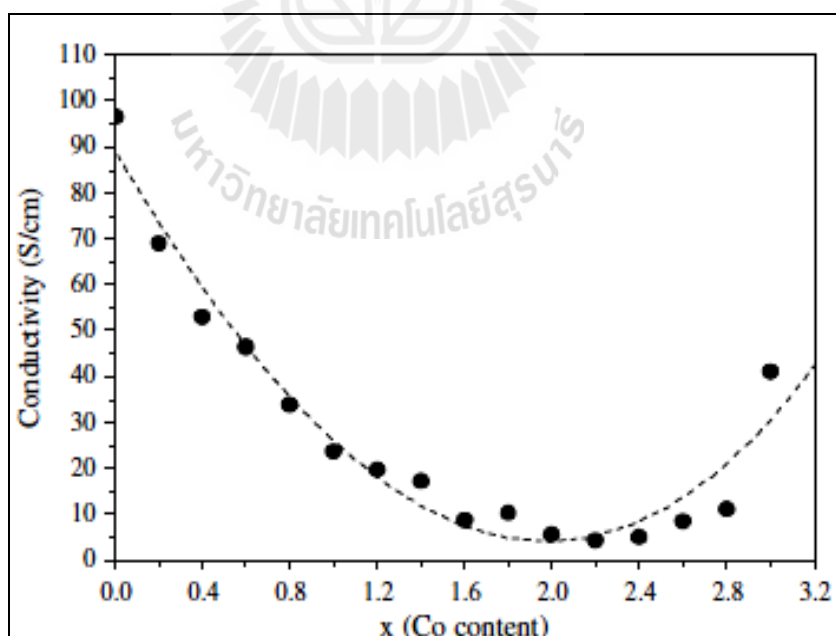


รูปที่ 2.14 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ Lanthanum Nickelate  
( $n = 1, 2$  และ  $3$ ) (Amow et al., 2006)

Amow et al. (2006) ทำการศึกษาสารประกอบ Nickelate compound,  $\text{La}_4\text{Ni}_{(3-x)}\text{Co}_x\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 3.0$ ,  $\Delta x = 0.2$ ) โดยการเตรียมด้วยวิธี Pechini method ผลการตรวจสอบด้วย XRD พบว่า สารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{(3-x)}\text{Co}_x\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $0.0 \leq x \leq 1.8$  จะแสดงวัฏภาคเดียว หลังผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ในอากาศปกติ แต่เมื่อ  $2.0 \leq x \leq 3.0$  จะต้องเผาแคลไซน์ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน จึงจะทำให้ได้วัฏภาคเดียว ผลการตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าแสดงดังรูปที่ 2.15 และ 2.16 ซึ่งในช่วงแรก ค่าการนำไฟฟ้าของชั้นงานจะลดลง เมื่อเติม Co ในปริมาณ  $x = 0.0 - 2.0$  และเมื่อเติม Co ในปริมาณ  $x > 2.0$  จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของชั้นงานเพิ่มขึ้นอีกครั้ง ทั้งนี้เป็นผลมาจากเปลี่ยนแปลงประจุของ  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  ในโครงสร้างนั่นเอง



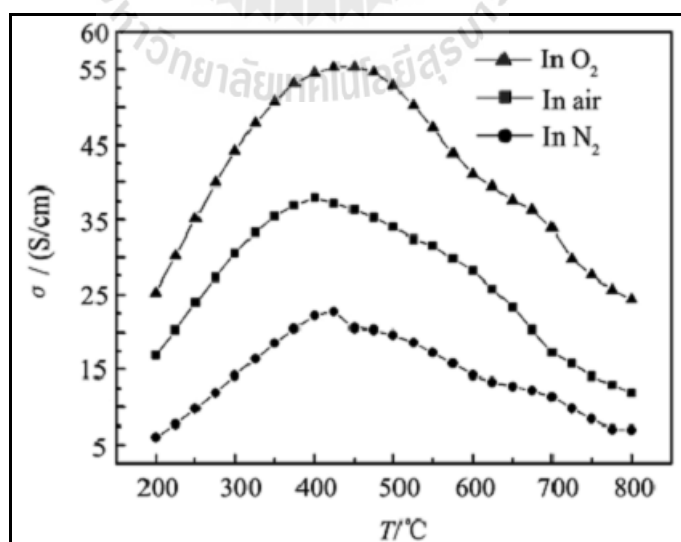
รูปที่ 2.15 ค่าการนำไฟฟ้าเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{(3-x)}\text{Co}_x\text{O}_{10\pm\delta}$   
(Amow et al., 2006)



รูปที่ 2.16 ค่าการนำไฟฟ้ากับปริมาณของสารตัวเติมชนิด Co ที่อุณหภูมิ 973 K (Amow et al., 2006)

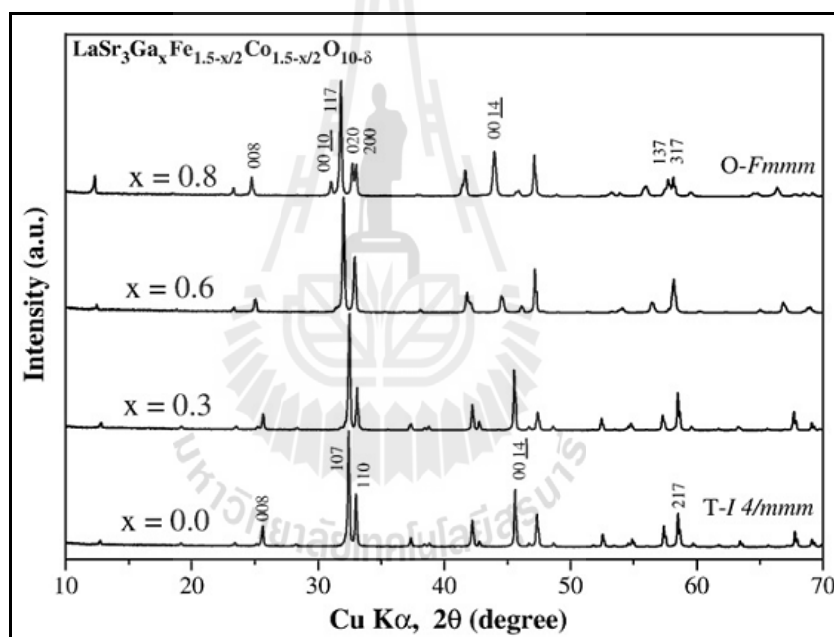
Carvalno et al. (2009) ได้ทำการศึกษาผลของสารตัวเติมชนิด Fe ที่มีเลขไอโซโทปเท่ากับ 57 แล้วสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10.05}$  และ  $\text{La}_4\text{Ni}_{2.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{9.95}$  ด้วยวิธี Citrate method พบว่า การเติม Fe เข้าไปในโครงสร้าง มีผลทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancy) และยังมีส่งผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้น โดยจุดเปลี่ยนค่าการนำไฟฟ้าเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 140 K

Zhang et al. (2010) ได้ศึกษาสารประกอบของ  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  โดยการสังเคราะห์สารประกอบด้วยวิธี Citrate acid route ผลการวิเคราะห์วัฏภาคของสาร พบว่าสารประกอบ  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  จะเกิดวัฏภาคเดียวเมื่อแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส โดยเป็นโครงสร้างแบบ Tetragonal และมี Space group  $I4/mmm$  และผลการทดสอบค่าการนำไฟฟ้าใน 3 บรรยากาศ คือ ออกซิเจน อากาศปกติ และไนโตรเจน ดังรูปที่ 2.17 พบว่า จะเกิดค่าการนำไฟฟ้าใน 2 ช่วง โดยช่วงแรกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 200 - 450 องศาเซลเซียส ช่วงนี้วัสดุจะมีค่าการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำ นั่นคือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุจะสูงขึ้น และช่วงที่ 2 คืออุณหภูมิ 450 - 800 องศาเซลเซียส สารประกอบจะแสดงการนำไฟฟ้าแบบโลหะ นั่นคือ ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทั้งนี้เป็นผลมาจากวัสดุเกิดการสูญเสียออกซิเจนที่อุณหภูมิสูง โดยจุดเปลี่ยนค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบจะขึ้นอยู่กับบรรยากาศในการทดสอบ โดยค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุดของสารประกอบ  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  คือ 55 S/cm เมื่อทดสอบในบรรยากาศแบบออกซิเจน

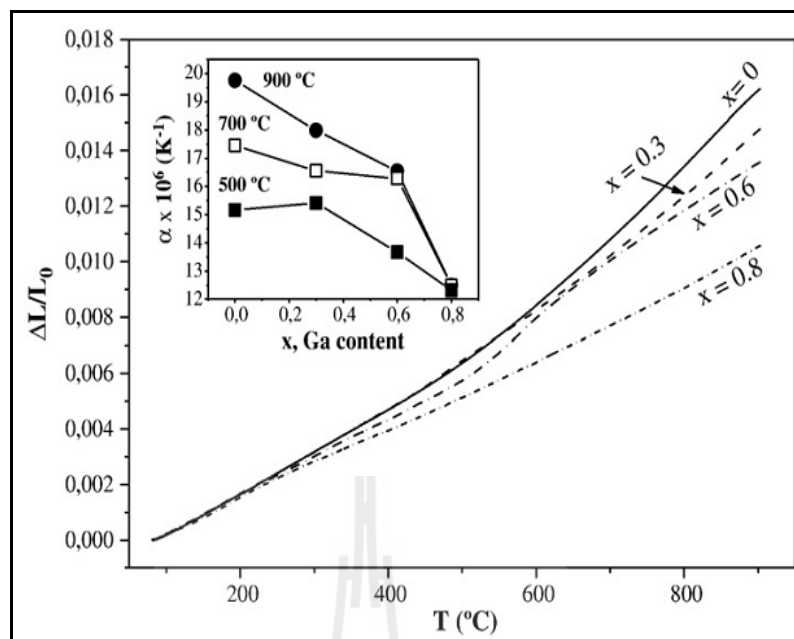


รูปที่ 2.17 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ในบรรยากาศการทดสอบที่แตกต่างกัน (Zhang et al.,2010)

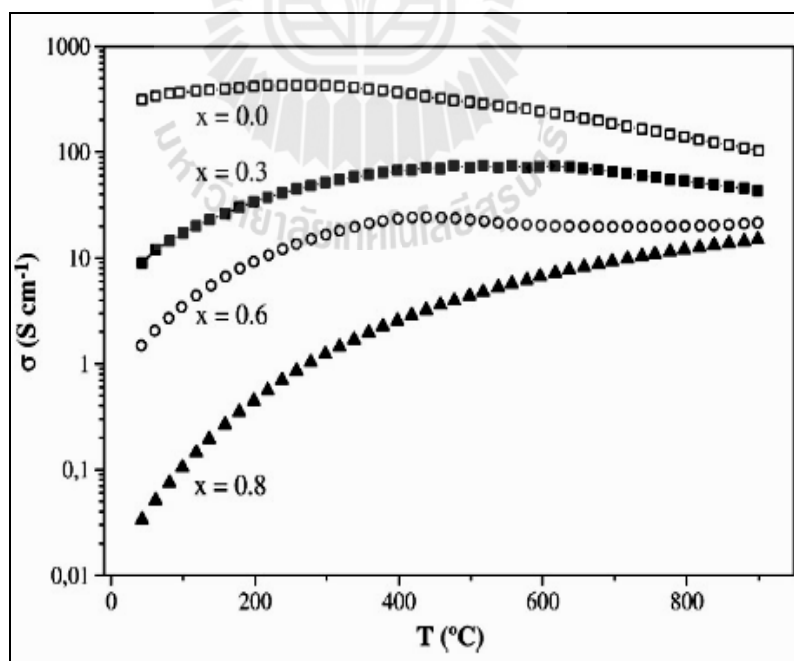
Prado et al. (2011) ศึกษาผลของสารตัวเติมชนิด Ga ในสารประกอบ  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{Co}_{1.5-x/2}\text{Ga}_x\text{O}_{10-\delta}$  เมื่อ  $0 \leq x \leq 0.8$  โดยทำการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิค แสดงได้ดังรูปที่ 2.18 พบว่า เมื่อเติมสารตัวเติมชนิด Ga ในปริมาณ  $x = 0$  และ  $0.3$  จะได้สารประกอบที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Tetragonal (S.G. I4/mmm) และเปลี่ยนไปเป็น Orthorhombic (S.G. Fmmm) เมื่อเติม Ga ในปริมาณ  $x \geq 0.6$  นอกจากนี้การเติม Ga เข้าไปยัง ส่งผลทำให้ค่าการขยายตัวทางความร้อนลดลงด้วย ดังแสดงได้ดังรูปที่ 2.19 โดยการเติมสารเจือ Ga ในปริมาณ  $x = 0.8$  จะมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำที่สุด ประมาณ  $12.9 \times 10^{-6}$  ( $\text{K}^{-1}$ ) และหลังจากตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าดังรูปที่ 2.20 พบว่า เมื่อเติมสารเจือชนิด Ga ในปริมาณ ที่มากขึ้น มีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบลดลง



รูปที่ 2.18 ผลเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{Co}_{1.5-x/2}\text{Ga}_x\text{O}_{10-\delta}$  เมื่อ  $0 \leq x \leq 0.8$  (Prado et al., 2011)

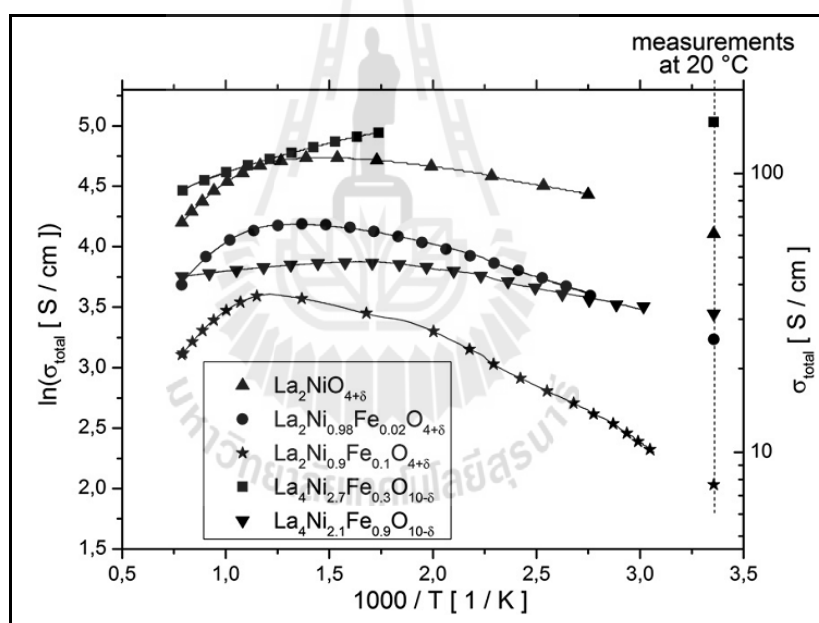


รูปที่ 2.19 สัมประสิทธิ์การขยายตัวของสารประกอบ  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{Co}_{1.5-x/2}\text{Ga}_x\text{O}_{10-8}$  เมื่อ  $0 \leq x \leq 0.8$  (Prado et al., 2011)



รูปที่ 2.20 ค่าการนำไฟฟ้าของ  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{Co}_{1.5-x/2}\text{Ga}_x\text{O}_{10-8}$  เมื่อ  $0 \leq x \leq 0.8$  (Prado et al., 2011)

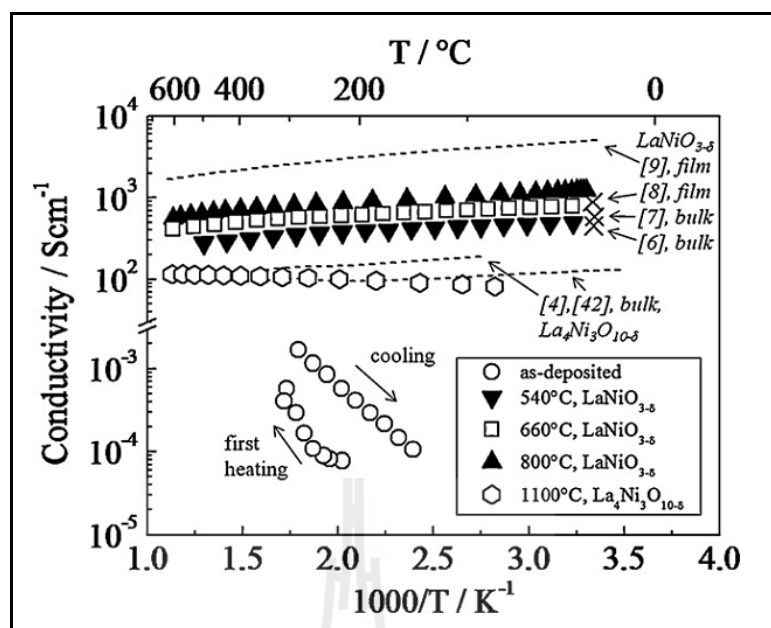
Klande et al. (2012) ศึกษาสารประกอบในโครงสร้างแบบ Ruddlesden Popper (RP) phases ซึ่งได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-\delta}$  เมื่อ  $(x = 0.3, 0.9)$  ด้วยวิธี Sol-gel route สารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-\delta}$  จะแสดงวัฏภาคเดี่ยว โดยมีโครงสร้างผลึกแบบ Orthorhombic ผลการตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าดังรูปที่ 2.21 พบว่า สารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  มีค่าการนำไฟฟ้าแบบโลหะ ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 423 - 1223 K และสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-\delta}$  จะมีค่าการนำไฟฟ้าแบบโลหะเช่นเดียวกับสารประกอบพื้นฐาน จากการทดลองนี้พบว่า สารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{2.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10-\delta}$  จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด และมีค่าเท่ากับ 156 S/cm ที่อุณหภูมิห้อง แต่เมื่อเติม Fe ในปริมาณที่มากขึ้น ค่าการนำไฟฟ้าจะลดลง สังเกตได้จากสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{2.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{10-\delta}$  จะได้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุดเพียง 45 S/cm ที่อุณหภูมิ 573K. ซึ่งสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-\delta}$  มีความหนาแน่นทางทฤษฎีเพียง 70% เท่านั้น



รูปที่ 2.21 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-\delta}$  เมื่อ  $(x = 0.3, 0.9)$

(Klande et al., 2012)

Ryll et al. (2012) ศึกษาสารประกอบ Lanthanum Nickelate แบบฟิล์มบาง โดยทำการ Deposited ลงบน Sapphire และแผ่นอิเล็กโทรไลต์ชนิด  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (CGO) โดยอาศัยวิธีการ Spray pyrolysis สารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  ที่ได้จะมีค่าการนำไฟฟ้าประมาณ 100 S/cm ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 600 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  (Ryll et al., 2012)

เนื่องจากมีงานวิจัยจำนวนน้อยที่ศึกษาเกี่ยวกับสารประกอบโครงสร้าง  $n = 3$  Ruddlesden-Popper เพื่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง อีกทั้ง  $n = 3$  RP แสดงค่าการนำไฟฟ้าสูง เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุแคโทดชนิดอื่น ๆ ถึงแม้จะมีความพรุนตัวสูงก็ตาม ดังนั้นงานวิจัยครั้งนี้ จึงได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  และสารประกอบที่เติมสารเจือชนิด Sr, Co และ Fe โดยการสังเคราะห์สารด้วยวิธี Solid state และ Citrate gel method แล้วทำการตรวจสอบวิฤภาค โครงสร้างจุลภาค และค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ โดยใช้เครื่อง X-ray diffractometer (XRD), Scanning electron microscope (SEM) และ DC-4 point measurement ตามลำดับ

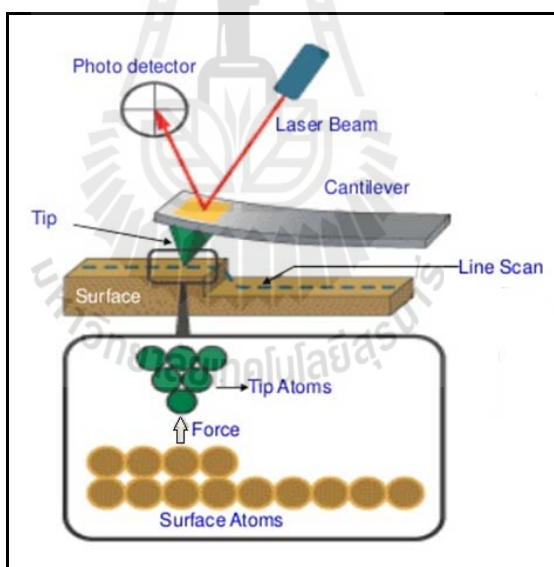
## 2.3 การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานด้วยเทคนิค

### Conductive Atomic Force Microscopy (C-AFM)

งานวิจัยนี้ได้นำเอาเทคนิค C-AFM มาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ค่าความต้านทานไฟฟ้าเฉพาะจุดของชิ้นงาน (Point electrical resistance) เพื่อตรวจสอบค่าความต้านทานไฟฟ้าของเกรน (Grain resistance) และค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ขอบเกรน (Grain boundary resistance)

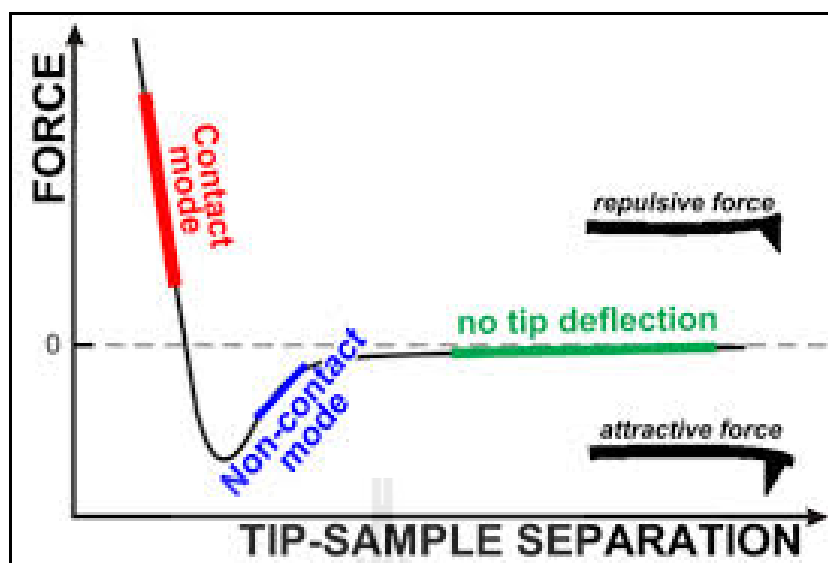
### 2.3.1 ทฤษฎีพื้นฐานและหลักการของ Atomic Force Microscopy (AFM)

Atomic Force Microscopy (AFM) เป็นเทคนิคที่สามารถใช้ในการดูสภาพพื้นผิวของวัสดุ โดยมีหลักการพื้นฐาน คือ จะทำการปล่อยเลเซอร์ลงมาที่ปลายของ Cantilever ซึ่งจะมีเข็มตรวจวัดขนาดเล็ก (Probe Tip) ที่ทำจากวัสดุ Silicon ซึ่งเหมาะสำหรับใช้งานแบบ Contact mode หรือ Silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ซึ่งเหมาะกับการใช้งานแบบ Non-Contact mode แล้วทำการเคลื่อนที่ตัวเข็ม (Scanning) ไปด้วยบริเวณต่างๆ ของผิววัสดุ ซึ่งจะถูกลบคุมโดย Piezoelectric Scanner สภาพผิวของวัสดุที่แตกต่างกัน จะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกับเข็มตรวจวัดแตกต่างกันไป ซึ่งจะส่งผลต่อตัวคานที่มีเข็มเกาะติดอยู่ โดยจะมีการโค้งงอ (Bending) เกิดขึ้น และสิ่งที่จะทำให้คานที่มีเข็มเกาะอยู่เกิดการโค้งงอขึ้นก็คือ แรงกระทำระหว่างอะตอม ดังรูปที่ 2.23 ซึ่งอาจจะเป็นแรงดึงดูดหรือแรงผลัก ขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับผิววัสดุ ดังรูปที่ 2.24 และสามารถถูกตรวจวัดได้โดย Photo detector จึงทำให้ภาพที่ได้จากเทคนิคนี้สอดคล้องตามสภาพพื้นผิวจริงในแต่ละบริเวณ



รูปที่ 2.23 แรงระหว่างอะตอมที่เกิดขึ้นในเทคนิคแบบ AFM (Access available on 2013: <http://www.intechopen.com>)





รูปที่ 2.24 แรงกระทำระหว่างอะตอมกับตัวเข็มที่เกิดขึ้นจากระยะห่างระหว่างวัตถุที่แตกต่างกัน (Access available on 2013: <http://www.intechopen.com>)

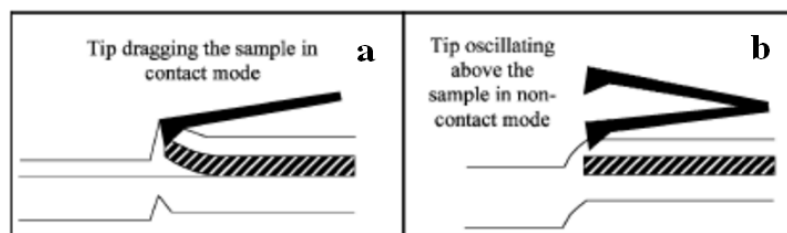
กราฟความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างระหว่างวัสดุ และแรงกระทำระหว่างอะตอม แสดงได้ดังรูปที่ 2.24 เมื่อทำการเลื่อนปลายเข็มเข้าหาผิวชิ้นงาน ในช่วงแรก กรณีที่ปลายเข็มและชิ้นงานอยู่ห่างกัน จะไม่พบแรงดูด (Attractive force) และแรงผลัก (Repulsive force) ดังนั้นผลรวมของแรงระหว่างอะตอมในช่วงนี้จึงมีค่าเป็นศูนย์หรือเข้าใกล้ศูนย์ จึงไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของเข็มวัด (No tip deflection) แต่เมื่อเลื่อนปลายเข็มเข้าใกล้ผิวชิ้นงานมากขึ้น ในโหมดของ Non-contact ที่ระยะห่างประมาณ 10 - 100 Angstrom จะเกิดแรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนและโปรตอนที่อยู่ในอะตอมของปลายเข็มและผิวชิ้นงาน ซึ่งแรงชนิดนี้จะดึงให้ปลายเข็มเข้าใกล้ผิวชิ้นงาน จึงพบการเปลี่ยนแปลงของเข็มในลักษณะงอและปลายเข็มชี้ลง โดยเข็มในโหมด Non-contact จะรับรู้ว่าเป็น Attractive force ซึ่งแรงดึงดูดชนิดนี้จะเป็นแรงแบบอ่อน ไม่รุนแรง หรือเรียกอีกชื่อว่า Van der Waals แต่สำหรับ Contact mode ระยะระหว่างปลายเข็มกับผิวชิ้นงานจะมีค่าประมาณ 1 - 2 Angstrom เนื่องจากอะตอมของปลายเข็มและชิ้นงานอยู่ใกล้กัน จึงเกิดแรงผลักระหว่างโปรตอนของอะตอมที่ปลายเข็มและโปรตอนของอะตอมที่ผิวชิ้นงาน กับแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนของอะตอมที่ปลายเข็มและอิเล็กตรอนของอะตอมที่ผิวชิ้นงานขึ้น จึงทำให้แรงผลักระหว่างอะตอมมีผลกับ Contact mode โดยจะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเข็มแบบโค้งงอ โดยลักษณะเข็มในโหมดนี้จะรับรู้แรงแบบ Repulsive force นั่นเอง

### 2.3.2 รูปแบบในการวิเคราะห์ภาพ (Imaging modes)

เทคนิค AFM สามารถเก็บภาพของโครงสร้างจุลภาค 2 มิติ ได้ 2 รูปแบบ ดังนี้

2.3.2.1 Contact mode เป็นการถ่ายภาพผิวชิ้นงาน (Topography) โดยการขยับให้เข็ม (Tip) สัมผัสกับพื้นผิวของชิ้นงาน แล้วเลื่อนตัวเข็ม (Slide) ไปบนผิวชิ้นงานตามพื้นที่ที่ต้องการวิเคราะห์ เนื่องจากปลายเข็มกับผิวชิ้นงานอยู่ใกล้กัน จึงทำให้มีแรงผลักระหว่างเข็มกับผิวชิ้นงานเกิดขึ้น โดยจะมีการเปลี่ยนแปลงแรงผลักรตามสภาพพื้นผิวของชิ้นงานทดสอบ แสดงได้ดังรูปที่ 2.25 a) เทคนิคแบบ Contact Mode มีข้อเสีย คือ เมื่อเคลื่อนย้ายตัวเข็มไปบนพื้นผิวของชิ้นงาน จะทำให้เกิดความเสียหายขึ้นที่ผิวของชิ้นงานและที่ตัวเข็ม โดยจะมีตำหนิหรือผิววัสดุมีสภาพต่างไปจากเดิม นอกจากนี้เมื่อทดสอบชิ้นงานในสถานะบรรยากาศปกติ ซึ่งมีสิ่งสกปรกและความชื้นในอากาศ อาจเกิดหยดน้ำหรือมีสิ่งสกปรกติดอยู่บนผิวชิ้นงาน เมื่อมีการเคลื่อนที่ของตัวเข็มไปสัมผัสกับผิวชิ้นงานที่มีหยดน้ำหรือสิ่งสกปรกเกาะอยู่ จะเกิดแรงไฟฟ้าสถิตย์และแรงดึงดูดขึ้น โดยดึงให้ตัวคานที่มีเข็มยึดอยู่ที่ปลายเคลื่อนที่ลงมาสัมผัสกับหยดน้ำหรือสิ่งสกปรก ทำให้แรงระหว่างตัวเข็มกับผิวชิ้นงานมีค่าเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งจะส่งผลทำให้เกิดการโค้งงอ (Deflection) ของคาน (Cantilever) ที่มีเข็มติดอยู่ที่ส่วนปลาย สำหรับการใช้งานของ Contact mode เหมาะกับการวิเคราะห์ค่ากระแสไฟฟ้า และค่าการนำความร้อนของวัสดุ เช่น เทคนิค Conductive Atomic Force Microscopy (C-AFM) และ Scanning Thermal Microscopy (SThM) เป็นต้น

2.3.2.2 Non-Contact mode เป็นเทคนิคที่นำเอาข้อเสียของ Contact mode มาปรับปรุงและพัฒนาดังรูปที่ 2.25 b) ปลายของตัวเข็มจะถูกยกขึ้นมาให้มีระยะห่างเหนือผิวชิ้นงานสูงประมาณ 10 - 100 Angstrom จึงไม่มีปัญหาเรื่องการทำลายสภาพผิวของชิ้นงาน อย่างไรก็ตามข้อจำกัดที่เกิดขึ้นกับเทคนิคนี้คือ ความละเอียดของภาพที่ลดลง เนื่องจากแรงดึงดูดประเภท Van der Waals ที่เกิดขึ้นระหว่างตัวเข็มกับผิวชิ้นงาน จะเป็นแรงที่อ่อนกว่าเมื่อเทียบกับแรงผลักรที่เกิดขึ้นในกรณีของ Contact Mode ดังนั้นการใช้งานในโหมดนี้จึงเหมาะสำหรับการวิเคราะห์ภาพที่พื้นผิวชิ้นงาน ดังตัวอย่างเช่น เทคนิค Lateral Force Microscopy (LFM) และ Electrostatic Force Microscopy (EFM) เป็นต้น



รูปที่ 2.25 แสดงภาพที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของเข็มปลายแหลมไปบนผิวชิ้นงาน

a) เทคนิคแบบ Contact mode และ b) เทคนิคแบบ Non-Contact mode

(Access available on 2013: <http://www.intechopen.com>)

### 2.3.3 การวัดค่าการนำไฟฟ้าโดยใช้ AFM

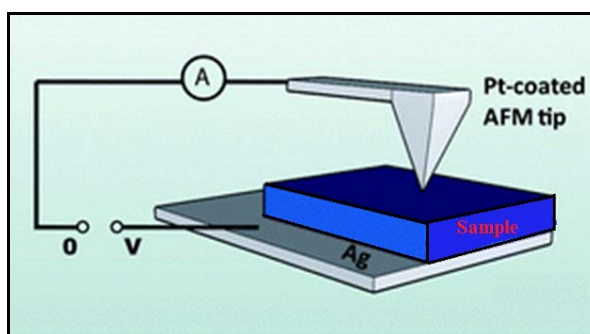
Conductive Atomic Force Microscopy (C-AFM) เป็นเทคนิคในการประยุกต์ใช้สำหรับการตรวจสอบการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน โดยการจ่ายค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเข้าไปที่ชิ้นงานที่วางไว้บนแผ่นวางตัวอย่างที่ทำจากโลหะเงิน (Ag substrate) แล้ววัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลออกจากชิ้นงาน ดังรูปที่ 2.26 ดังนั้นเทคนิค C-AFM จึงจำเป็นต้องใช้ Contact mode โดยที่ปลายเข็มจะต้องสัมผัสกับผิวชิ้นงานโดยตรง เพื่อให้กระแสไฟฟ้าสามารถไหลผ่านวงจรได้ดี นอกจากนี้ตัวเข็มที่ใช้จะต้องเป็นเข็มที่สามารถนำไฟฟ้าได้ดี เช่น Pt-coated AFM tip หรือ Diamond coated AFM tip เข็มแต่ละชนิดจะสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการทดสอบตัวอย่าง เทคนิค AFM จะได้ภาพของสัญญาณกระแสไฟฟ้าออกมา ซึ่งจะมีจุดสีดำกระจายอยู่บนพื้นสีเทา ดังภาพที่ 2.27 จุดสีดำจะเป็นจุดที่บอกถึงการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน และเมื่อทำการวิเคราะห์จุดสีดำ จะได้กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชิ้นงาน ดังนั้นเมื่อทราบค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้า แล้วจะทำให้สามารถคำนวณหาค่าความต้านทานไฟฟ้าของจุดนั้น ๆ ได้ โดยอาศัยกฎของโอห์ม ดังสมการที่ 2.1

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.1)$$

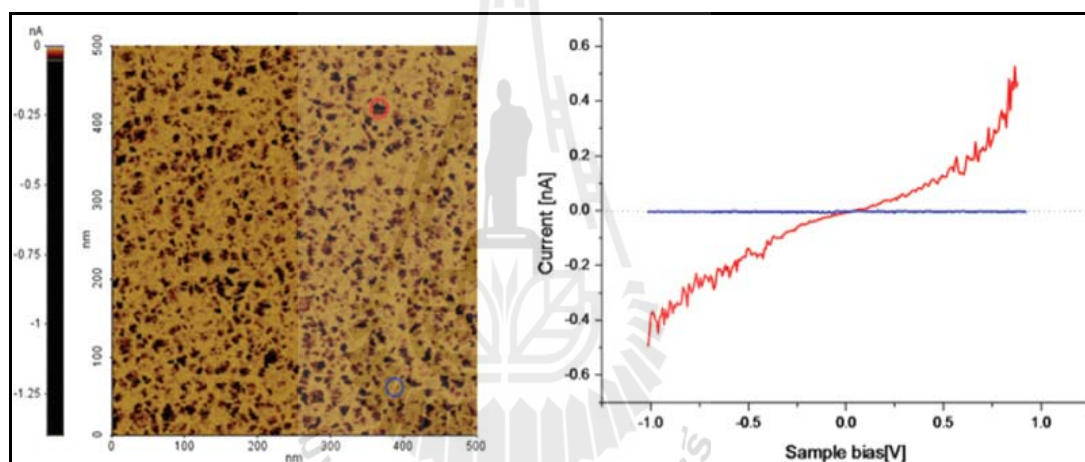
โดยที่ R = ความต้านทานไฟฟ้าที่จุดนั้น ๆ มีหน่วยเป็น โอห์ม

V = ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จุดนั้น ๆ มีหน่วยเป็น โวลต์

I = กระแสไฟฟ้าที่จุดนั้น ๆ มีหน่วยเป็น แอมแปร์



รูปที่ 2.26 ลักษณะการต่อวงจรสำหรับวัดค่าทางไฟฟ้าด้วยเทคนิค C-AFM  
(Access available on 2015: <http://www.parkafm.com>)



รูปที่ 2.27 ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค C-AFM (Access available  
on 2015: <http://www.parkafm.com>)

สำหรับในงานวิจัยนี้ ได้ใช้เทคนิค C-AFM เพื่อตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าที่ขอบ  
เกรนของสารตัวอย่างที่เตรียมขึ้น

### บทที่ 3

#### วิธีการดำเนินการวิจัย

##### 3.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงข้อมูลของเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการทดลอง

อุปกรณ์	ผู้ผลิต	แบบ/รุ่น
Hydraulic Press	Carver	2702
Cold Isostatic Press (CIP)	Convum Corp	CIP-50x2000
Differential Thermal Analyzer (DTA)	Perkin Elmer	DTA7
X-Ray Diffractometer (XRD)	Bruker	D2 Phaser
Scanning Electron Microscope (SEM)	JEOL	JSM-6010LV
Atomic force microscopy	Park systems	XE-150
Vernier caliper	Mizutoyo	CD-20CPX
เครื่องชั่ง	Denver Instrument	TC-254
Vacuum pump	GAST	DAA-V515A-ED
Hot plate และ Magnetic stirrer	PMC	-
DC power supply	Agilent	E3620A
Multimeter (วัดอุณหภูมิ)	Hewlett Packard	HP 937A
Multimeter (วัดกระแส)	Agilent	3458A
Multimeter (วัดความต่างศักย์)	Fluke	189

สำหรับงานวิจัยนี้ ทำการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  โดยเปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction กับ Citrate gel และศึกษาสมบัติของสาร  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  โดยการเติมสารลงในตำแหน่ง A-site และ B-site โดยทำการเตรียมด้วยวิธี Citrate gel ซึ่งสารเคมีที่ใช้สำหรับทำการทดลองแสดงได้ดังตารางที่ 3.2 และ 3.3 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.2 แสดงข้อมูลของสารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สารด้วยวิธี Solid state reaction

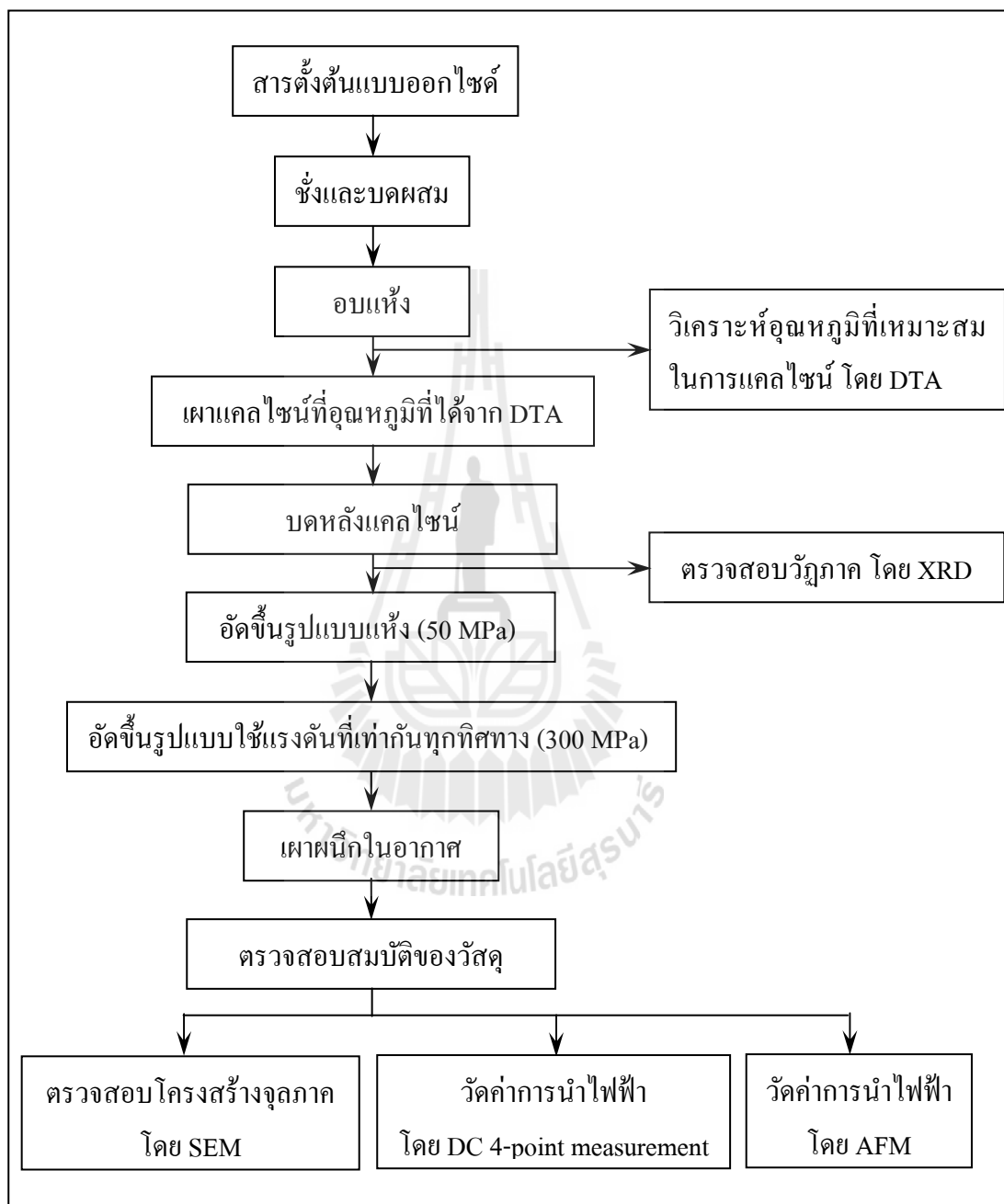
ประเภทของสาร	ชื่อสารเคมี	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
สารตั้งต้น	Lanthanum (III) oxide	$\text{La}_2\text{O}_3$	99.99%	Alfa AESAR
	Nickel (II) oxide	NiO	99.0%	J.T. Baker
ตัวกลาง	เอทานอล	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99.8%	Liquor Distillery Organization

ตารางที่ 3.3 แสดงข้อมูลของสารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สารด้วยวิธี Citrate gel

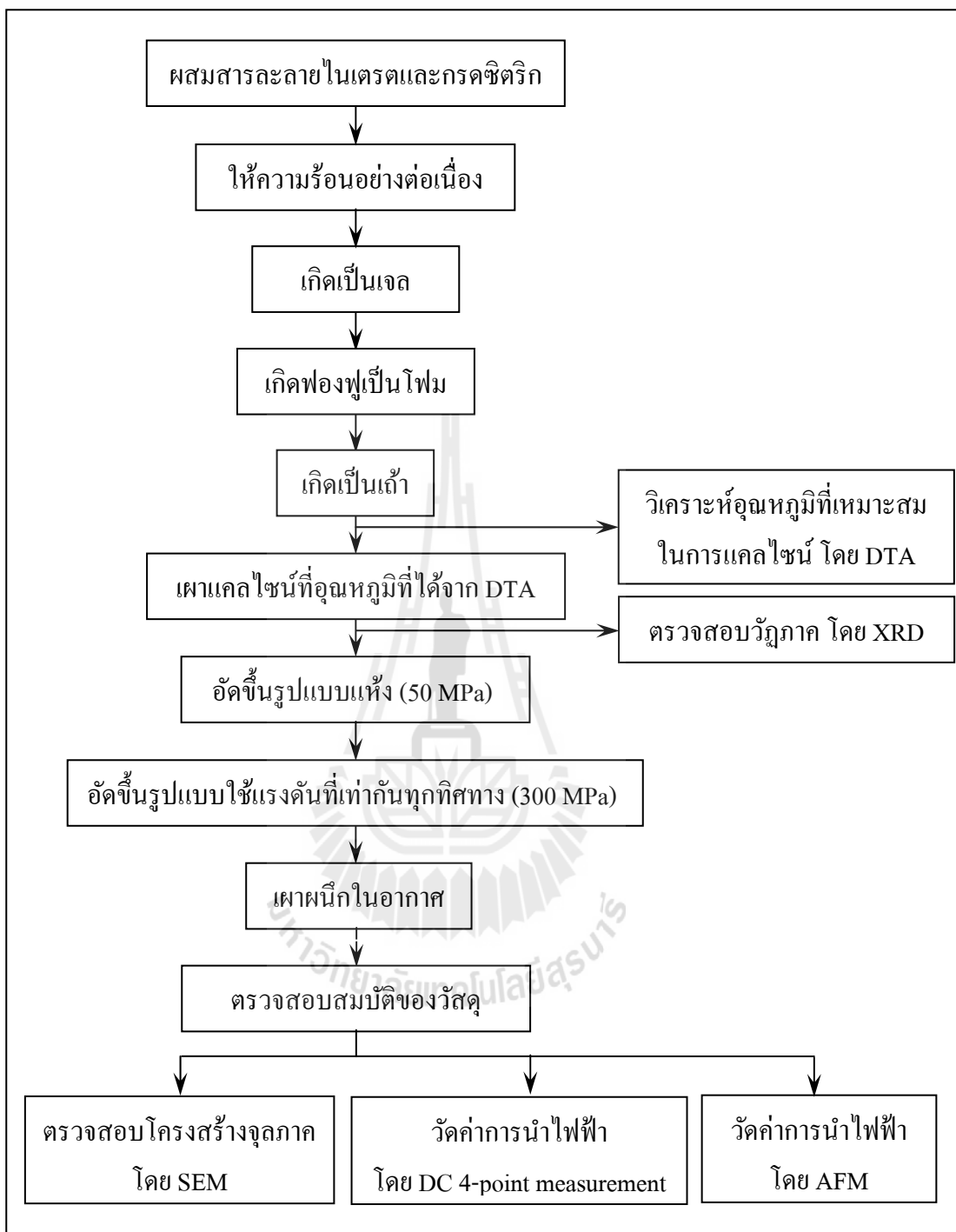
ประเภทของสาร	ชื่อสารเคมี	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
สารตั้งต้น	Lanthanum (III) nitrate Hexahydrate	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.99%	Kanto
	Nickel (II) nitrate hexahydrate	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.0%	AnalaR
	Strontium (II) nitrate	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99.5%	Kanto
	Manganese (II) nitrate Tetrahydrate	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	97%	PRS Panreac
	Cobalt (II) nitrate Hexahydrate	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	Univar
	Iron (III) Nitrate Enneahydrate	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99%	Kanto
สารเชื่อมเพลิง	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 แสดงดังรูปที่ 3.1 และ 3.2



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนและวิธีการทดลองด้วยการสังเคราะห์แบบ Solid state reaction



รูปที่ 3.2 แผนภาพแสดงขั้นตอนและวิธีการทดลองด้วยการสังเคราะห์แบบ Citrate gel



### 3.2.1 การสังเคราะห์สารประกอบ

จากรูปที่ 3.1 และ 3.2 แสดงแผนภาพขั้นตอนและวิธีการทดลอง โดยการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ด้วยวิธีที่แตกต่างกัน 2 วิธี คือ Solid state reaction และ Citrate gel ซึ่งสามารถอธิบายรายละเอียดขั้นตอนการสังเคราะห์สารประกอบได้ดังต่อไปนี้

#### 3.2.1.1 การสังเคราะห์สารด้วยวิธี Solid state reaction

การสังเคราะห์สารประกอบด้วยวิธี Solid state reaction ถือเป็นวิธีดั้งเดิมที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการสังเคราะห์สารประกอบทางเซรามิก การเตรียมสารด้วยวิธีนี้จะไม่ซับซ้อนเหมือนการเตรียมสารแบบวิธี Citrate gel ซึ่งจะใช้สารประกอบออกไซด์หรือคาร์บอเนตเป็นสารตั้งต้น สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมผงอนุภาคของสารประกอบพื้นฐานตามสูตร  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ซึ่งได้สารครั้งละ 10 กรัม โดยสารประกอบที่เติมสารเจือจะไม่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ เนื่องจากพบว่า การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ทำให้ได้วัฏภาคเดี่ยวของ  $n = 3$  RP ยากมาก โดยจะมีวัฏภาคอื่นปนเข้ามาในสารประกอบ ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบลดต่ำลง การสังเคราะห์สารประกอบด้วยวิธี Solid state reaction เกิดจากการผสมสารเคมีดังสมการที่ 3.1



ทำการบดผสมกับเอทานอลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในขวดพลาสติก (High density polyethylene) ที่มีลูกบดชนิดเซอร์โคเนียบรรจุอยู่ภายในขวด และหลังจากบดผสมจะนำสารที่ได้มาอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำผงตัวอย่างไปวิเคราะห์เชิงความร้อนเพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ตามขั้นตอนต่อไป

#### 3.2.1.2 การสังเคราะห์สารด้วยวิธี Citrate gel

การสังเคราะห์สารด้วยวิธี Citrate gel ถือเป็นการสังเคราะห์สารตัวอย่างทางเซรามิกโดยอาศัยวิธีทางเคมี การสังเคราะห์สารด้วยวิธีนี้ จะใช้สารประกอบไนเตรตเป็นสารตั้งต้น ซึ่งผงอนุภาคที่ได้จะมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง และมีขนาดเล็กระดับนาโนเมตร งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมผงอนุภาคของสารตามสูตรเคมีคือ  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{B}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $\text{B} = \text{Co}, \text{Fe}$  และ  $\text{Mn}$ ) โดยที่  $x = 0 - 0.5$  และ  $y = 0 - 0.3$  โดยชั่งสารตามสัดส่วนต่าง ๆ ซึ่งเตรียมสารครั้งละ 5 กรัม และทำการละลายในน้ำที่ปราศจากไอออน (Deionized water) ซึ่งกรดซิตริกปริมาณ 2 เท่าของน้ำหนักโมลรวมของไอออนบวกในสารไนเตรต และละลายกรดซิตริกในน้ำที่ปราศจากไอออน ทั้งนี้การเติมกรดซิตริกในปริมาณ 2 เท่า ทำให้เกิดการทำลายพันธะของสารละลายไนเตรต แล้วทำให้ไอออนเกิดการจับตัวใหม่เป็นสารที่ต้องการได้เร็ว หลังจากนั้นเติมสารละลายซิตริกลงในสารละลายไนเตรต พร้อม

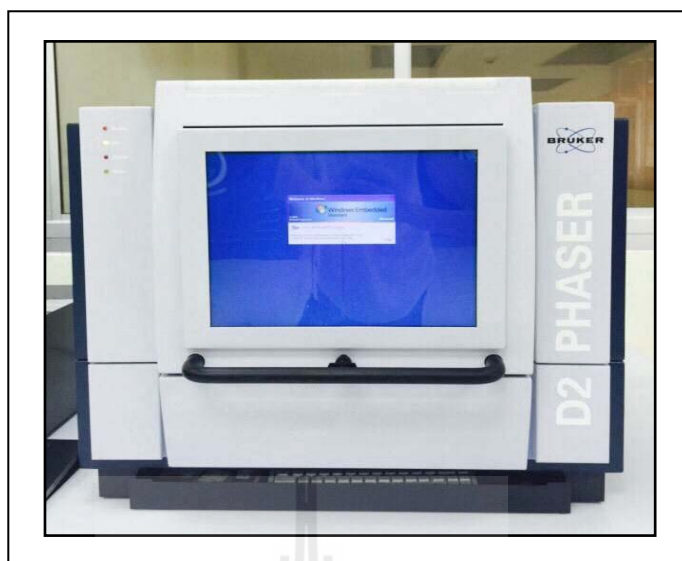
ทั้งทำการกวนผสมด้วยแท่งแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นให้ความร้อนกับสารละลายด้วยแผ่นความร้อน (Hot plate) เพื่อระเหยตัวทำละลายออกไป ซึ่งสารที่ได้จะมีลักษณะคล้ายเจล (Gel) เมื่อทำการให้ความร้อนอย่างต่อเนื่อง สารที่ได้จะเริ่มแห้งและเกิดฟองฟูเป็นโฟม (Foam) หลังจากนั้นจะเกิดการเผาไหม้ด้วยตนเอง (Self-combustion หรือ Auto ignition) จนได้ผงอนุภาคที่มีลักษณะคล้ายเถ้าสีเทา (Grey ash) จากนั้นจึงนำไปวิเคราะห์เชิงความร้อนเพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ต่อไป

### 3.2.2 การตรวจสอบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ผงตัวอย่าง

หลังจากอบแห้งผงตัวอย่างที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธีต่าง ๆ แล้วนำไปวิเคราะห์เชิงความร้อนเพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ด้วยเครื่อง DTA (Differential Thermal Analyzer) ก่อนนำผงตัวอย่างเข้าเครื่องวิเคราะห์ต้องใส่ผงตัวอย่างลงในถ้วยที่ทำจากอะลูมินา (Alumina crucible) พร้อมกับใส่สารมาตรฐานคือผงอะลูมินาลงในถ้วยใส่ผงตัวอย่างอีกด้วย หนึ่ง จากนั้นจึงนำถ้วยทั้งสองเข้าไปวางบนแท่นวางตัวอย่างที่อยู่ภายในเครื่องวิเคราะห์ โดยทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 50 - 1200 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศปกติ

### 3.2.3 การตรวจสอบวัฏภาคของผงตัวอย่างหลังผ่านการแคลไซน์

ทำการบดผงตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์แล้วไปตรวจสอบวัฏภาคโดยใช้เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) แสดงได้ดังรูปที่ 3.3 เพื่อทดสอบความเป็นวัฏภาคเดี่ยว ก่อนนำไปทดสอบตามขั้นตอนต่อไป สำหรับขั้นตอนการวิเคราะห์วัฏภาค จะต้องนำผงตัวอย่างใส่ลงไปในการอบใส่ผงตัวอย่าง (Sample holder) โดยใช้กระจกกดผงตัวอย่างให้เรียบและแน่นเสมอกับกรอบใส่ผงตัวอย่าง หลังจากนั้นนำเข้าเครื่องวิเคราะห์พร้อมกับทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องโดยใช้รังสี  $\text{CuK}\alpha$  และทดสอบในช่วง  $2\theta$  ที่  $20^\circ - 60^\circ$  ด้วยอัตราการเพิ่ม 0.02 ต่อ 0.5 วินาที โดยใช้แรงดันไฟฟ้าเท่ากับ 40 kV และค่ากระแส 40 mA ในขณะที่ทำการวิเคราะห์ผงตัวอย่าง



รูปที่ 3.3 เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D2 Phaser

### 3.2.4 การขึ้นรูป

#### 3.2.4.1 การขึ้นรูปด้วยการอัดแห้ง

ซึ่งนำหน้าผงตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์และได้วัฏภาคเดี่ยว จากนั้นบรรจุผงตัวอย่างลงในแม่แบบสำหรับอัดขึ้นงานเป็นแบบแท่งสี่เหลี่ยมขนาดกว้าง 6.5 มิลลิเมตร และยาว 30 มิลลิเมตร จากนั้นอัดขึ้นรูปขึ้นงานด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic press) โดยใช้แรงดัน 50 MPa เป็นเวลา 20 วินาที แสดงดังรูปที่ 3.4



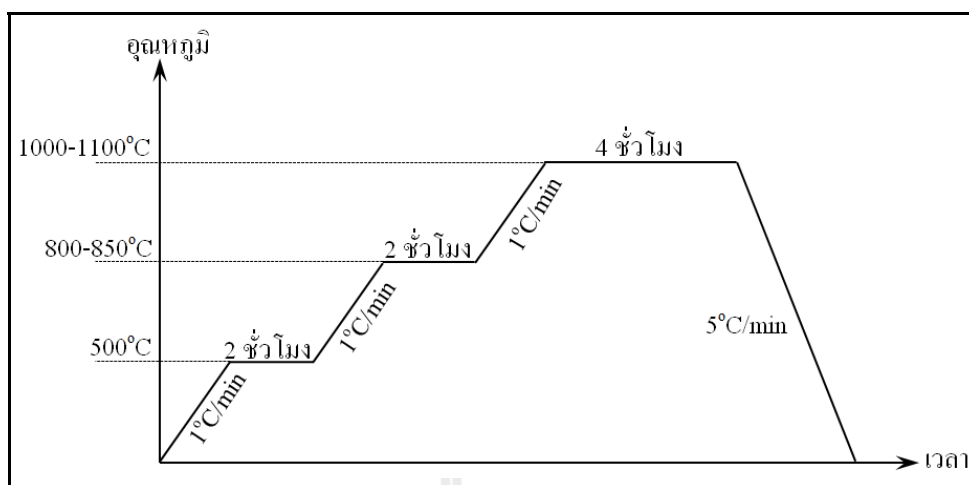
รูปที่ 3.4 เครื่องอัดไฮดรอลิก สำหรับอัดขึ้นรูปชิ้นงาน

#### 3.2.4.2 การขึ้นรูปแบบให้ความดันที่เท่ากันทุกทิศทาง

นำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแบบแห้งในข้อ 3.2.4.1 มาอัดขึ้นรูปด้วยเครื่อง CIP อีกครั้ง เพื่อเพิ่มความหนาแน่นและความแข็งแรงให้กับชิ้นงาน โดยอาศัยหลักการให้ความดันที่เท่ากันทุกทิศทาง (Cold isostatic press, CIP) โดยก่อนนำชิ้นงานเข้าเครื่อง CIP จะต้องนำชิ้นงานมาห่อหุ้มด้วยถุงยางอนามัยและใช้ปั๊มดูดอากาศออกจากถุงยางอนามัยก่อนรัดปิดให้สนิทเพื่อป้องกันไม่ให้ชิ้นงานถูกปนเปื้อนจากของเหลวที่อยู่ภายในเครื่อง CIP หลังจากนั้นจึงนำเข้าเครื่องโดยใช้แรงดัน 300 MPa เป็นเวลา 20 นาที

#### 3.2.5 การเผาผลาญ

นำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแบบใช้แรงดันที่เท่ากันทุกทิศทางในข้อ 3.2.4.2 ไปทำการเผาผลาญด้วยเตาเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1000 และ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 1 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศปกติ ก่อนนำชิ้นงานไปตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและวัดค่าการนำไฟฟ้าตามลำดับ



### 3.2.6 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน

นำชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกแล้วมาตรวจสอบลักษณะ โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) แสดงดังรูปที่ 3.5 ก่อนนำชิ้นงานไปตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค ต้องเตรียมชิ้นงาน โดยการหักตามขวาง (Cross section) หลังจากนั้นจึงนำชิ้นงานมาเคลือบทองด้วยเครื่อง Ion sputtering แสดงดังรูปที่ 3.6 ก่อนนำชิ้นงานเข้าเครื่องวิเคราะห์ สำหรับการทดสอบนี้จะใช้แรงดันไฟฟ้าที่ 20 kV ภายใต้สุญญากาศ และทำการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 5000 เท่า นอกจากนี้ยังทำการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 25000 เท่า โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิด Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) เพื่อดูรายละเอียดของเกรนในบางชิ้นงาน



รูปที่ 3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ JEOL



รูปที่ 3.6 เครื่อง Ion sputtering สำหรับใช้เคลือบผิวชิ้นงานด้วยทอง

### 3.2.7 การตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน ด้วยวิธี DC 4-point measurement

ก่อนการทดสอบค่าทางไฟฟ้าจะต้องนำชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกแล้วมาวัดขนาดหน้าตัด แล้วจึงนำชิ้นงานมาวัดค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุด้วยวิธี DC 4-point measurement หลัง

จากนั้นนำชิ้นงานที่ต้องการตรวจสอบมาพันติดกับลวดแพลทินัมที่อยู่บนฐานวางตัวอย่าง (Sample holder) ดังแสดงในรูปที่ 3.7 ซึ่ง Sample holder จะประกอบไปด้วยตัววัดอุณหภูมิ (Thermocouple) และลวดแพลทินัมจำนวน 4 เส้น สำหรับเชื่อมต่อไปยังเครื่องจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (DC power supply) และมัลติมิเตอร์ (Multimeter) หลังจากนั้นจึงนำ Sample holder ไปวางในเตาไฟฟ้าแบบท่อ (Tube furnace) โดยวางให้ชิ้นงานอยู่บริเวณส่วนกลางของเตาแล้วทำการเชื่อมต่ออุปกรณ์และเครื่องวัด ดังแสดงในรูปที่ 3.7 จากนั้นจ่ายค่าแรงดันไฟฟ้า 1.5 โวลต์ ให้กับชิ้นงาน พร้อมกับให้ความร้อนกับชิ้นงานด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส ต่อนาที โดยจะวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (Voltage, V) และค่ากระแสไฟฟ้า (Current, I) ทุก ๆ 5 องศา จากอุณหภูมิห้องไปจนถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จากนั้นจึงนำค่า V และ I ที่วัดได้มาคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้า ตามสมการที่ 3.1

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

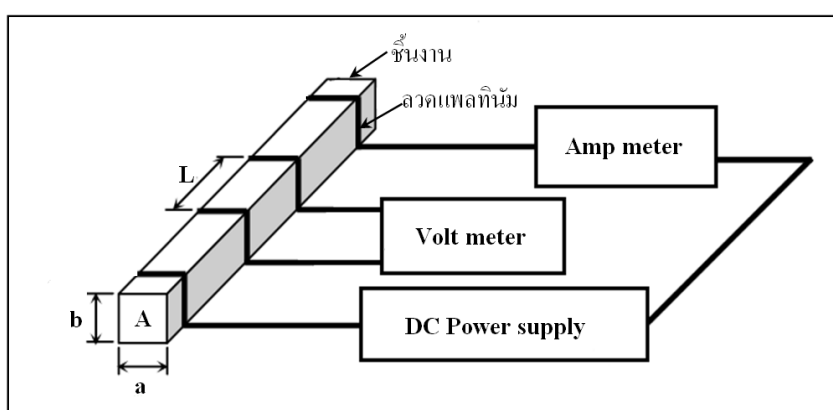
เมื่อ  $\sigma$  = ค่าการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) มีหน่วยเป็น Siemens/ Centimeter (S/cm)

I = กระแสไฟฟ้า (Current) มีหน่วยเป็น Ampere (A)

L = ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้าที่ใช้สำหรับวัดความต่างศักย์ไฟฟ้า (ระยะระหว่างลวดแพลทินัมคู่ด้านใน) มีหน่วยเป็น Centimeter (cm)

V = ความต่างศักย์ไฟฟ้า (Voltage) มีหน่วยเป็น Volt (V)

A = พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานตัวอย่าง ( $a \times b$ ) มีหน่วยเป็น ตารางเซนติเมตร ( $\text{cm}^2$ )



รูปที่ 3.7 การต่อวงจรวัดค่าการนำไฟฟ้าแบบ DC 4-point measurement

### 3.2.8 การตรวจสอบค่าความต้านทานไฟฟ้าของชิ้นงาน ด้วยเทคนิค C-AFM

ชิ้นงานที่จะนำไปวัดความต้านทานไฟฟ้าด้วยเทคนิค C-AFM จะต้องอัดขึ้นรูปแบบเม็ดกลมแบน (Pellet) โดยอัดขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic press) พร้อมใช้แรงดัน 50 MPa และอัดขึ้นรูปด้วยเครื่อง CIP อีกครั้ง โดยใช้แรงดัน 300 MPa เป็นเวลา 20 นาที หลังจากนั้น นำชิ้นงานไปเผาผนึก แล้วจึงนำชิ้นงานมาวัดค่ากระแสไฟฟ้าของวัสดุด้วยเครื่อง AFM ดังแสดงในรูปที่ 3.8 โดยใช้โหนดวัดกระแสไฟฟ้า ซึ่งในการทดสอบนี้จะเลื่อนปลายเข็มที่นำไฟฟ้าได้ (Pt coated AFM tip) ให้สัมผัสกับผิวของชิ้นงานโดยตรง และทำการตรวจสอบการนำไฟฟ้าของชิ้นงานในช่วงพื้นที่  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  โดยการจ่ายค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเข้าไป 6 โวลต์ แล้ววัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชิ้นงานออกมา 10 จุด



รูปที่ 3.8 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope) หรือ AFM

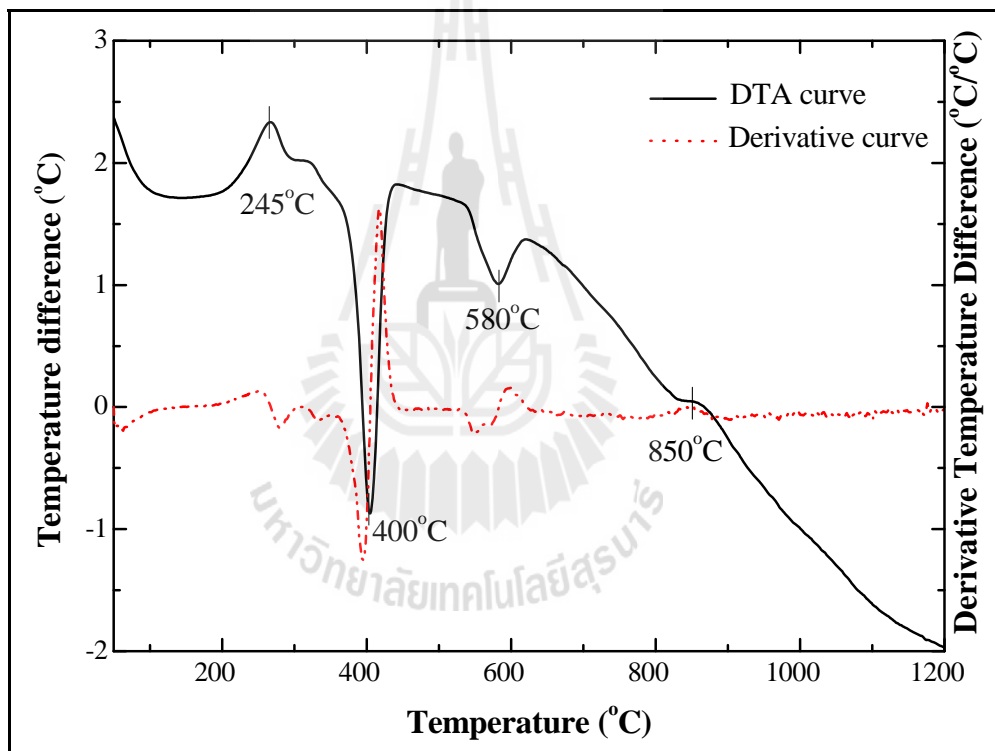


## บทที่ 4

### ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผล

#### 4.1 การศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ โดยการวิเคราะห์เชิงความร้อน

##### 4.1.1 สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction



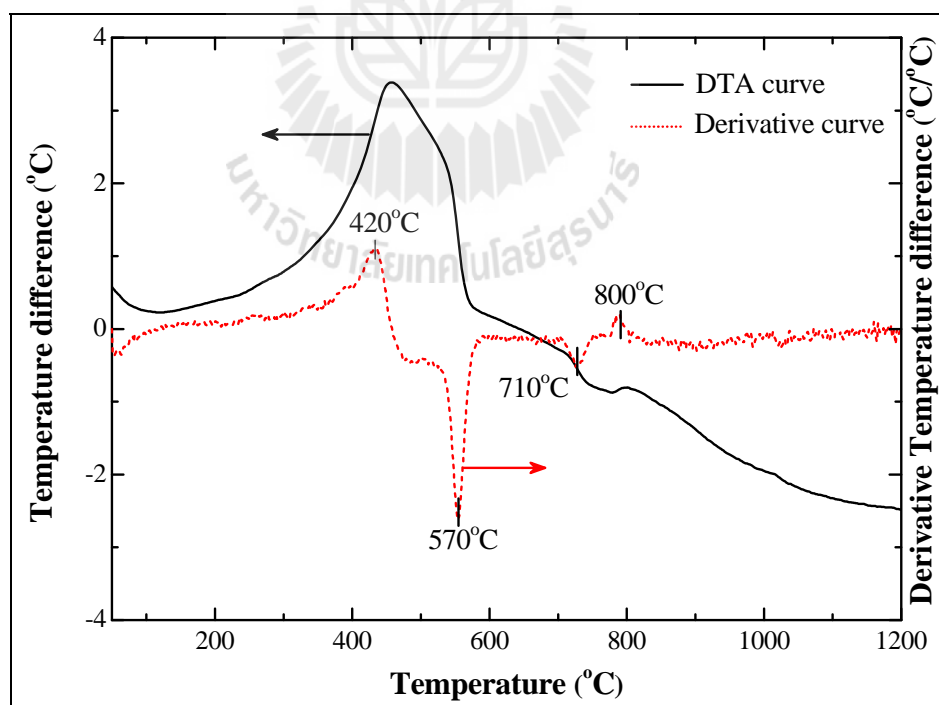
รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction

ผลการวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างเปรียบเทียบกับสารอ้างอิงด้วยเครื่อง DTA เมื่อพิจารณาในรูปที่ 4.1 พบว่าสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction จะเกิดปฏิกิริยาขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 245 400 580 และ 850 องศา



เซลเซียส จากผลการวิเคราะห์พบว่า อุณหภูมิสุดท้ายที่เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  คือ 850 องศาเซลเซียส แต่สำหรับการแคลไซน์สารผสมระหว่าง  $\text{La}_2\text{O}_3$  และ  $\text{NiO}$  เป็นจำนวนมาก จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 1100 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้วัฏภาคเดี่ยวของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  อุณหภูมิที่ต่ำกว่านี้ทำให้เกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์จึงมีวัฏภาคอื่นผสมอยู่ (ผลของการวิเคราะห์วัฏภาคด้วย XRD ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ต่าง ๆ อยู่ในหัวข้อที่ 4.2.1) และนอกจากนี้ ต้องทำการเผาแห้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิทุกที่ที่เกิดปฏิกิริยา และที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ทั้งนี้เนื่องจากการวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาด้วยเครื่อง DTA จะใช้สารตัวอย่างในปริมาณเพียงเล็กน้อย ประกอบกับใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่สูงถึง 10 องศาเซลเซียสต่อนาที แตกต่างจากการแคลไซน์สารประกอบในห้องปฏิบัติการ โดยใช้เตาเผา (Furnace) ซึ่งการแคลไซน์ในแต่ละครั้งจะใช้สารประกอบในปริมาณมาก จึงจำเป็นต้องลดอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิลงมาที่ 1 องศาเซลเซียส ต่อนาที และใช้อุณหภูมิเผาที่สูงขึ้น อีกทั้งต้องเผาแห้งในช่วงที่เกิดปฏิกิริยาให้นานพอ เพื่อให้สารตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ สำหรับผลการวิเคราะห์ด้วย Derivative curve เพื่อยืนยันว่าปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิเดียวกับผลของ DTA curve

#### 4.1.2 สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel



รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel

การศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างเปรียบเทียบกับสารอ้างอิง โดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DTA เมื่อพิจารณาในรูปที่ 4.2 จะพบว่าสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel จะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้น 2 ช่วงอุณหภูมิ คือ ประมาณ 450 และ 760 องศาเซลเซียส และจากผลของการวิเคราะห์ด้วย DTA ที่ใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิค่อนข้างสูงคือ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จึงทำให้มองเห็นพีคของปฏิกิริยามีพื้นที่ค่อนข้างกว้างเพียงพีคเดียว แต่เมื่อทำการวิเคราะห์โดยใช้ Derivative curve คว้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิใดบ้าง จากรูปที่ 4.2 (เส้นประ) พบว่า สารประกอบจะเกิดปฏิกิริยาขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 420 570 710 และ 800 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิสุดท้ายที่เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  คือ 800 องศาเซลเซียส แต่สำหรับการแคลไซน์สารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  เพื่อให้เกิดเป็นวัฏภาคเดี่ยวอย่างสมบูรณ์ จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 1000 องศาเซลเซียส และเผาแช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (ผลของการวิเคราะห์วัฏภาคด้วย XRD อยู่ในหัวข้อ 4.2.2) เมื่อพิจารณาจากสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยา พบว่า ปฏิกิริยาเป็นดังสมการที่ 4.1 (Velinov et al., 2005)



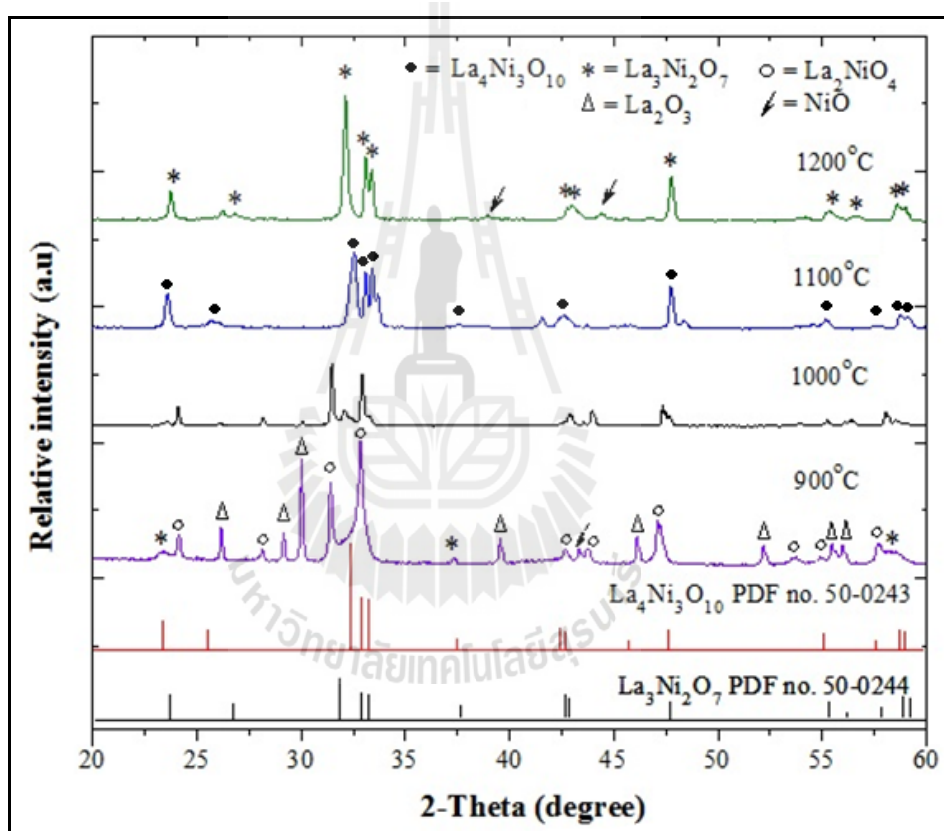
สารประกอบที่หายไปในช่วงเผาของอุณหภูมิช่วงนี้ได้แก่ น้ำ (ซึ่งไต่ออกไปในขั้นตอนการเผาไหม้โดยใช้ Hot plate) สารประกอบจำพวกคาร์บอน และสารประกอบพวกไนโตรเจน เป็นต้น ดังสมการที่ 4.1 เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการเผาไหม้ด้วยวิธีอื่น เช่น วิธี Pechini method ซึ่งต้องเผาแคลไซน์สูงถึง 1050 องศาเซลเซียส และเผาแช่นานถึง 6 วัน (Amow et al., 2006) วิธีการเตรียมแบบ Citrate gel ใช้อุณหภูมิต่ำกว่า ประกอบกับเผาแช่โดยใช้เวลาที่น้อยกว่า

การวิเคราะห์เชิงความร้อนของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ถือเป็นการศึกษาสมบัติของสารเบื้องต้น ซึ่งจะทำให้ทราบอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของสาร รวมถึงเวลาที่ใช้ในการเผาแช่ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เพื่อกำหนดสถานะที่เหมาะสมในการแคลไซน์สารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่เดิมด้วยสารเจือ และสำหรับงานวิจัยครั้งนี้ พบว่าสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสุดท้าย คือ 800 องศาเซลเซียส ส่วนสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction จะมีปฏิกิริยาสุดท้ายเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel ประกอบกับผลการเผาแคลไซน์สารประกอบทั้งสอง พบว่า สารประกอบที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction จะได้สารประกอบที่มีอนุภาคขนาดใหญ่กว่าการสังเคราะห์สารด้วยวิธีทางเคมีทั่วไป จึงทำให้ต้องใช้

อุณหภูมิในการแคลไซน์ที่สูงกว่าวิธี Citrate gel ส่วนสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่เติมสารเจือเข้าไป และสังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel จะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเดียวกันกับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเดียวกัน ดังนั้นในการเผาแคลไซน์สารประกอบจำพวกเติมสารเจือ จึงได้เผาที่อุณหภูมิเดียวกัน และเผาแซ่ที่อุณหภูมิเดียวกันกับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$

## 4.2 การวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบหลังผ่านการแคลไซน์

### 4.2.1 สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction



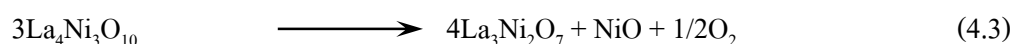
รูปที่ 4.3 ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากผลการวิเคราะห์อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบด้วยเครื่อง DTA พบว่า สารประกอบจะมีปฏิกิริยาสุดท้ายเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส จึงได้ทำการเผาแคลไซน์สารผสมที่อุณหภูมิ 900 – 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วทำการตรวจสอบวัฏภาคที่  $2\theta = 20 - 60^\circ$  ด้วยเทคนิค XRD ที่อุณหภูมิห้อง ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของ

สารผสมระหว่างแลนทานัมออกไซด์ กับนิกเกิลออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction เมื่อเผาที่อุณหภูมิต่างๆ กัน แสดงในรูปที่ 4.3 พบว่า สารประกอบที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ยังคงแสดงวัฏภาคของสารประกอบ  $\text{La}_2\text{O}_3$  และ  $\text{NiO}$  แต่มีบางส่วนเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นวัฏภาคของ  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  และ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  แล้ว แสดงว่าอุณหภูมิที่ 900 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยายังเกิดไม่สมบูรณ์ และเมื่อทำการเผาแคลไซน์อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส พบว่า วัฏภาคของสารประกอบ  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  และ  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  มีปริมาณที่ลดลง และเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นวัฏภาคของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  มากขึ้นด้วย อย่างไรก็ตาม อุณหภูมิที่ 1000 องศาเซลเซียส ยังคงพบวัฏภาคของ  $\text{La}_2\text{O}_3$  และ  $\text{NiO}$  อยู่ร่วมกับ  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  แสดงให้เห็นว่า  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  เกิดจากปฏิกิริยาดังสมการที่ 4.2 อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาจะเกิดอย่างสมบูรณ์ได้สารประกอบวัฏภาคเดียวของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส ซึ่งมีพีคตรงกับ Pattern ของ JCPDS No. 50 - 0243 ที่มีโครงสร้างแบบ Orthorhombic ซึ่งมี  $a = 5.415 \text{ \AA}$   $b = 5.467 \text{ \AA}$  และ  $c = 27.970 \text{ \AA}$  (แสดงในภาคผนวก ก.) ซึ่งจากการตรวจสอบค่า Lattice parameter ของสารสังเคราะห์ที่ได้โดยใช้โปรแกรม TOPAS ของ BRUKER พบว่ามีค่า  $a = 5.417 \text{ \AA}$   $b = 5.468 \text{ \AA}$  และ  $c = 27.973 \text{ \AA}$

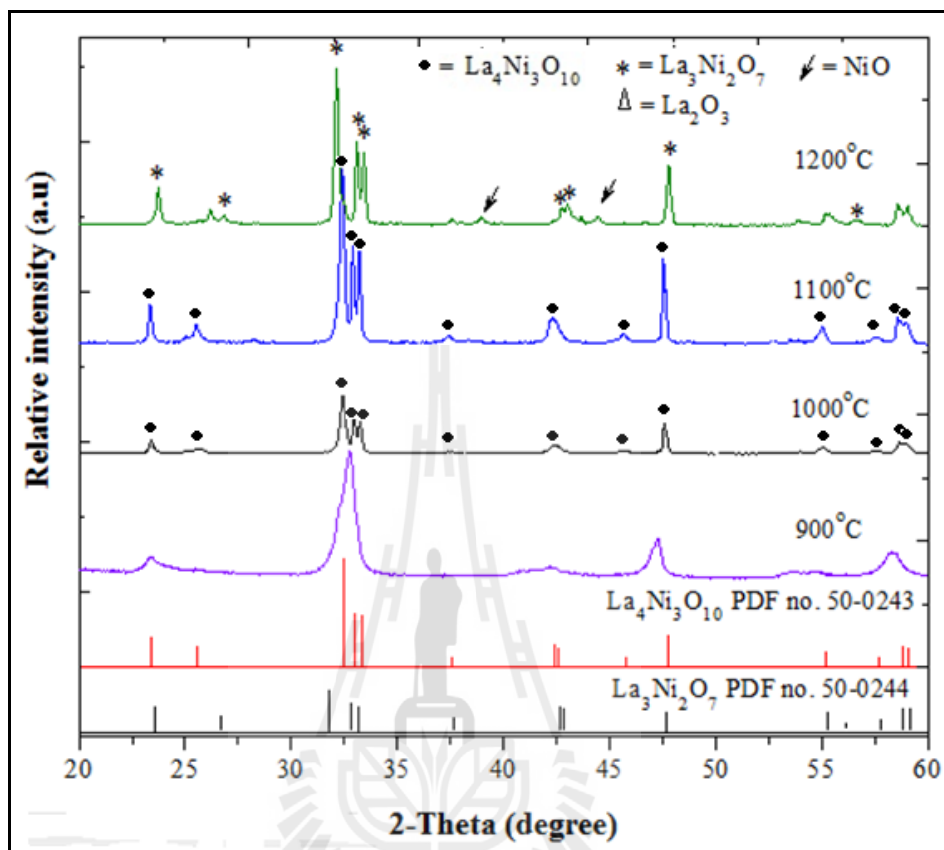


เมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น คือ 1200 องศาเซลเซียส ผลของ XRD แสดงสารประกอบของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  JCPDS No. 50 - 0244 (แสดงในภาคผนวก ก.) ปนอยู่กับวัฏภาคของ  $\text{NiO}$  แสดงให้เห็นว่า  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ไม่เสถียรที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เกิดการแตกตัวดังสมการที่ 4.3



จากผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาแคลไซน์ สารผสมที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction เพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบของ  $n = 3$  RP คือ 1100 องศาเซลเซียส วัฏภาคที่เกิดขึ้นของแต่ละอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์แสดงในตารางที่ 4.1 (หน้าที่ 62)

#### 4.2.2 สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel



รูปที่ 4.4 ผลเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

รูปที่ 4.4 แสดงผลการตรวจสอบวัฏภาคของสารผสม ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 - 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่า สารผสมหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ยังไม่แสดงวัฏภาคใดชัดเจน แต่เมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 - 1100 องศาเซลเซียส สารผสมจะทำปฏิกิริยากัน แล้วเกิดเป็นสารประกอบใหม่ขึ้นมา ซึ่งมีพีคตรงกับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  JCPDS No. 50 - 0243 ที่มีโครงสร้างแบบ Orthorhombic และเมื่อพิจารณาผลของ Lattice parameter ดังตารางที่ 4.2 พบว่า การแคลไซน์สารประกอบที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส ทำให้ได้สารประกอบ  $n = 3$  RP ที่มี Lattice parameter ใกล้เคียงกับสารประกอบมาตรฐาน และเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น คือ 1200 องศาเซลเซียส สารประกอบจะเกิดการแตกตัว โดยเกิดเป็นวัฏภาคของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  ปนอยู่กับ

วัฏภาคของ NiO ซึ่งแสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน และลูกศร ตามลำดับ ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาแคลไซน์สารผสมที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel คือ 1000 - 1100 องศาเซลเซียส แต่สำหรับงานวิจัยครั้งนี้ ได้เลือกทำการเผาแคลไซน์สารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เนื่องจากเป็นอุณหภูมิเผาที่ต่ำและหลีกเลี่ยงการแตกตัวของสารประกอบเมื่อต้องทำการเผาซ้ำอีกครั้ง ตอนเผาผืนึก

สรุปผลการวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีที่ต่างกัน 2 วิธี คือ Solid state reaction และ Citrate gel พบว่า การสังเคราะห์สารประกอบด้วยวิธี Citrate gel จะส่งผลให้สารประกอบเกิดวัฏภาคเดียวของ  $n = 3$  RP อย่างสมบูรณ์ และใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ต่ำกว่าประมาณ 100 องศาเซลเซียส ประกอบกับสามารถทำการเผาแคลไซน์สารประกอบในช่วงอุณหภูมิที่กว้างกว่า จึงสามารถหลีกเลี่ยงการแตกตัวของสารประกอบที่อาจเกิดขึ้นได้ในระหว่างการเผาแคลไซน์และเผาผืนึกชิ้นงานหลายครั้ง ดังนั้นงานวิจัยครั้งนี้จึงได้เลือกวิธีการสังเคราะห์สารแบบ Citrate gel ในการสังเคราะห์สารประกอบที่ต้องเจือด้วยสารอื่น ๆ เช่น Sr Co Fe และ Mn ต่อไป

#### 4.2.3 สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ เมื่อ $n = 2, 3$ และ $4$

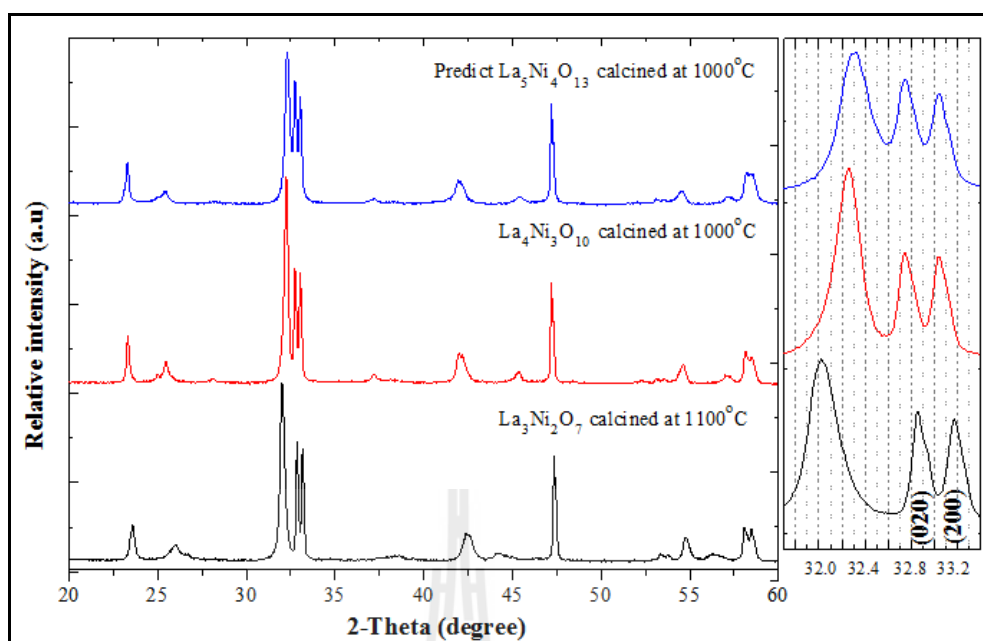
การเปรียบเทียบผลของเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  เมื่อ  $n = 2, 3$  และ  $4$  ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel โดยทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างกัน และเผาซ้ำที่อุณหภูมิต่างกัน ดังแสดงได้ในรูปที่ 4.5

สำหรับ  $n = 2$  RP (Singkha and Kuharuangrong., 2008) พบว่า สารตัวอย่างจะแสดงวัฏภาคเดียวของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  JCPDS No. 50 - 0244 ที่มีโครงสร้างแบบ Orthorhombic หลังจากทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 - 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

สำหรับ  $n = 3$  RP จากการเตรียมขึ้นเอง พบว่า สารตัวอย่างจะแสดงวัฏภาคเดียวของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  JCPDS No. 50 - 0243 ที่มีโครงสร้างแบบ Orthorhombic หลังจากทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 - 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

สำหรับ  $n = 4$  RP ได้ทำการทดลองสังเคราะห์สารนี้ขึ้น เนื่องจากมีงานวิจัยจำนวนมากกล่าวไว้ว่า สารประกอบที่มีจำนวนชั้นของ  $n$  มากขึ้น จะส่งผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น โดยทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 - 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งเป็นสภาวะการเผาแคลไซน์เดียวกันกับ  $n = 3$  RP ทั้งนี้เนื่องจากการสังเคราะห์สารประกอบ  $n = 4$  RP เพื่อให้ได้วัฏภาคเดียวเป็นไปได้ยาก ดังนั้นจึงยังไม่ปรากฏ JCPDS อ้างอิง ของสารนี้ แต่เมื่อพิจารณาฟิค 3 ฟิคที่เกิดขึ้นในช่วง  $2\theta = 31.8^\circ - 33.4^\circ$  จะเห็นได้ว่า ฟิคทั้ง 3 ฟิค เคลื่อนที่เข้าใกล้กันมากขึ้น เมื่อจำนวนชั้นของ  $n$  มากขึ้น ดังนั้นสารประกอบดังกล่าวจึงอาจเกิดวัฏภาคเดียวของ  $n = 4$  RP นั่นเอง



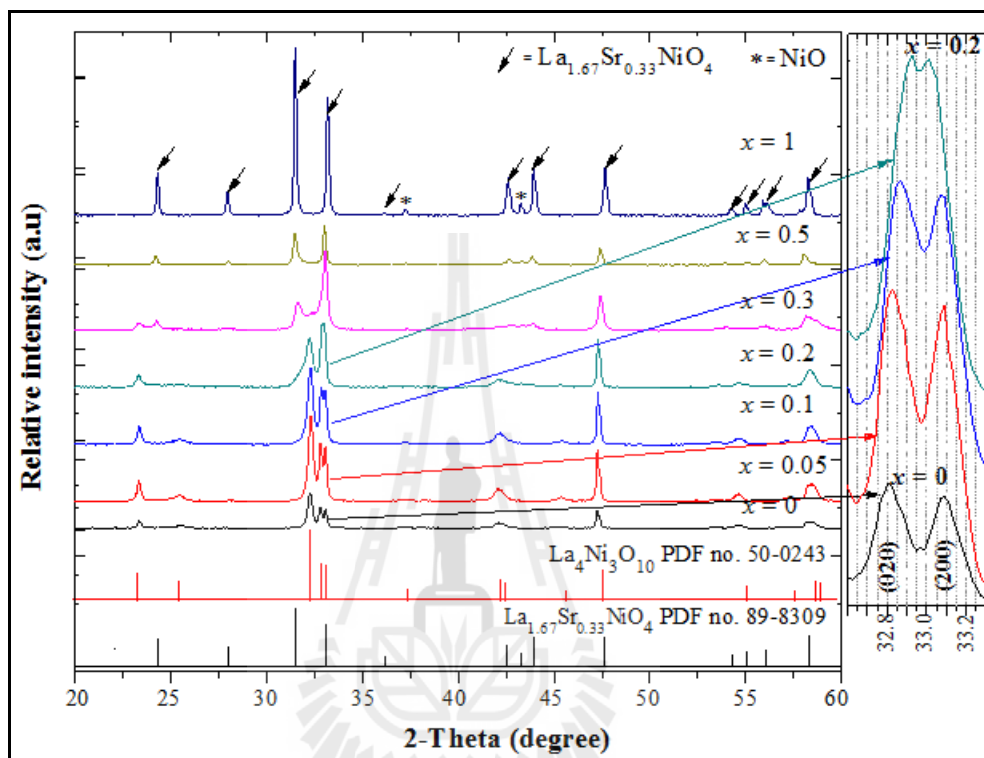


รูปที่ 4.5 ผลเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  เมื่อ  $n = 2, 3$  และ  $4$  หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

#### 4.2.4 สารประกอบ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ และ $1$

รูปที่ 4.6 ผลการตรวจสอบวัฏภาคของสารผสม ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่า การเติมสารเจือชนิด Sr ในปริมาณ  $x = 0.05, 0.1$  และ  $0.2$  ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึก (Phase transformation) โดยเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจาก Orthorhombic ไปเป็นโครงสร้างที่มีความสมมาตรมากขึ้น (More symmetry structure) ซึ่งสังเกตได้จากพิกของระนาบ (020) ที่  $2\theta = 32.8^\circ$  และพิกของระนาบ (200) ที่  $2\theta = 33.1^\circ$  โดยเมื่อพิจารณาวัฏภาคของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  จะเห็นพิกดังกล่าวแยกกันอย่างชัดเจน แต่เมื่อมีการเติมสารเจือชนิด Sr ในปริมาณที่มากขึ้น พิกทั้ง 2 จะขยับเข้าใกล้กันมากขึ้นในสารประกอบ  $x = 0.2$  สามารถพิจารณาได้ดังตารางที่ 4.2 ซึ่งแสดงค่าของ Lattice parameter ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้โปรแกรม TOPAS พบว่า การเติมสารเจือ Sr ในปริมาณที่มากขึ้น มีผลทำให้ Lattice parameter ของแกน a และ b มีค่าเข้าใกล้กันมากขึ้น หรือโครงสร้างเข้าใกล้ Tetragonal และเมื่อเติมสารเจือชนิด Sr ในปริมาณ  $x = 0.3, 0.5$  และ  $1$  สารตัวอย่างจะเกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาค และเกิดเป็นสารประกอบ  $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$  และ NiO (แสดงในภาคผนวก ก.) ซึ่งแสดงด้วยเครื่องหมายลูกศร และดอกจัน ตามลำดับ ถึงแม้ว่าจะเผาแคลไซน์โดยใช้เวลานานขึ้นหรือเผาที่อุณหภูมิต่ำกว่า หรือสูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส ก็ไม่สามารถ

ทำให้สารตัวอย่างที่เติมสารเจือ Sr ในปริมาณ  $x = 0.3$  0.5 และ 1 เกิดเป็นวัฏภาคเดี่ยวของ  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ได้ ดังนั้นจะเห็นได้ว่าการเติมสารเจือชนิด Sr ในปริมาณ  $x = 0.2$  คือปริมาณของ Sr ที่มากที่สุด ที่ยังคงเกิดสารละลายของแข็งได้วัฏภาคเดี่ยวของสารประกอบ  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$

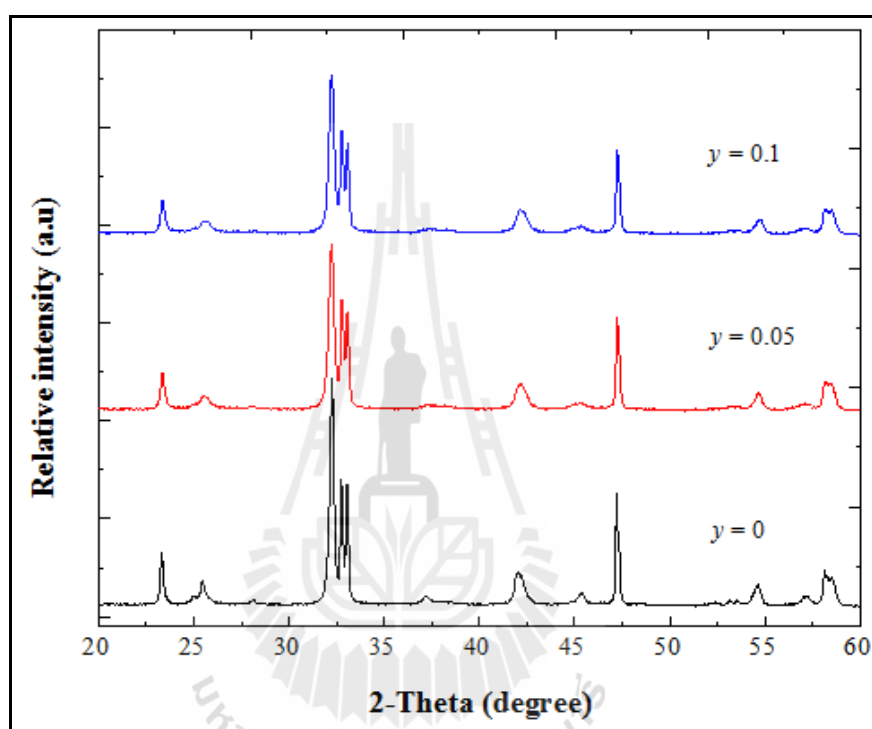


รูปที่ 4.6 ผลเอกซเรย์คิฟเฟรคชันของสารประกอบ  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $x = 0.05$  0.1 0.2 0.3 0.5 และ 1

#### 4.2.5 สารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ และ 0.1

เมื่อเติมสารเจือ Co เข้าไปในตำแหน่งของ Ni ด้วยปริมาณ  $y = 0.05$  และ 0.1 แล้วทำการสังเคราะห์สารด้วยวิธี Citrate gel จากนั้นทำการวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าสารประกอบที่เติมสารเจือ Co เมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส และเผาแห้ง 4 ชั่วโมง ซึ่งเป็นสภาวะเดียวกับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ได้วัฏภาคเดี่ยวมีลักษณะคล้ายกับ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ดังแสดงในรูปที่ 4.7 โดยที่การเติมสารเจือชนิด Co ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นจาก 0.05 เป็น 0.1 มีผลทำให้พีค (200) ที่  $2\theta = 33.06^\circ$  และพีค (008) ที่  $2\theta = 25.51^\circ$  เลื่อนไปเกิดที่  $2\theta$  ที่สูงขึ้น ส่งผลให้ Lattice parameter ของ a และ c มีค่าลดลง และการเติมสารเจือชนิด Co ในปริมาณที่มากขึ้น มีผลทำให้ Lattice parameter ลดลง ผลของค่า Lattice parameter สรุปอยู่ใน

ตารางที่ 4.2 ทั้งนี้ถึงแม้ว่าการเติมสารเจือ Co ในปริมาณ  $y = 0.1$  ทำให้สารประกอบที่ได้คงความเป็นวัฏภาคเดียวของ  $n = 3$  RP แต่เมื่อวัดค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานดังกล่าว พบว่า ชิ้นงานมีค่าการนำไฟฟ้าลดลงเมื่อเทียบกับ  $y = 0.05$  และค่าการนำไฟฟ้าของสารที่เจือด้วย Co ต่ำกว่าของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  จึงไม่ได้ทำการสังเคราะห์สาร  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่เจือด้วย Co ในปริมาณที่มากกว่านี้ (ผลของค่าการนำไฟฟ้าอยู่ในตารางที่ 4.4)

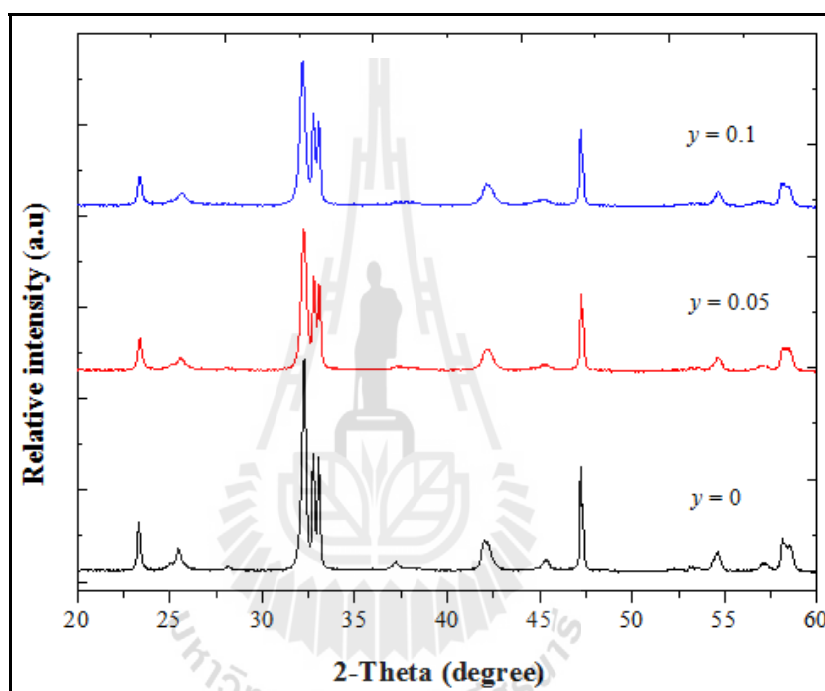


รูปที่ 4.7 ผลเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05$  และ  $0.1$

#### 4.2.6 สารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ และ $0.1$

รูปที่ 4.8 ผลเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อเติมสารเจือ Fe เข้าไปในตำแหน่งของ Ni ด้วยปริมาณ  $y = 0.05$  และ  $0.1$  แล้วทำการสังเคราะห์สารด้วยวิธี Citrate gel จากนั้นทำการวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าสารประกอบที่เติมสารเจือ Fe สามารถแสดงความเป็นวัฏภาคเดียวได้ เมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส และเผาแช่ 4 ชั่วโมง ซึ่งเป็นสภาวะเดียวกับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  การเติมสารเจือชนิด Fe ในปริมาณ  $y = 0.05$  มีผลทำให้ Lattice parameter ของแกน a และ b ลดลง โดยสังเกตได้จากพิกของระนาบ (020) ที่  $2\theta = 32.8^\circ$  และพิกของระนาบ (200) ที่  $2\theta = 33.1^\circ$  เลื่อนไปเกิด

ที่  $2\theta$  ที่สูงขึ้น แต่เนื่องจากอะตอมของ Fe มีขนาดใหญ่กว่า Ni การเติมสารเจือ Fe ในปริมาณ  $y = 0.1$  จึงส่งผลทำให้ Lattice parameter ของแกน a และ b จะเพิ่มขึ้นอีกครั้ง และจากหัวข้อนี้ พบว่า สารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อเติมสารเจือ Fe ในปริมาณ  $y = 0.1$  ยังสามารถคงความเป็นวัฏภาคเดี่ยวของ  $n = 3$  RP ได้ แต่จากการทดลองได้หยุดการสังเคราะห์สารเพียง  $y = 0.1$  ทั้งนี้ เพราะเมื่อทดสอบค่าการนำไฟฟ้าพบว่า การเติมสารเจือ Fe ในปริมาณที่มากขึ้น มีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง

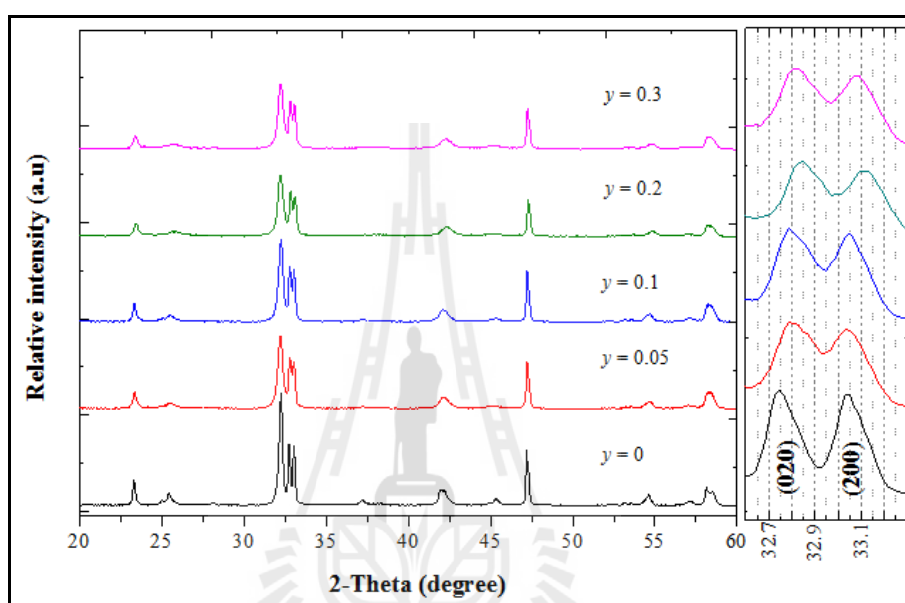


รูปที่ 4.8 ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05$  และ  $0.1$

#### 4.2.7 สารประกอบ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05 - 0.1$ และ $y = 0.05 - 0.3$

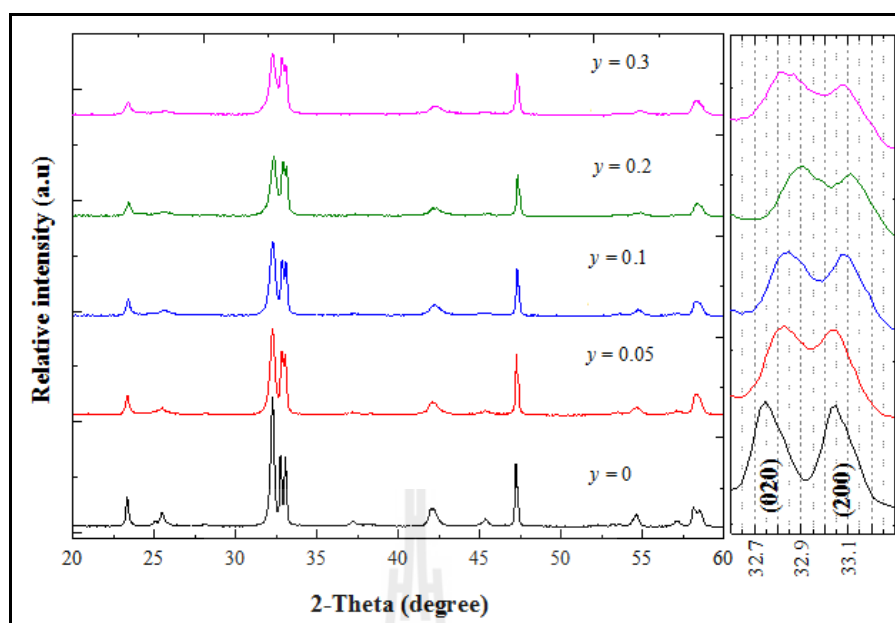
จากการตรวจสอบวัฏภาคของสารประกอบที่เติมสารเจือชนิด Sr ลงในตำแหน่งของ La และสารเจือชนิด Co ลงในตำแหน่งของ Ni พบว่า สามารถเติมสารเจือชนิด Sr ลงไปได้ในปริมาณมากที่สุด  $x = 0.1$  โดยไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของวัฏภาค ดังนั้นในหัวข้อนี้จึงเลือกเติมสารเจือชนิด Sr ในปริมาณ  $x = 0.05$  และ  $0.1$  และเลือกเติมสารเจือชนิด Co ในปริมาณ  $y = 0.05$   $0.1$   $0.2$  และ  $0.3$  จากรูปที่ 4.9 แสดงผลของวัฏภาคของ  $x = 0.05$  หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สารประกอบทั้งหมดจะแสดงวัฏภาคเดี่ยวเหมือนกับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  และการเติมสารเจือ Co ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นจาก

$y = 0.05$  ไปจนถึง  $y = 0.2$  ทำให้พีคของระนาบ (020) ที่  $2\theta = 32.8^\circ$  และพีคของระนาบ (200) ที่  $2\theta = 33.1^\circ$  ไปอยู่ที่  $2\theta$  ที่สูงขึ้น ส่งผลให้ Lattice parameter ของแกน a และ b ลดลง แต่เมื่อเติมสารเจือ Co ในปริมาณ  $y = 0.3$  จะทำให้ Lattice parameter ของแกน a และ b เพิ่มขึ้นเล็กน้อย แสดงว่าอาจเริ่มมีการเปลี่ยนวิถึจาก  $n = 3$  RP ไปเป็นวิถึภาคอื่น และเนื่องจากปริมาณ Co ที่เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง จึงไม่ได้ทำการทดลองปริมาณ Co ที่มากกว่า  $y = 0.3$



รูปที่ 4.9 ผลเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05$  0.1 0.2 และ 0.3

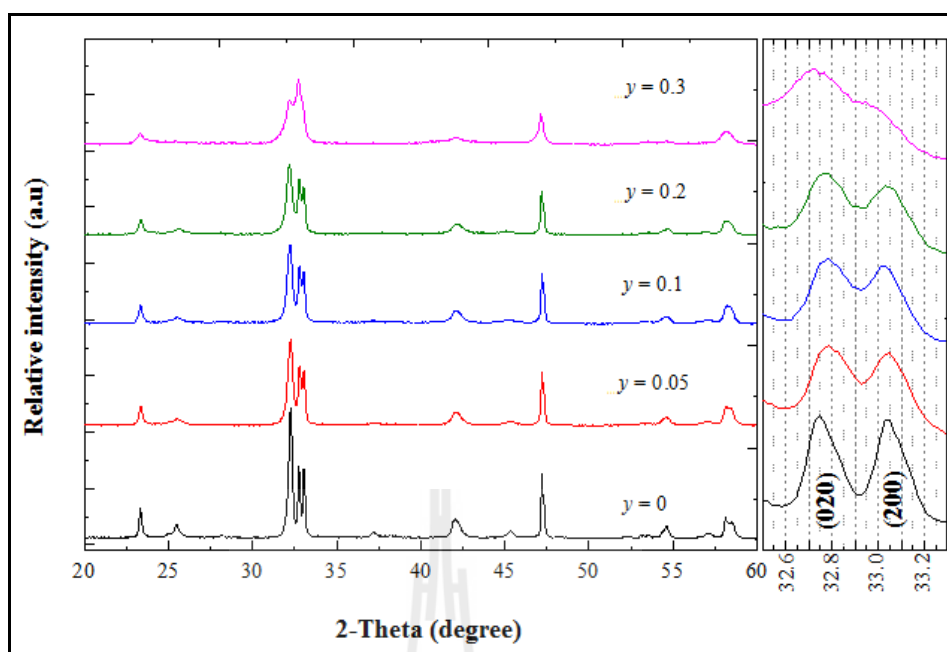
รูปที่ 4.10 ผลเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ  $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05 - 0.3$  พบว่า สารประกอบทั้งหมดจะแสดงวิถึภาคเดียวกับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  และการเติมสารเจือ Co ในปริมาณ  $y = 0.05 - 0.2$  จะมีทำให้ Lattice parameter ของแกน a และ b มีค่าลดลง พิจารณาได้จากพีค (020) ที่  $2\theta = 32.8^\circ$  และพีคของระนาบ (200) ที่  $2\theta = 33.1^\circ$  เลื่อนไปเกิดที่  $2\theta$  ที่สูงขึ้น นอกจากนี้การเติมสารเจือ Co ในปริมาณ  $y = 0.3$  ยังทำให้ Lattice parameter ของแกน a และ b มีค่าเพิ่มขึ้นอีกครั้ง แต่ทั้งนี้อาจเกิดจากการการเปลี่ยนวิถึจาก  $n = 3$  RP ไปเป็นวิถึภาคอื่น เพราะ Intensity ของพีคที่  $2\theta = 32.3^\circ$  มีความสูงที่ลดลงเรื่อยๆ และเนื่องจากปริมาณ Co ที่เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง จึงไม่ได้ทำการทดลองปริมาณ Co ที่มากกว่า  $y = 0.3$



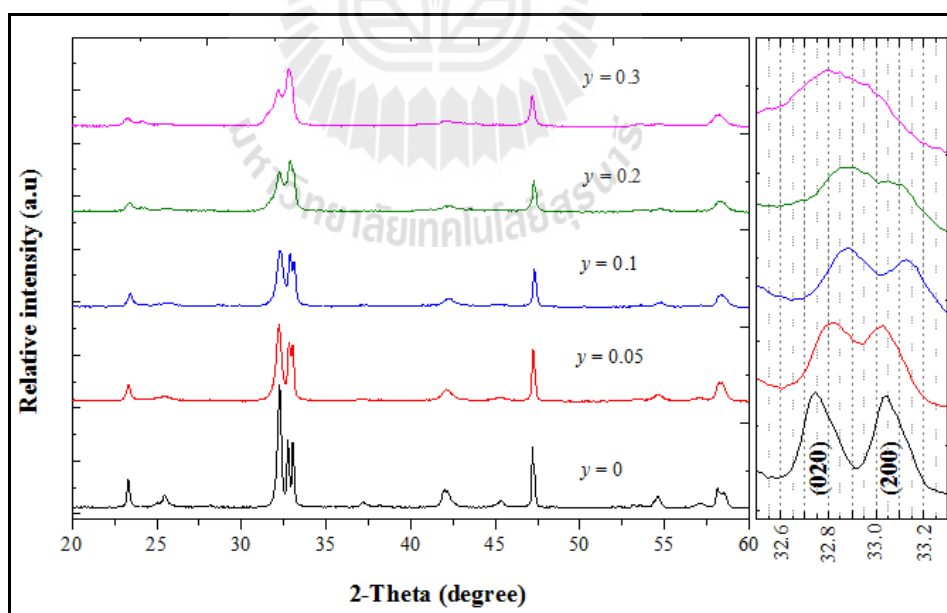
รูปที่ 4.10 ผลเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ  $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05$  0.1 0.2 และ 0.3

#### 4.2.8 สารประกอบ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05 - 0.1$ และ $y = 0.05 - 0.3$

จากการตรวจสอบวิฤภาคของสารประกอบโดยเลือกเติมสารเจือชนิด Sr ในปริมาณ  $x = 0.05$  และเลือกเติมสารเจือชนิด Fe ในปริมาณ  $y = 0.05$  0.1 0.2 และ 0.3 จากนั้นทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่า สามารถเติมสารเจือชนิด Fe ลงไปได้ในปริมาณมากที่สุด  $y = 0.05 - 0.2$  โดยไม่ทำให้สารประกอบเกิดการเปลี่ยนแปลงของวิฤภาค โดยจะยังคงแสดงวิฤภาคเดี่ยวเหมือนกับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ดังแสดงในรูปที่ 4.11 นอกจากนี้ การเติมสารเจือ Fe ในปริมาณที่มากขึ้นยังมีผลทำให้ Lattice parameter ของแกน a และ b ที่มีค่ามากขึ้นเล็กน้อยด้วย ทั้งนี้เนื่องมาจากอะตอมของ Fe มีขนาดใหญ่กว่า Ni แต่เมื่อพิจารณา Lattice parameter ของแกน c พบว่า มีค่าลดลงอย่างมาก ทั้งนี้เป็นผลมาจากขนาดอะตอมของสารเจือ Sr ที่เล็กกว่า La จึงส่งผลทำให้ Lattice parameter ของแกน c ลดลงนั่นเอง แต่อย่างไรก็ตามการเติมสารเจือ Fe ในปริมาณ  $y = 0.3$  มีผลทำให้สารประกอบเกิดการเปลี่ยนแปลงวิฤภาคจาก  $n = 3$  RP ไปเป็นวิฤภาคของ  $\text{LaNiO}_3$  และ  $\text{NiO}$  และเนื่องจากการเพิ่มปริมาณ Fe ส่งผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง จึงไม่ได้ทำการทดลองปริมาณ Fe ที่มากกว่า  $y = 0.3$



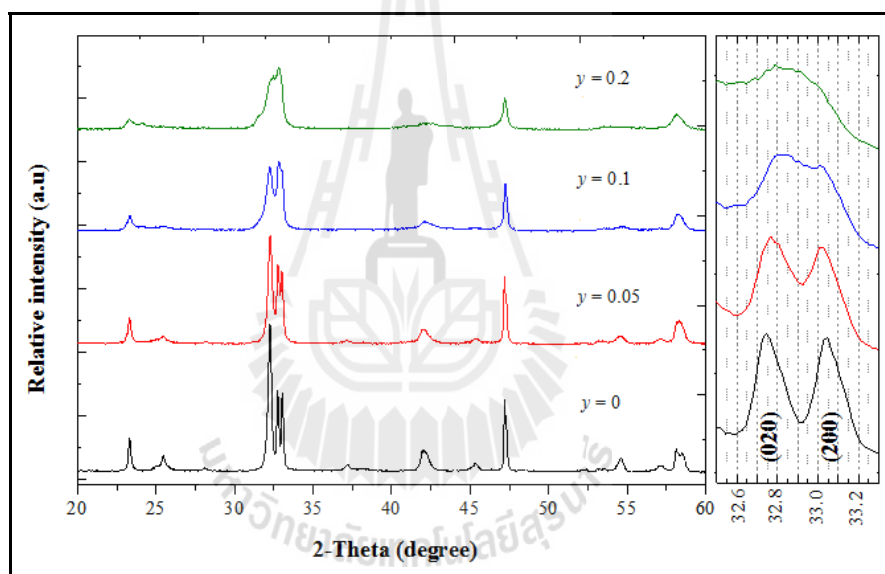
รูปที่ 4.11 ผลเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$   
เมื่อ  $y = 0.05$  0.1 และ 0.3



รูปที่ 4.12 ผลเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ  $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$   
เมื่อ  $y = 0.05$  0.1 0.2 และ 0.3

ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ  $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05$  0.1 0.2 และ 0.3 ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แสดงได้ดังรูปที่ 4.12 การเติมสารเจือชนิด Fe ในปริมาณ  $y = 0.05 - 0.1$  ยังคงแสดงวัฏภาคเดี่ยวเหมือนกับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  แต่เนื่องจากในหัวข้อนี้ได้ทำการเติมสารเจือชนิด Sr ในปริมาณ  $x = 0.1$  และอะตอมของ Sr มีขนาดเล็กกว่า La ดังนั้นจึงส่งผลทำให้ Lattice parameter ของแกน a และ b ลดลงนั่นเอง ส่วนสารประกอบที่มีการเติมสารเจือ Fe ในปริมาณ  $y = 0.2$  และ 0.3 จะเกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคจาก  $n = 3$  RP ไปเป็นวัฏภาคของ  $\text{LaNiO}_3$  และ  $\text{NiO}$  นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณ Fe มีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง จึงไม่ได้ทำการทดลองปริมาณ Fe ที่มากกว่า  $y = 0.3$

#### 4.2.9 สารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ 0.1 และ 0.2



รูปที่ 4.13 ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05$  0.1 และ 0.2

รูปที่ 4.13 แสดงผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบที่เติมสารเจือชนิด Sr ลงในตำแหน่งของ La และสารเจือชนิด Mn ลงในตำแหน่งของ Ni โดยในหัวข้อนี้เลือกเติมสารเจือชนิด Sr ในปริมาณ  $x = 0.05$  และเลือกเติมสารเจือชนิด Mn ในปริมาณ  $y = 0.05$  0.1 และ 0.2 แล้วทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่า สามารถเติมสารเจือทั้งสองชนิด ลงไปได้ในปริมาณมากที่สุด  $x = 0.05$  และ  $y = 0.05$  โดยไม่ทำให้สารประกอบเกิดการเปลี่ยนแปลงของวัฏภาค ซึ่งแสดงวัฏภาคเดี่ยวเหมือนกับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  และเมื่อ



พิจารณาค่าของ Lattice parameter ของแกน a b และ c พบว่า การเติมสารเจือ Mn ในปริมาณ  $y = 0.05$  ไม่ส่งผลต่อค่าของ Lattice parameter ของแกน a b และ c ที่คำนวณได้จาก โปรแกรม TOPAS แสดงได้ดังตารางที่ 4.2 ส่วนสารประกอบที่มีการเติมสารเจือ Mn ในปริมาณ  $y = 0.1$  และ  $0.2$  จะเกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคไปเป็นสารประกอบชนิด  $\text{LaNiO}_3$  และ  $\text{NiO}$  ซึ่งส่งผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง จึงไม่ได้ทำการทดลอง Mn ที่ปริมาณมากกว่า  $y = 0.3$

จากการวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบหลังผ่านการแคลไซน์ พบว่าปริมาณและชนิดของสารเจือมีผลต่อวัฏภาคที่ต่างกัน โดยสรุปได้ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ปริมาณและชนิดของสารเจือมีผลต่อวัฏภาคของสารประกอบทั้งหมด

สารประกอบ	ปริมาณ	อุณหภูมิ ในการแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	วัฏภาค	วัฏภาคอื่น ๆ ที่ป็นมา
$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7\text{-CG}$		1100	single phase	-
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}\text{-SSR}$		1000	-	n=1 RP $\text{La}_2\text{O}_3$ และ $\text{NiO}$
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}\text{-SSR}$		1100	single phase	-
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}\text{-SSR}$ และ CG		1200	-	n=2 RP $\text{La}_2\text{O}_3$ และ $\text{NiO}$
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}\text{-CG}$		1000 - 1100	single phase	-
$\text{La}_5\text{Ni}_4\text{O}_{13}\text{-CG}$		1000	-	-
$\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$	x = 0.05	1000	single phase	-
	x = 0.1	1000	single phase	-
	x = 0.2	1000	single phase	-
	x = 0.3	1000	second phase	n=1 RP และ $\text{NiO}$
	x = 0.5	1000	second phase	n=1 RP และ $\text{NiO}$
	x = 1	1000	second phase	n=1 RP และ $\text{NiO}$
$\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$	y = 0.05	1000	single phase	-
	y = 0.1	1000	single phase	-
$\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$	y = 0.05	1000	single phase	-
	y = 0.1	1000	single phase	-

ตารางที่ 4.1 ปริมาณและชนิดของสารเจือมีผลต่อวัฏภาคของสารประกอบทั้งหมด (ต่อ)

สารประกอบ	ปริมาณ	อุณหภูมิ ในการแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	วัฏภาค	วัฏภาคอื่น ๆ ที่ป็นมา
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$	y = 0.05	1000	single phase	-
	y = 0.1	1000	single phase	-
	y = 0.2	1000	single phase	-
	y = 0.3	1000	single phase	-
$\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$	y = 0.05	1000	single phase	-
	y = 0.1	1000	single phase	-
	y = 0.2	1000	single phase	-
	y = 0.3	1000	single phase	-
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$	x = 0.05	1000	single phase	-
	x = 0.1	1000	single phase	-
	x = 0.2	1000	single phase	-
	x = 0.3	1000	-	$\text{LaNiO}_3$ และ $\text{NiO}$
$\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$	x = 0.05	1000	single phase	-
	x = 0.1	1000	single phase	-
	x = 0.2	1000	-	$\text{LaNiO}_3$ และ $\text{NiO}$
	x = 0.3	1000	-	$\text{LaNiO}_3$ และ $\text{NiO}$
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10\pm\delta}$	x = 0.05	1000	single phase	-
	x = 0.1	1000	-	$\text{LaNiO}_3$ และ $\text{NiO}$
	x = 0.2	1000	-	$\text{LaNiO}_3$ และ $\text{NiO}$

ตารางที่ 4.2 ค่า Lattice parameter ของแกน a b และ c ของสารประกอบที่เตรียมด้วยวิธี Citrate gel และเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1000 และ 1100 องศาเซลเซียส

สารประกอบ	ปริมาณ	Lattice parameter (Å)		
		a	b	c
La <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>10</sub> JCPDS no. 50-0243	-	5.415	5.467	27.970
La <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10</sub> -SSR**	-	5.415	5.467	27.970
La <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10</sub> -CG*	-	5.415	5.463	27.921
La <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10</sub> -CG**	-	5.418	5.466	27.964
La <sub>5</sub> Ni <sub>4</sub> O <sub>10</sub> -CG*	-	5.416	5.465	27.905
La <sub>4-x</sub> Sr <sub>x</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10±δ</sub> -CG*	x = 0.05	5.411	5.453	27.920
	x = 0.1	5.411	5.447	27.921
	x = 0.2	5.420	5.436	27.949
La <sub>4</sub> Ni <sub>3-y</sub> Co <sub>y</sub> O <sub>10±δ</sub> -CG*	y = 0.05	5.413	5.462	27.864
	y = 0.1	5.410	5.462	27.862
La <sub>4</sub> Ni <sub>3-y</sub> Fe <sub>y</sub> O <sub>10±δ</sub> -CG*	y = 0.05	5.413	5.459	27.884
	y = 0.1	5.416	5.462	27.840

หมายเหตุ CG คือ Citrate gel method

SSR คือ Solid state reaction

\* คือ สารประกอบที่เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

\*\* คือ สารประกอบที่เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.2 ค่า Lattice parameter ของแกน a b และ c ของสารประกอบที่เตรียมด้วยวิธี Citrate gel และเผาเคลงไนท์ที่อุณหภูมิ 1000 และ 1100 องศาเซลเซียส (ต่อ)

สารประกอบ	ปริมาณ	Lattice parameter (Å)		
		a	b	c
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}\text{-CG}^*$	y = 0.05	5.418	5.456	27.921
	y = 0.1	5.418	5.453	27.921
	y = 0.2	5.405	5.450	27.728
	y = 0.3	5.411	5.453	27.771
$\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}\text{-CG}^*$	y = 0.05	5.418	5.453	27.921
	y = 0.1	5.411	5.450	27.899
	y = 0.2	5.408	5.440	27.835
	y = 0.3	5.411	5.447	27.750
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}\text{-CG}^*$	y = 0.05	5.416	5.459	28.051
	y = 0.1	5.420	5.459	27.921
	y = 0.2	5.420	5.462	27.856

หมายเหตุ CG คือ Citrate gel method

SSR คือ Solid state reaction

\* คือ สารประกอบที่เผาเคลงไนท์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

\*\* คือ สารประกอบที่เผาเคลงไนท์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.2 ค่า Lattice parameter ของแกน a b และ c ของสารประกอบที่เตรียมด้วยวิธี Citrate gel และเผาเคลงไชน์ที่อุณหภูมิ 1000 และ 1100 องศาเซลเซียส (ต่อ)

สารประกอบ	ปริมาณ	Lattice parameter (Å)		
		a	b	c
$\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}\text{-CG}^*$	y = 0.05	5.421	5.453	28.029
	y = 0.1	5.405	5.443	27.771
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10\pm\delta}\text{-CG}^*$	y = 0.05	5.421	5.463	27.921

หมายเหตุ CG คือ Citrate gel method

SSR คือ Solid state reaction

\* คือ สารประกอบที่เผาเคลงไชน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

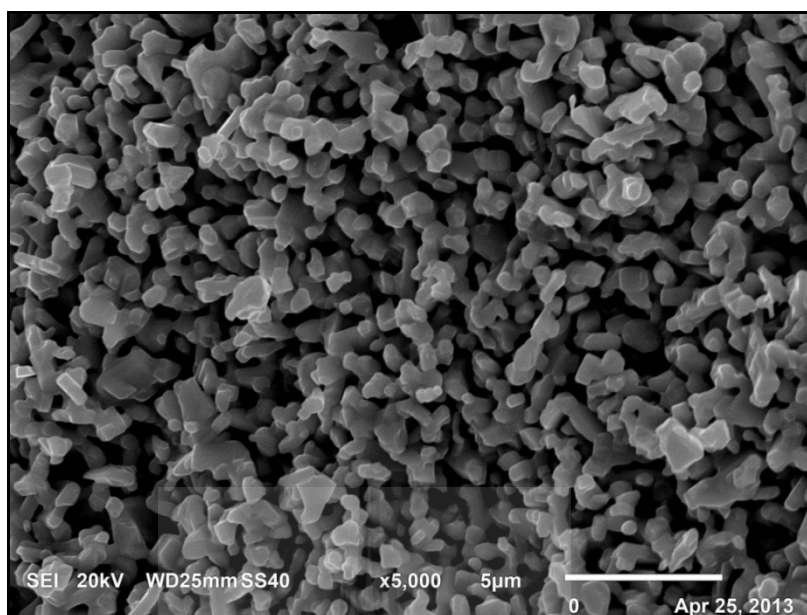
\*\* คือ สารประกอบที่เผาเคลงไชน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

### 4.3 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานหลังผ่านการเผาผนึก

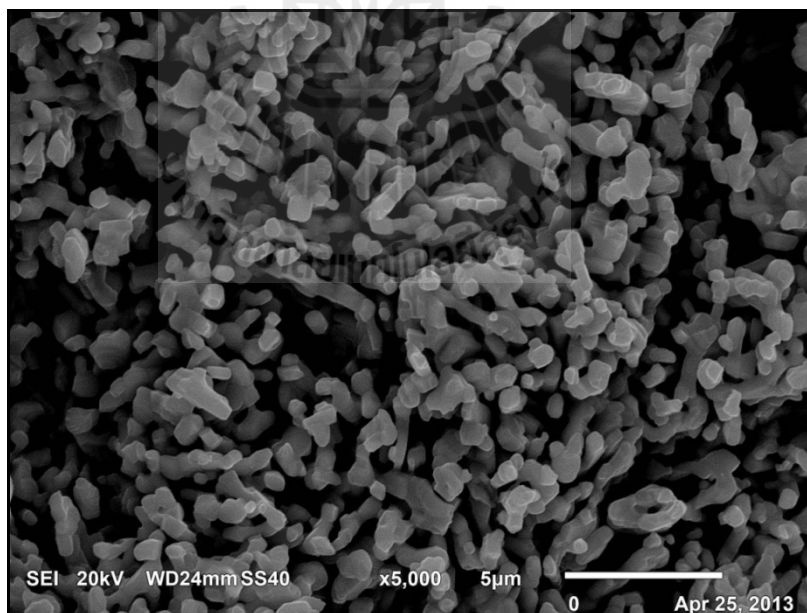
#### 4.3.1 สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$

การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยใช้กำลังขยาย 5000 เท่า แสดงได้ดังรูปที่ 4.14 - 4.16 สำหรับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง อนุภาคของวัสดุจะไม่เกาะกันเป็นกลุ่ม ทั้งนี้เนื่องจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ จะได้ผงอนุภาคขนาดใหญ่ จึงยากที่จะทำให้เกิดการเชื่อมต่อระหว่างเกรน หรืออาจต้องใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม สารประกอบที่สังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ จะเกิดการแตกตัวเป็นวัฏภาคอื่นที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ซึ่งจะส่งผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง ส่วนสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel จะเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000 และ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เนื่องจากสารประกอบที่สังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ จะยังคงแสดงวัฏภาคเดี่ยวที่อุณหภูมิดังกล่าว การเผาผนึกที่ 1100 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.16) ให้ความพรุนตัวที่ต่ำกว่า 1000 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.15) ถึงแม้การสังเคราะห์สารด้วยวิธี Citrate gel จะได้ผงอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าวิธีดั้งเดิมแบบ Solid state reaction เมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างจุลภาคของวัสดุหลังการเผาผนึก จะไม่เห็นความแตกต่างของขนาดเกรนอย่างชัดเจน ดังนั้นจึงได้ใช้เทคนิควิเคราะห์ภาพด้วยวิธี Image analyzer เข้ามาช่วยในการวิเคราะห์ขนาดเฉลี่ยของเกรน ซึ่งสรุปได้ดังตารางที่ 4.3 อย่างไรก็ตามขนาดของเกรนที่ได้จากการวิเคราะห์มีความแตกต่างกันน้อย จึงทำการตรวจสอบโดยเครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscope (รุ่น Zeiss AURIGA FE-SEM /FIB/EDX) โดยใช้กำลังขยาย 25000 เท่า เพื่อดูรายละเอียดของเกรน

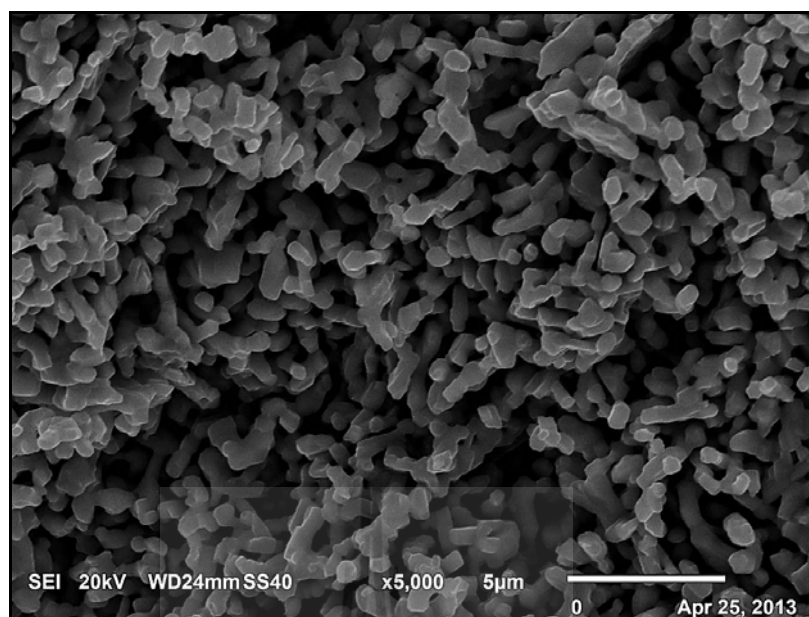
รูปที่ 4.17 – 4.18 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุโดยเทคนิค Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) ที่กำลังขยาย 25000 เท่า เมื่อพิจารณารูปที่ 4.17 ซึ่งเป็นภาพของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction พบความผิดปกติที่ผิวของเกรน โดยจะมีลักษณะคล้ายรอยแตกที่ผิวของเกรน และรอยแตกจะกระจายทั่วทั้งชิ้นงาน ความผิดปกติดังกล่าว จะส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน กล่าวคือจะทำให้ชิ้นงานที่สังเคราะห์โดยวิธีนี้มีค่าการนำไฟฟ้าลดลงนั่นเอง ซึ่งเมื่อพิจารณาผิวเกรนของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel และวิเคราะห์โดยวิธีเดียวกัน จะไม่พบรอยแตก หรือความผิดปกติใดๆ ที่จะส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้า ดังนั้นจึงทำให้สารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction ถึงแม้ว่าสารประกอบทั้ง 2 วิธี จะมีความเป็นวัฏภาคเดี่ยวเหมือนกันก็ตาม และเมื่อวิเคราะห์ภาพที่กำลังขยายสูงขึ้น จะทำให้สามารถยืนยันถึงอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อขนาดเกรนได้อย่างชัดเจน นั่นคือ อุณหภูมิการเผาผนึกที่สูงขึ้น จะมีผลทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นนั่นเอง



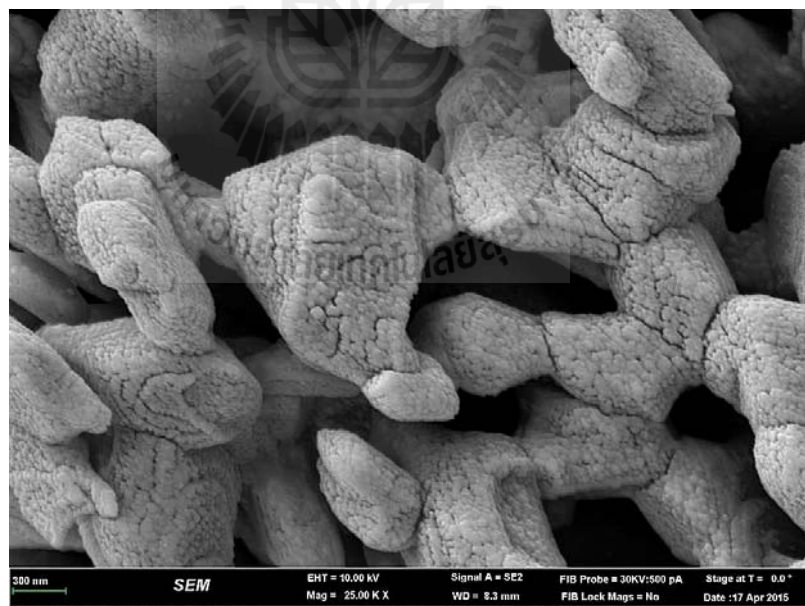
รูปที่ 4.14 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction และเผาที่ 1100 องศาเซลเซียส (5000 เท่า)



รูปที่ 4.15 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel และเผาที่ 1000 องศาเซลเซียส (5000 เท่า)

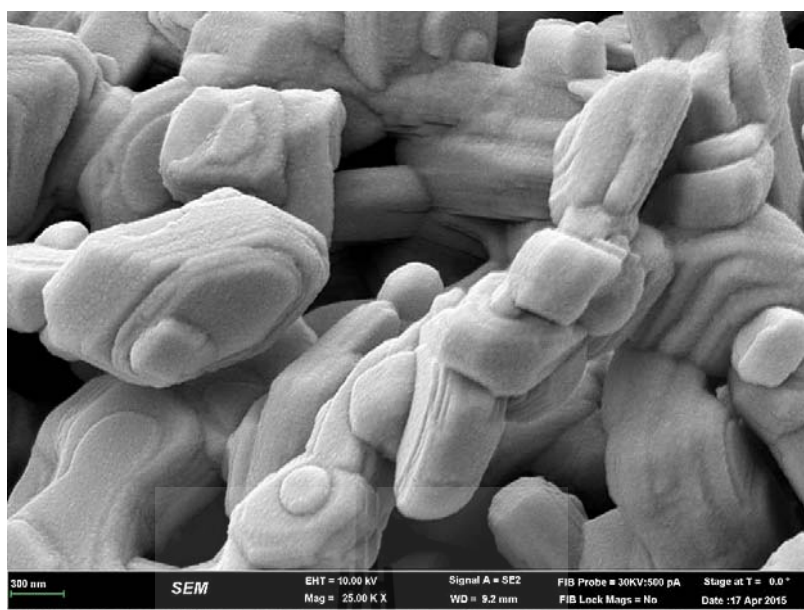


รูปที่ 4.16 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel และเผาที่ 1100 องศาเซลเซียส (5000 เท่า)



รูปที่ 4.17 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction และเผาที่ 1100 องศาเซลเซียส (25000 เท่า)

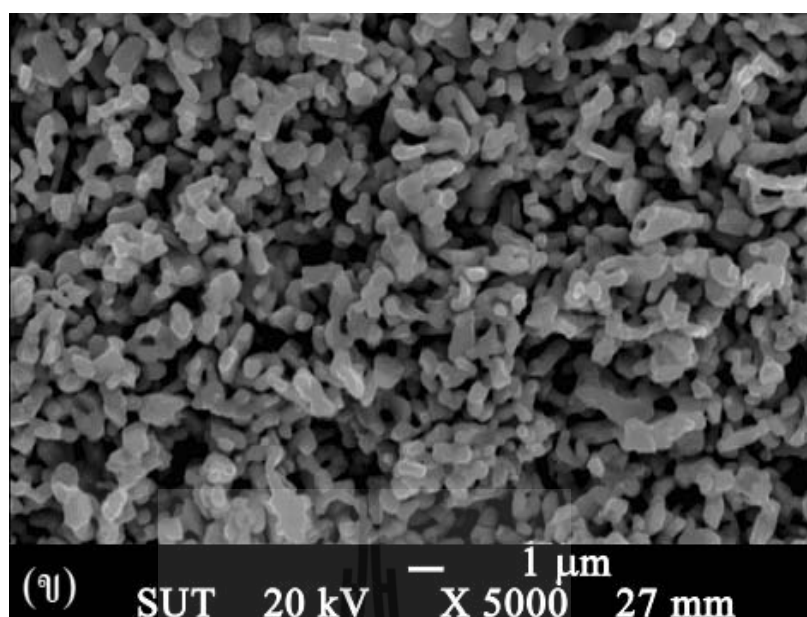




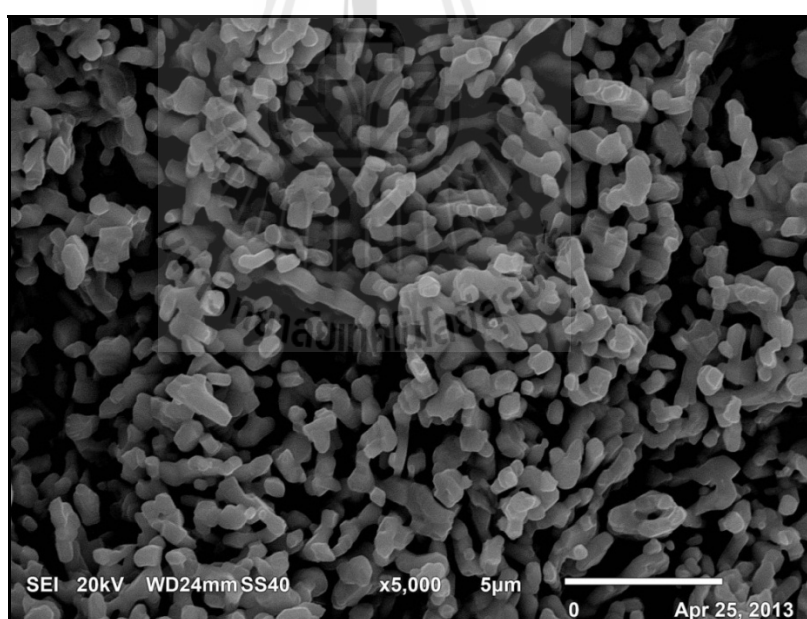
รูปที่ 4.18 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel และเผาพูนที่ 1100 องศาเซลเซียส (25000 เท่า)

#### 4.3.2 สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ เมื่อ $n = 2, 3$ และ $4$

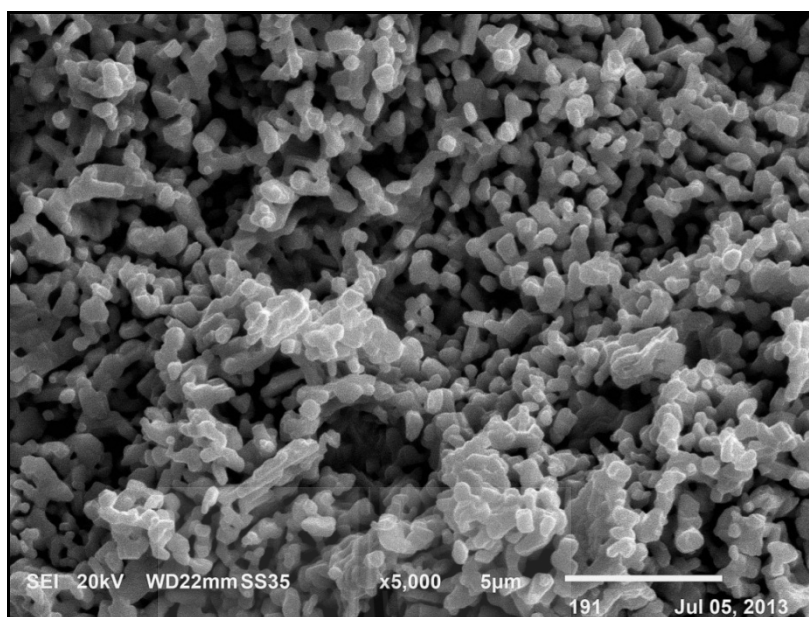
การเปรียบเทียบโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  เมื่อ  $n = 2, 3$  และ  $4$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมี Citrate gel แสดงได้ดังรูปที่ 4.19 - 4.22 พบว่า สารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  เมื่อ  $n = 2$  ที่เผาพูนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส มีความหนาแน่นสูงกว่าสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  เมื่อ  $n = 3$  และ  $4$  เผาพูนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส และเมื่อเปรียบเทียบรูปโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  เมื่อ  $n = 3$  และ  $4$  และทำการวิเคราะห์ขนาดเกรนด้วยเทคนิค Image analyzer พบว่า สารประกอบ  $n = 4$  RP จะมีเกรนเฉลี่ยเท่ากับ 0.71 ไมครอน ซึ่งเล็กกว่า  $n = 3$  RP จึงทำให้สารประกอบชนิดนี้มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้นนั่นเอง อย่างไรก็ตามถึงแม้จะเผาพูนชิ้นงาน  $n = 4$  RP ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เพื่อปรับปรุงความหนาแน่นให้ดีขึ้น ก็ไม่ทำให้ชิ้นงานมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้น ทั้งนี้เป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงวิฤภาคของสารประกอบเป็น  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  และ  $\text{NiO}$



รูปที่ 4.19 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  ( $n=2$ ) และเผาพูนิกที่ 1100 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.20 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ( $n=3$ ) และเผาพูนิกที่ 1000 องศาเซลเซียส



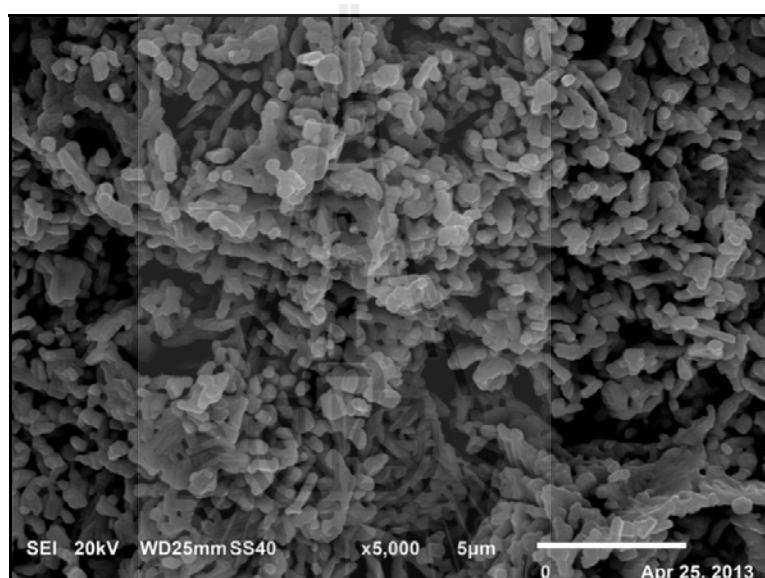
รูปที่ 4.21 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{La}_5\text{Ni}_4\text{O}_{13}$  ( $n = 4$ ) และเฟาผนังที่ 1000 องศาเซลเซียส



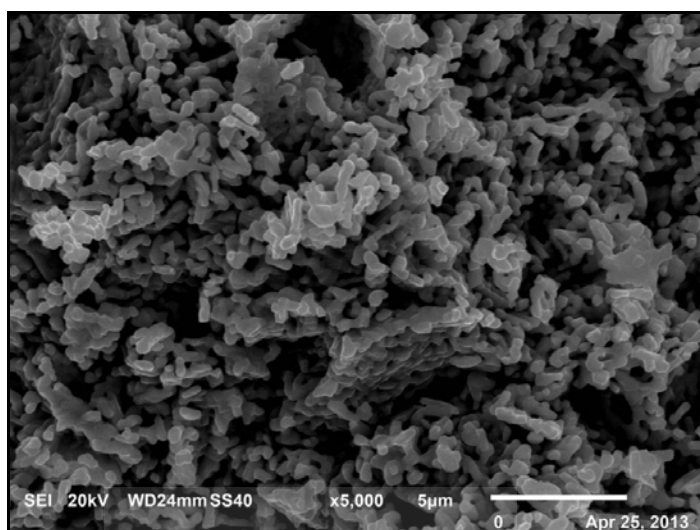
รูปที่ 4.22 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{La}_5\text{Ni}_4\text{O}_{13}$  ( $n = 4$ ) และเฟาผนังที่ 1100 องศาเซลเซียส

#### 4.3.3 สารประกอบ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05, 0.1$ และ $0.3$

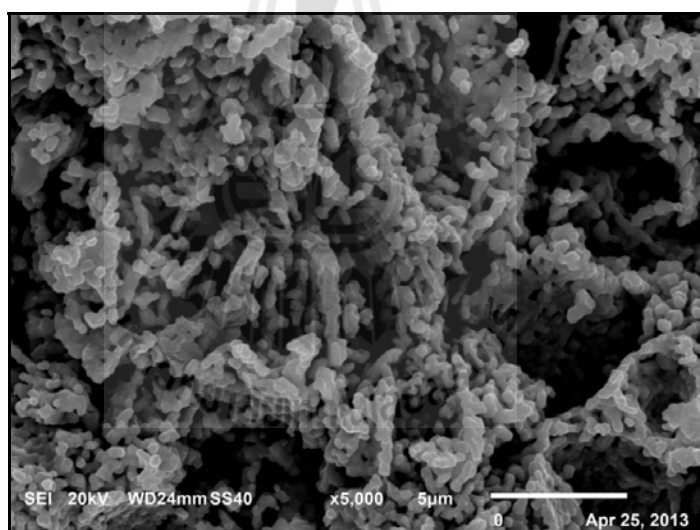
รูปที่ 4.23 – 4.25 ภาพโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบที่เจือด้วย Sr ในปริมาณ  $x = 0.05, 0.1$  และ  $0.3$  แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่า ชี้นงานทั้งหมดจะมีความพรุนตัวสูงประมาณ 50 – 59 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเป็นลักษณะที่ดีเหมาะกับการใช้เป็นวัสดุแคโทด สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง และการเติมสารเจือชนิด Sr เข้าไปในปริมาณที่มากขึ้นมีผลทำให้ชี้นงานมีเกรนขนาดใหญ่ขึ้น และเกิดการเกาะกลุ่มของอนุภาค โดยอนุภาคจะเกาะกันมีลักษณะคล้ายแผ่นเรียงกันอยู่ ซึ่งชี้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  จะมีเกรนเล็กที่สุด เท่ากับ 0.65 ไมครอน



รูปที่ 4.23 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$



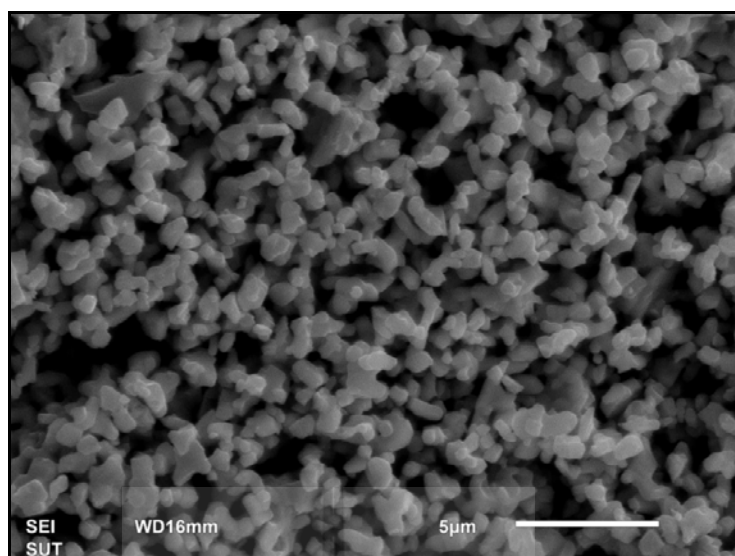
รูปที่ 4.24 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$



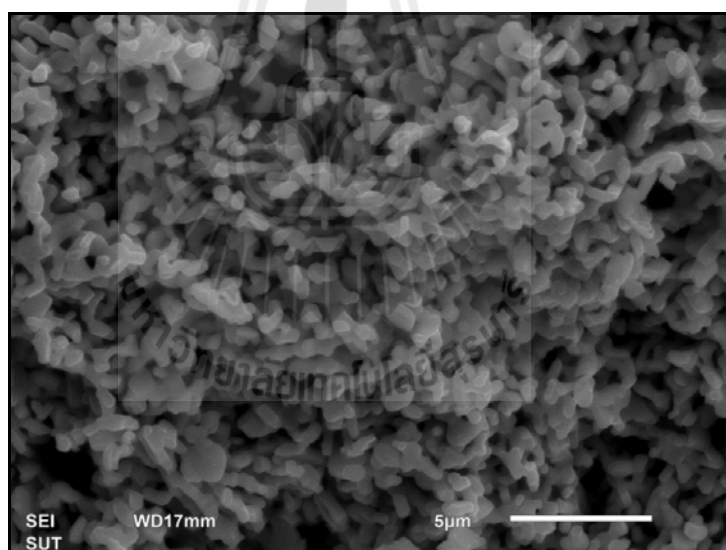
รูปที่ 4.25 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.70}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$

#### 4.3.4 สารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ และ $0.1$

โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่เติมสารเจือ Co ในปริมาณ  $y = 0.05$  และ  $0.1$  ที่เผาผลึกที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.26 - 4.27 พบว่า ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงาน  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  มีค่าในช่วง 0.89 - 0.92 ไมครอน แสดงให้เห็นว่า การเติมสารเจือชนิด Co เข้าไป จะส่งผลทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเทียบกับสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่เผาผลึกที่อุณหภูมิเดียวกัน



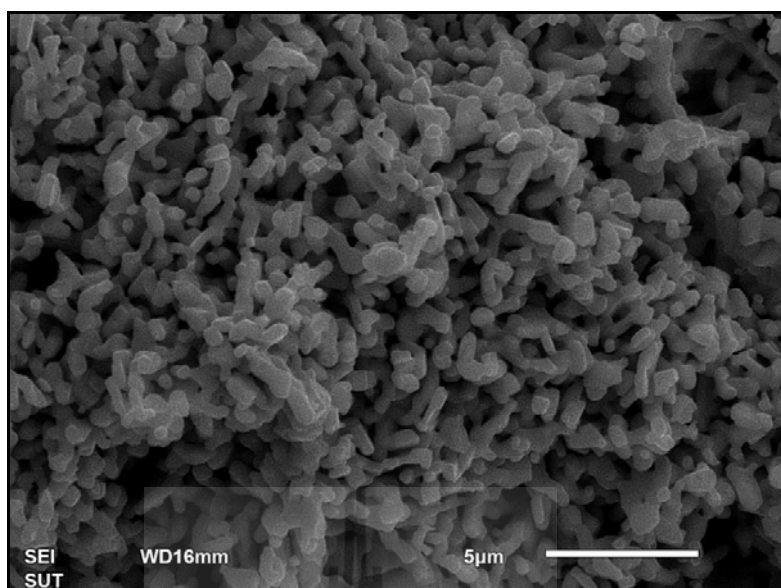
รูปที่ 4.26 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$



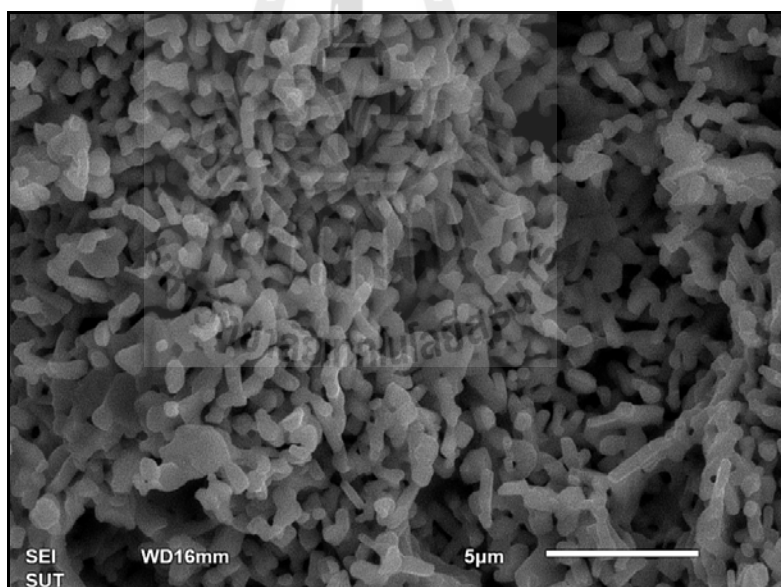
รูปที่ 4.27 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{2.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{10\pm\delta}$

#### 4.3.5 สารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ และ $0.1$

รูปที่ 4.28 – 4.29 สารเจือชนิด Fe เมื่อ  $y = 0.05$  และ  $0.1$  ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่า ชิ้นงานที่เติมสารเจือชนิด Fe เมื่อ  $y = 0.05$  และ  $0.1$  มีขนาดเกรนเฉลี่ยเท่ากับ 0.93 – 0.97 ไมครอน การเติมสารเจือชนิด Fe จะได้เกรนที่มีขนาดใกล้เคียงกับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.28 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{2.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$

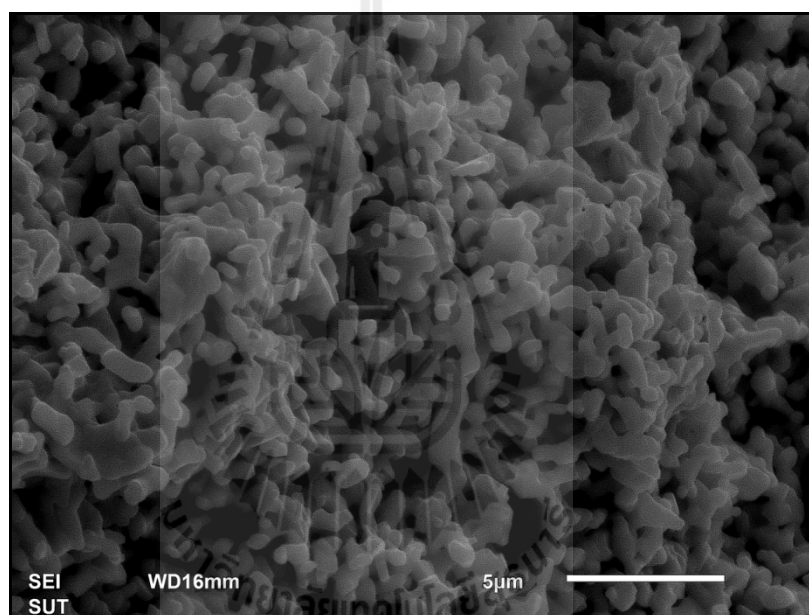


รูปที่ 4.29 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{2.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{10\pm\delta}$

#### 4.3.6 สารประกอบ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05 - 0.1$ และ $y = 0.05 - 0.3$

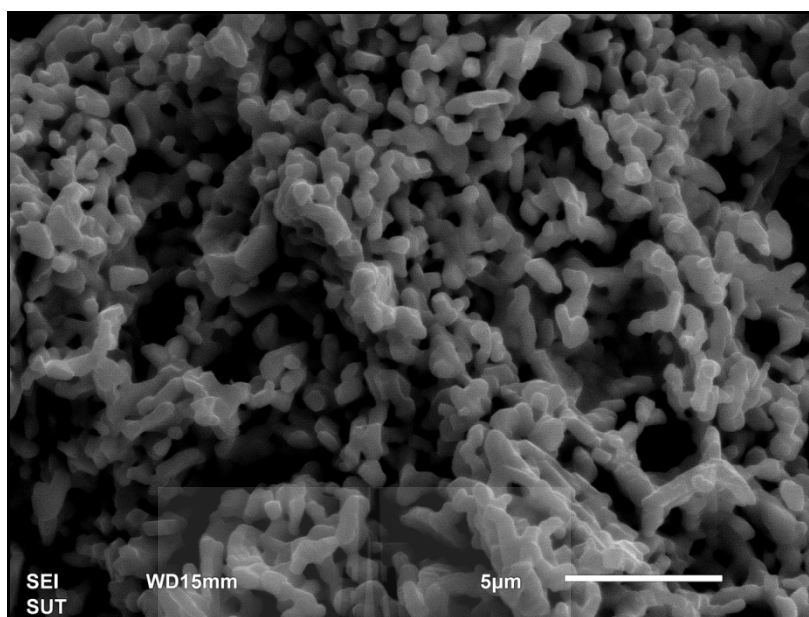
การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05$  0.1 0.2 และ 0.3 ที่เผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงได้รูปที่ 4.30 -

4.33 พบว่าชิ้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$  มีขนาดเกรนเฉลี่ยเล็กสุดเท่ากับ 0.824 ไมครอน ทำให้ตัวอย่างนี้มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าชิ้นงานที่เจือด้วย Co ในปริมาณที่มากขึ้น และการเติม Co ในปริมาณที่มากขึ้น จะทำให้ชิ้นงานมีเกรนที่ใหญ่ขึ้นด้วย แต่สำหรับ  $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05$  0.1 0.2 และ 0.3 ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.34 - 4.37 พบว่า การเติมสารเจือ Co จะมีผลทำให้ชิ้นงานมีเกรนขนาดใหญ่กว่า  $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  โดยชิ้นงาน  $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$  จะมีเกรนขนาดเล็กที่สุด จึงส่งผลทำให้การนำไฟฟ้ามีค่าสูงขึ้นนั่นเอง และนอกจากนี้การเติมสารเจือ Co ในปริมาณที่มากขึ้น ยังส่งผลทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย

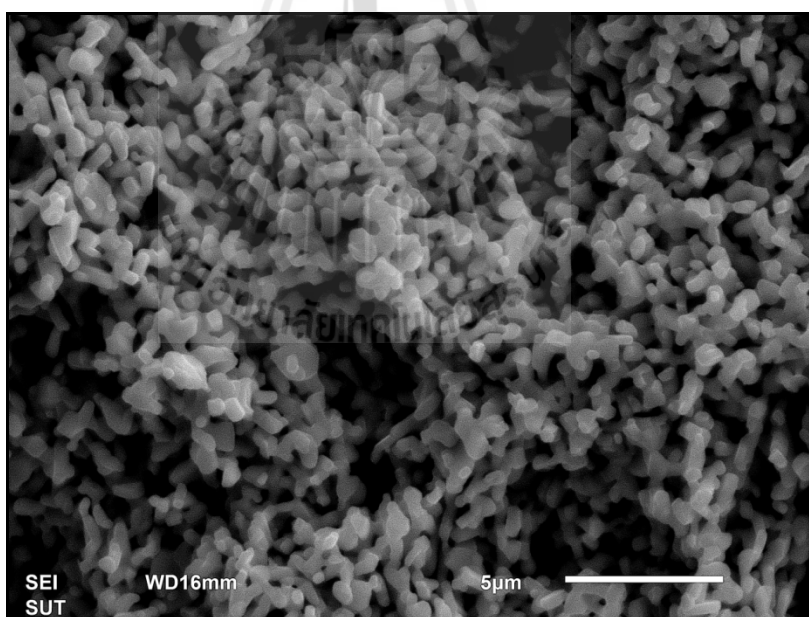


รูปที่ 4.30 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$

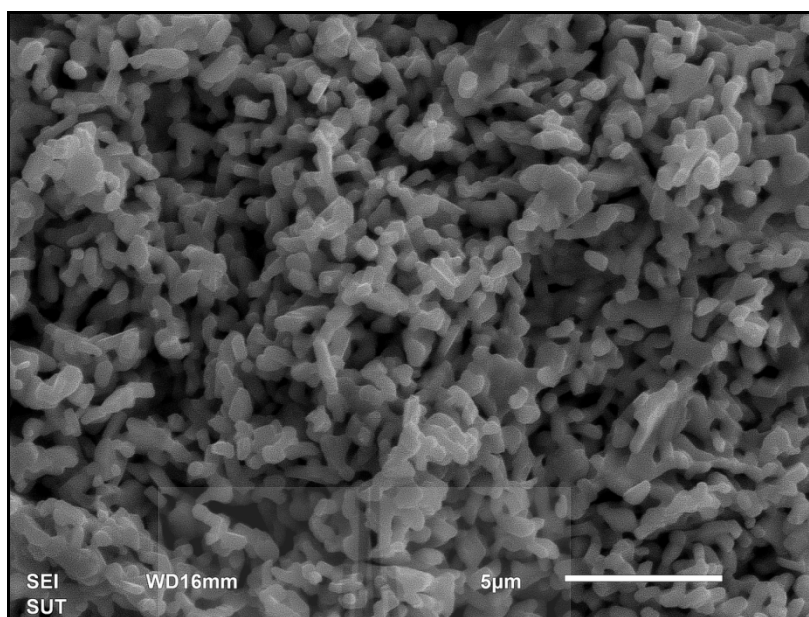




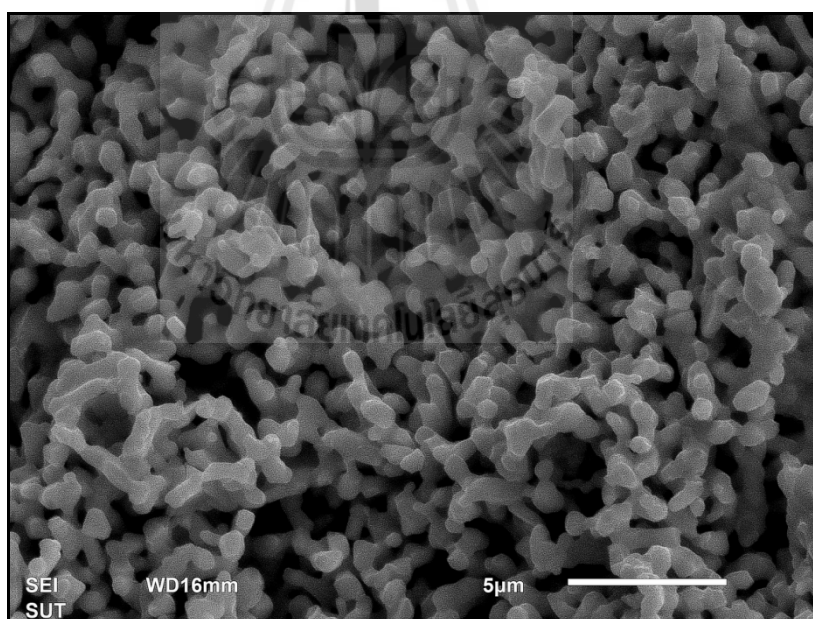
รูปที่ 4.31 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{10\pm\delta}$



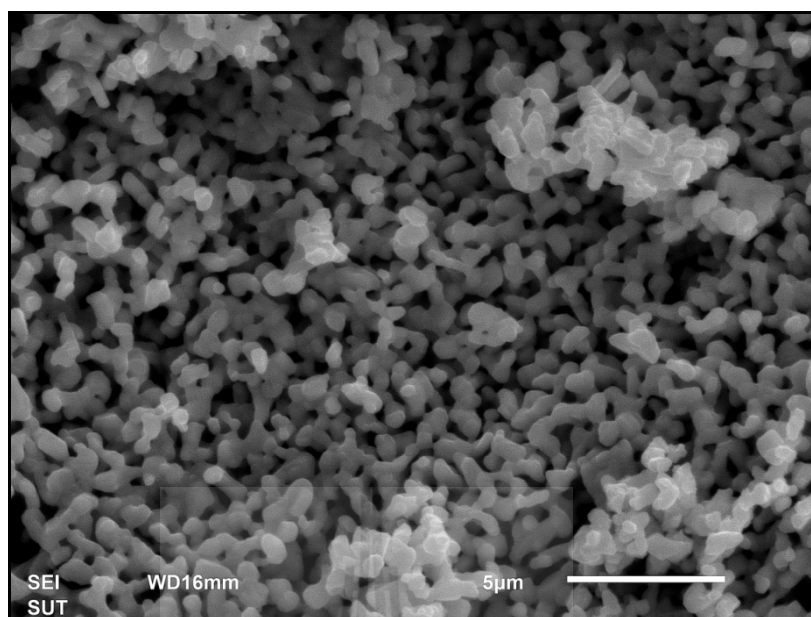
รูปที่ 4.32 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_{10\pm\delta}$



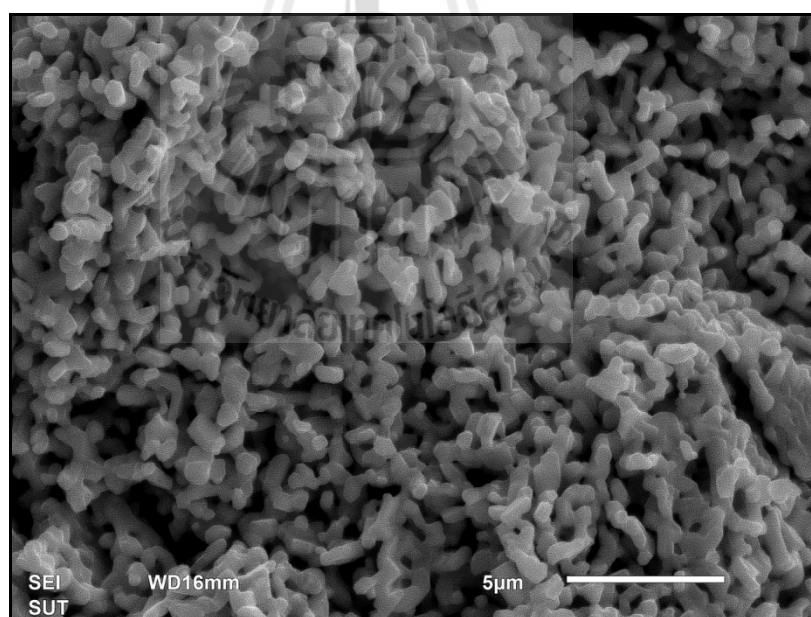
รูปที่ 4.33 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.70}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{10\pm\delta}$



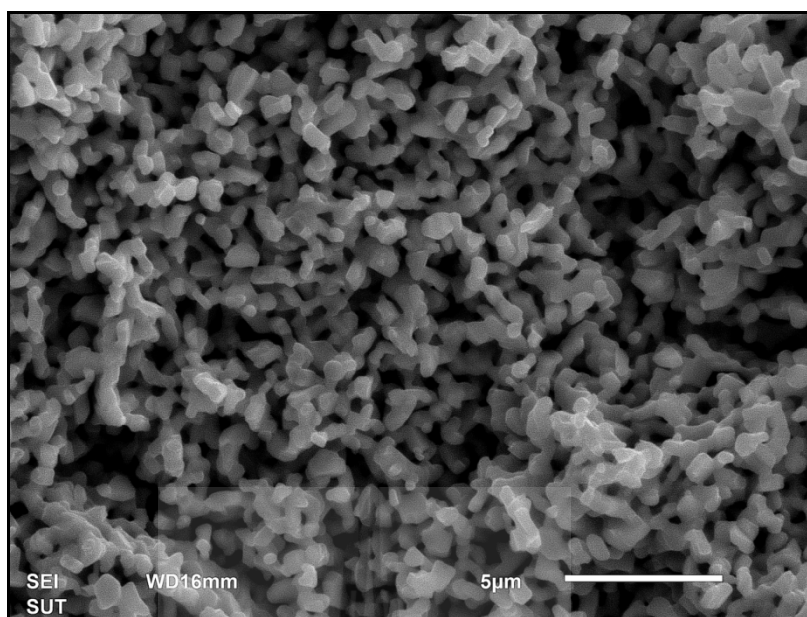
รูปที่ 4.34 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$



รูปที่ 4.35 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{2.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{10\pm\delta}$



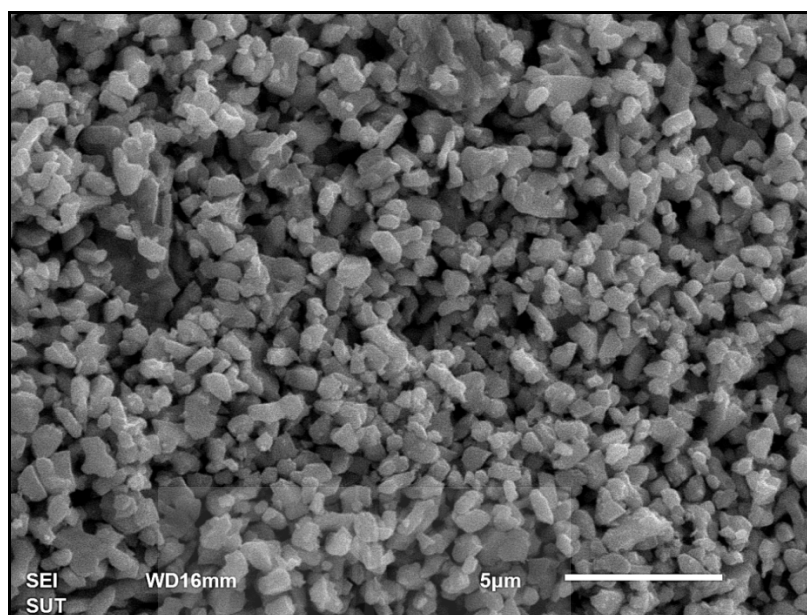
รูปที่ 4.36 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{2.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_{10\pm\delta}$



รูปที่ 4.37 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{2.70}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{10\pm\delta}$

#### 4.3.7 สารประกอบ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05 - 0.1$ และ $y = 0.05 - 0.3$

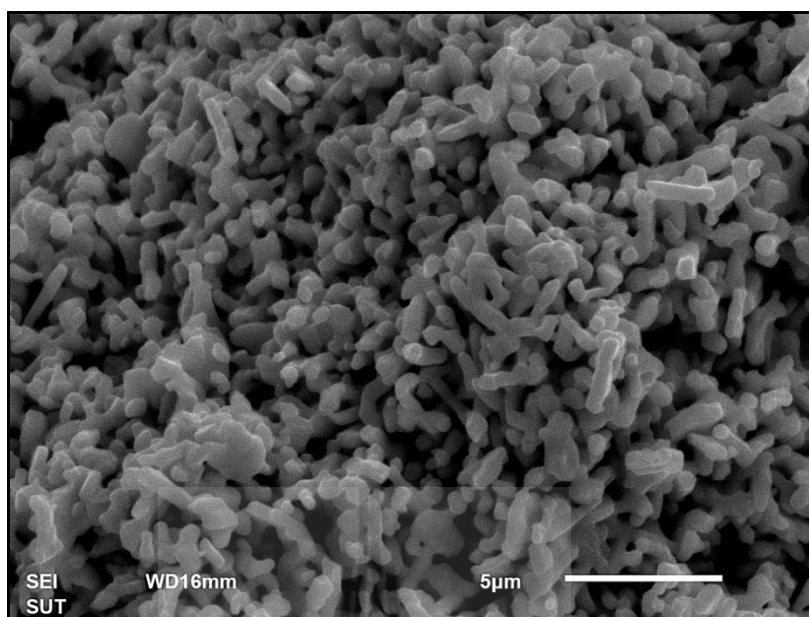
รูปที่ 4.38 – 4.41 ชิ้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05, 0.1, 0.2$  และ  $0.3$  ที่เผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง มีขนาดเกรนที่ใหญ่กว่าชิ้นงาน  $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  และการเติมสารเจือ Fe ในปริมาณที่มากขึ้น จะทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยเกรนที่เล็กที่สุดของชิ้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$  มีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 0.802 ไมครอน จึงทำให้ชิ้นงานนี้มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด ส่วนชิ้นงาน  $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05, 0.1, 0.2$  และ  $0.3$  ที่เผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.42 - 4.45 พบว่าชิ้นงาน  $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{2.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$  มีเกรนขนาดเล็กที่สุดเท่ากับ 1.026 ไมครอน การเติมสารเจือ Fe ในปริมาณที่มากขึ้นจะมีแนวโน้มทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น และมีเกรนขนาดใหญ่กว่าชิ้นงานที่เจือด้วย Co



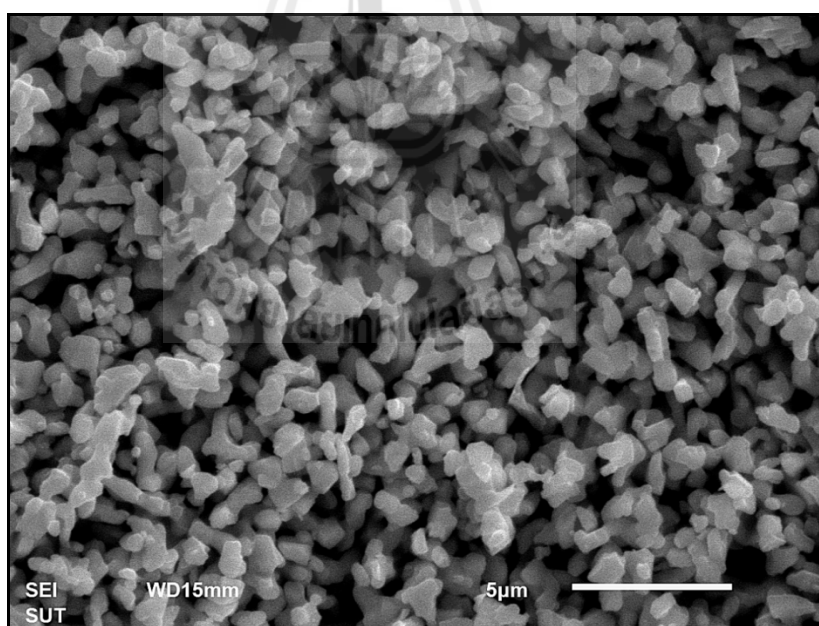
รูปที่ 4.38 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$



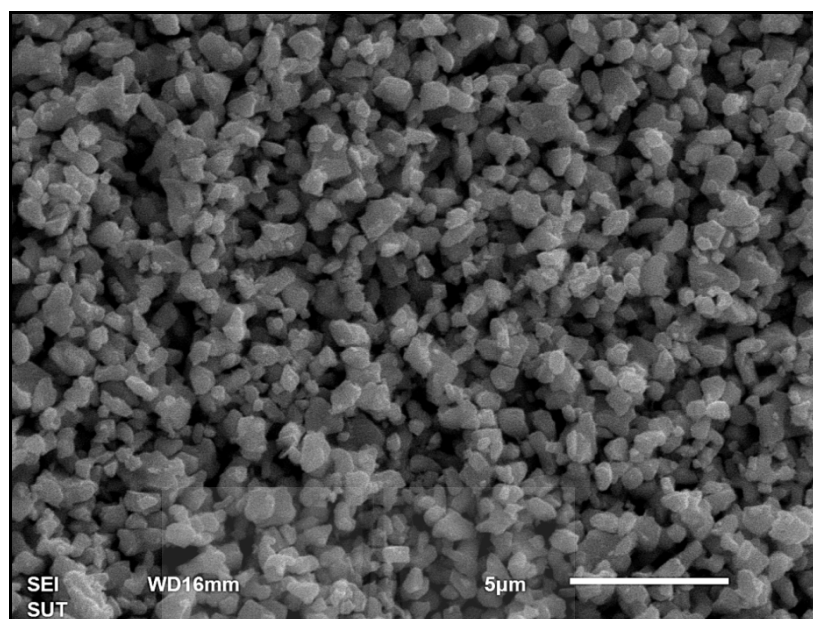
รูปที่ 4.39 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{10\pm\delta}$



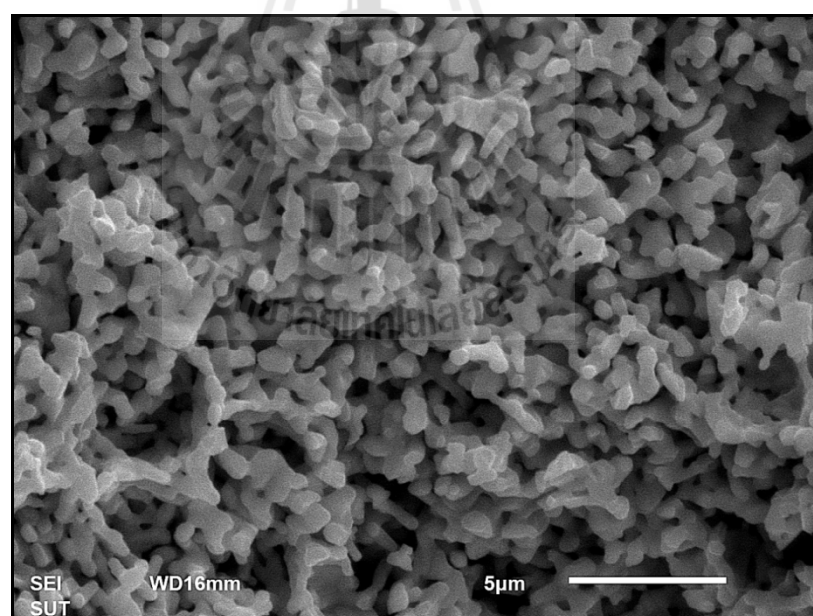
รูปที่ 4.40 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_{10\pm\delta}$



รูปที่ 4.41 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.70}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_{10\pm\delta}$

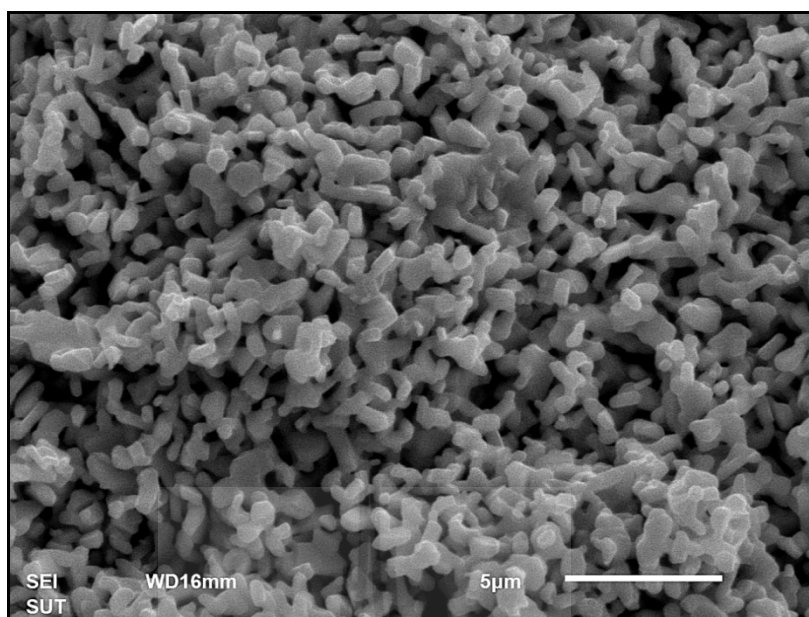


รูปที่ 4.42 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{2.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$

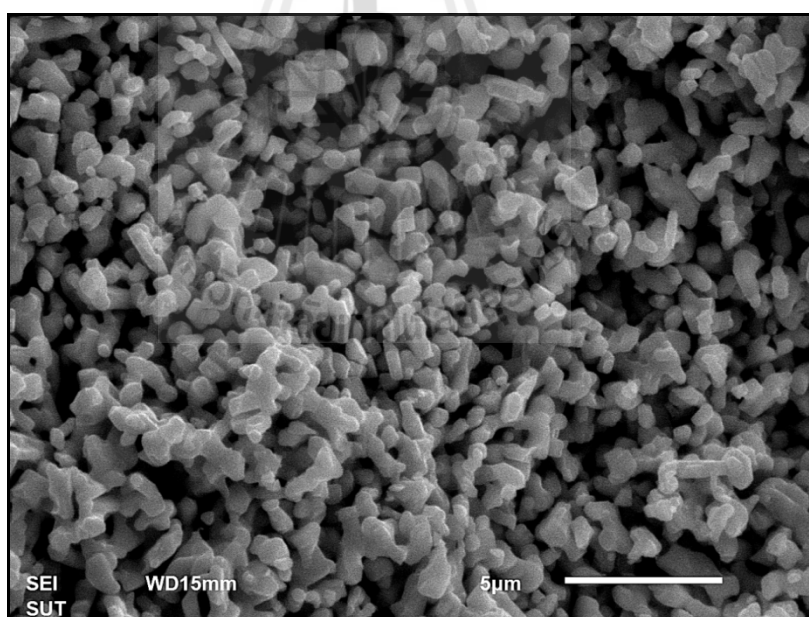


รูปที่ 4.43 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{2.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{10\pm\delta}$





รูปที่ 4.44 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{2.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_{10\pm\delta}$

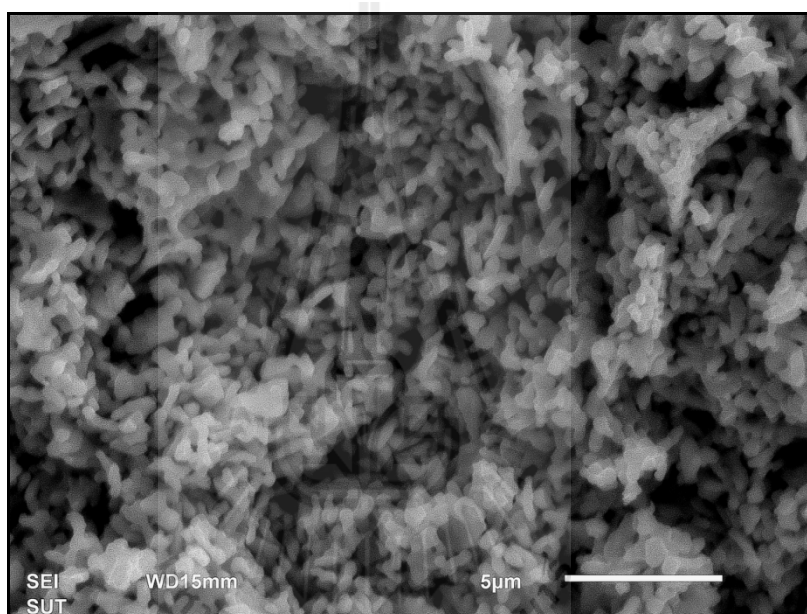


รูปที่ 4.45 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{2.70}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_{10\pm\delta}$

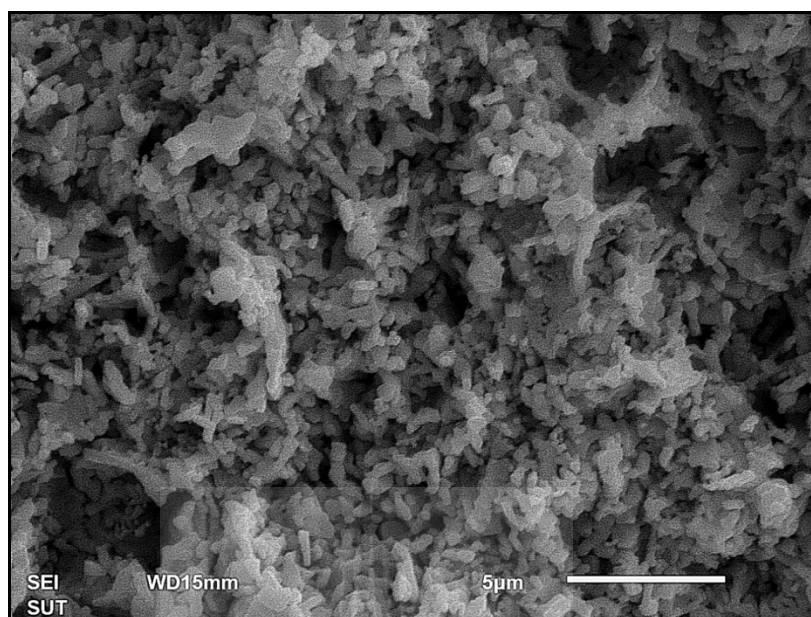


#### 4.3.8 สารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ 0.1 และ 0.2

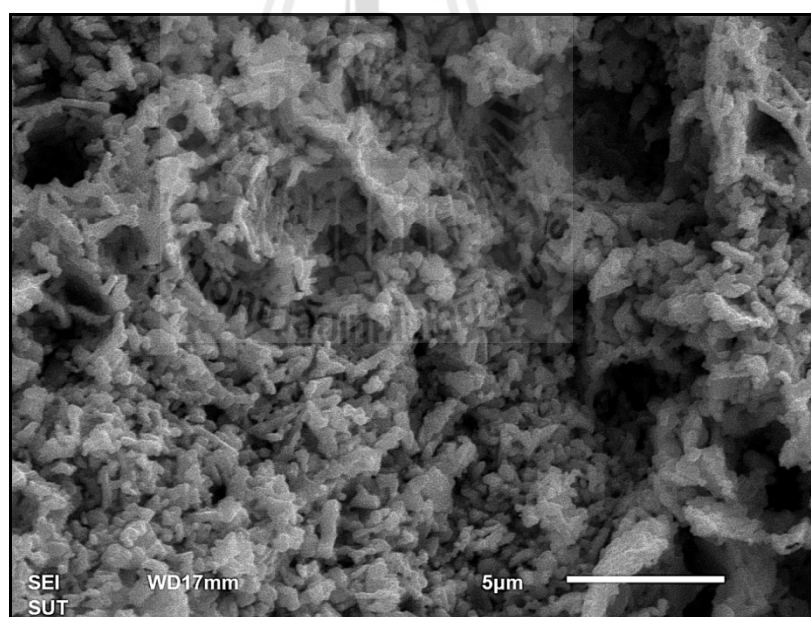
ชิ้นงานที่เติมสารเจือ Mn ลงในสูตร โครงสร้าง  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05$  0.1 และ 0.2 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.46 - 4.48 จากผลการตรวจสอบ โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ พบว่า ชิ้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  มีเกรนเฉลี่ยขนาด 0.897 ไมครอน ซึ่งเล็กกว่า ชิ้นงานที่เจือด้วย Fe แต่การนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่เจือด้วย Fe นั้นมีค่าสูงกว่า ดังนั้น อาจสรุปได้ว่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานขึ้นอยู่กับนชนิดของสารเจือ โดยไม่เกี่ยวกับขนาดของเกรน



รูปที่ 4.46 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$



รูปที่ 4.47 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_{10\pm\delta}$



รูปที่ 4.48 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{10\pm\delta}$

ตารางที่ 4.3 ขนาดเกรนเฉลี่ยของสารประกอบ ที่วัดได้จากเทคนิค Image Analysis

สารประกอบ	ขนาดเกรนเฉลี่ย ( $\mu\text{m}$ )	สารประกอบ	ขนาดเกรนเฉลี่ย ( $\mu\text{m}$ )
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ -SSR*	0.78	$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10}$ *	0.82
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ -SSR**	1.00	$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{10}$ *	0.90
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ -CG*	0.75	$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{10}$ *	0.92
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ -CG**	0.96	$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{10}$ *	0.98
$\text{La}_5\text{Ni}_4\text{O}_{13}$ -CG*	0.71	$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10}$ *	0.83
$\text{La}_3\text{Ni}_4\text{O}_{13}$ -CG**	0.85	$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{10}$ *	0.84
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ *	0.65	$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{10}$ *	0.85
$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ *	0.72	$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{10}$ *	0.91
$\text{La}_{3.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ *	0.73	$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10}$ *	0.80
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ **	0.78	$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{10}$ *	0.86
$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ **	0.89	$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{10}$ *	1.20
$\text{La}_{3.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ **	0.91	$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10}$ *	1.26
$\text{La}_{3.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ **	0.92	$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10}$ *	1.03
$\text{La}_3\text{Sr}_1\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ **	0.94	$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{10}$ *	1.03
$\text{La}_4\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10}$ *	0.89	$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{10}$ *	1.04
$\text{La}_4\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{10}$ *	0.92	$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10}$ *	1.26
$\text{La}_4\text{Ni}_{2.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10}$ *	0.93	$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{10}$ *	0.90
$\text{La}_4\text{Ni}_{2.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{10}$ *	0.97	$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{10}$ *	0.91
		$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{10}$ *	0.94

หมายเหตุ CG คือ Citrate gel method

SSR คือ Solid state reaction

\* คือ สารประกอบที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

\*\* คือ สารประกอบที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

#### 4.4 การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบหลังผ่านการเผาผนึก

##### 4.4.1 สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction

รูปที่ 4.49 แสดงค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 50 - 800 องศาเซลเซียส ของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction ซึ่งทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000 และ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่า ตัวอย่างที่เผาทั้ง 2 อุณหภูมิ มีลักษณะการนำไฟฟ้าเหมือนกัน โดยในช่วงแรกที่อุณหภูมิประมาณ 50 - 270 องศาเซลเซียส วัสดุจะแสดงค่าการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) กล่าวคือ ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุจะเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 50 - 130 องศาเซลเซียส และเพิ่มสูงขึ้นอย่างฉับพลันในช่วงอุณหภูมิประมาณ 130 - 270 องศาเซลเซียส และจากกราฟจะเห็นได้ว่า ตัวอย่างที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เนื่องจากการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นที่มากขึ้น และส่งผลให้มีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น สาร  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 285 องศาเซลเซียส เท่ากับ 58 S/cm และ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส เท่ากับ 54 S/cm ที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ การนำไฟฟ้าจะเปลี่ยนจากแบบสารกึ่งตัวนำไปเป็นแบบโลหะ ทั้งนี้เนื่องจากการนำไฟฟ้าจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะการนำไฟฟ้าแบบโลหะ จนถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เมื่อนำข้อมูลดังกล่าวมาวิเคราะห์โดยใช้ Arrhenius plots ดังรูปที่ 4.50 เพื่อหาค่าพลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ) จะได้กราฟที่มีลักษณะเป็นเส้นตรง และสามารถหาสมการเส้นตรง ได้ดังสมการที่ 4.4

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) + \frac{E_a}{KT} \quad (4.4)$$

เมื่อ  $\ln(\sigma_0)$  คือ จุดตัดแกน y

$E_a$  คือ พลังงานกระตุ้น (Activation energy) มีหน่วยเป็น eV

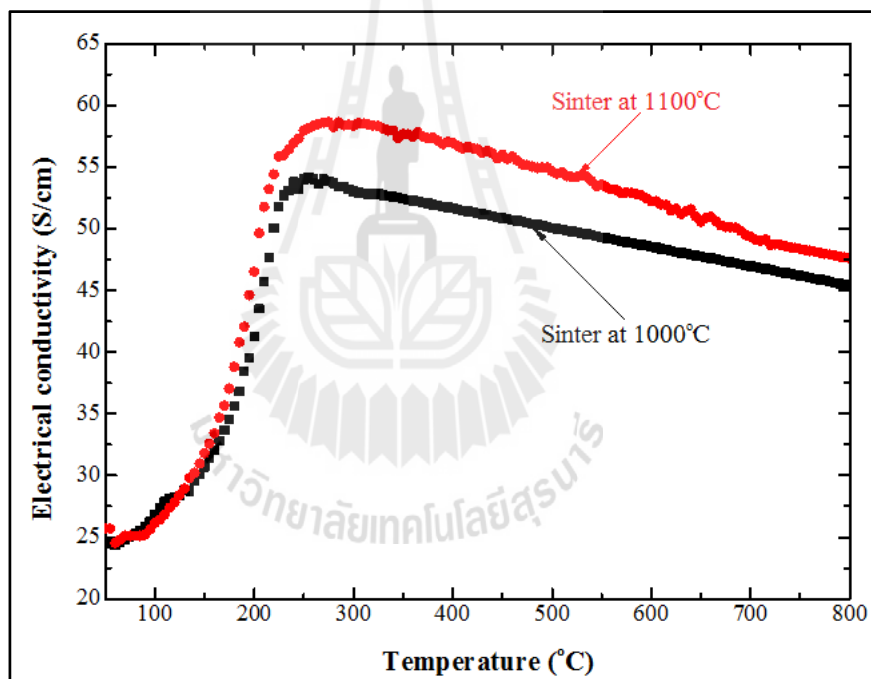
$K$  คือ ค่าคงที่ของ Boltzmann มีค่าเท่ากับ  $8.6173324(78) \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$

ดังนั้นจะสามารถคำนวณหาค่า  $E_a$  ได้ดังสมการที่ 4.5

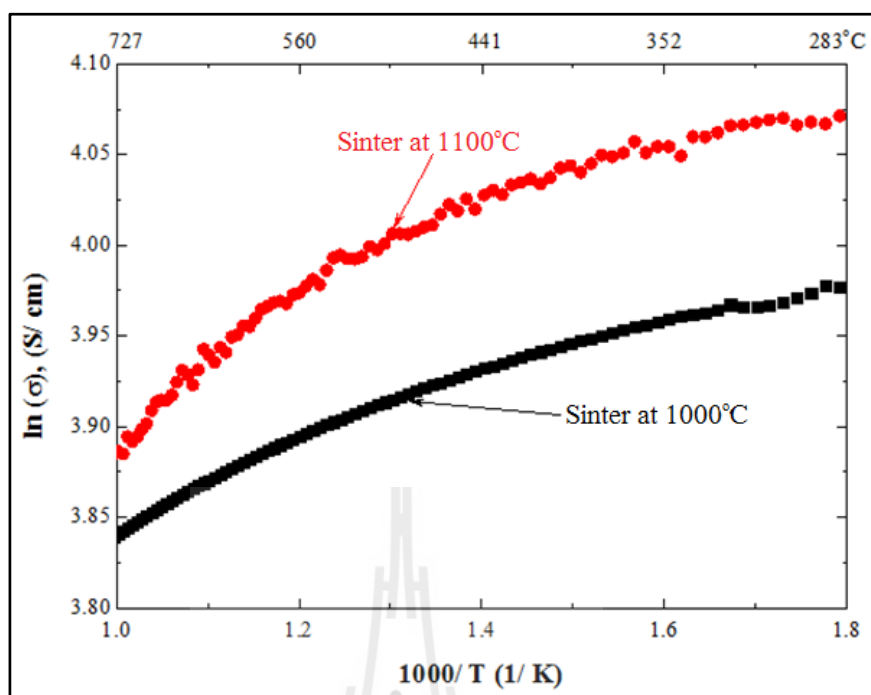
$$\text{Slope} = \frac{Ea}{1000 K}$$

$$Ea = \text{Slope} \times 1000 \times K \quad (4.5)$$

การหาค่า  $Ea$  ของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  จะทำในช่วง 300 - 700 องศาเซลเซียส เนื่องจากเป็นอุณหภูมิการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบอุณหภูมิปานกลาง พบว่าสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ซึ่งเผาที่อุณหภูมิ 1000 และ 1100 องศาเซลเซียส จะมีค่า  $Ea$  เท่ากับ 0.017 และ 0.020 eV ตามลำดับ ซึ่งค่า  $Ea$  จะมีค่าใกล้เคียงกันมาก หมายความว่า อุณหภูมิการเผาของชิ้นงาน ไม่ส่งผลทำให้ค่า  $Ea$  แตกต่างกัน ค่าการนำไฟฟ้าของสารในแต่ละอุณหภูมิ และค่า  $Ea$  แสดงในตารางที่ 4.4



รูปที่ 4.49 ค่าการนำไฟฟ้าที่ขึ้นกับอุณหภูมิของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction

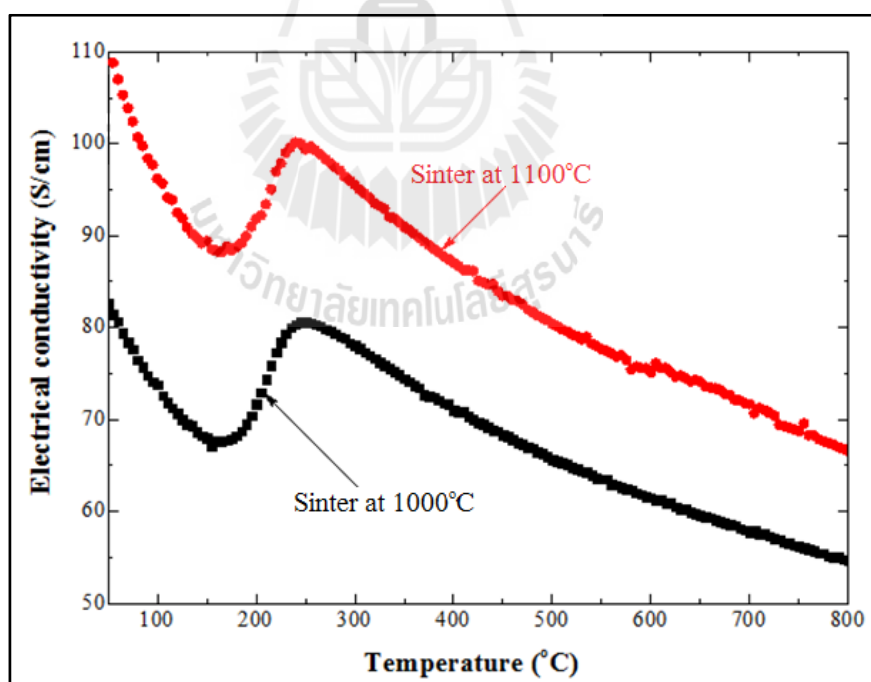


รูปที่ 4.50 Arrhenius plots ของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction

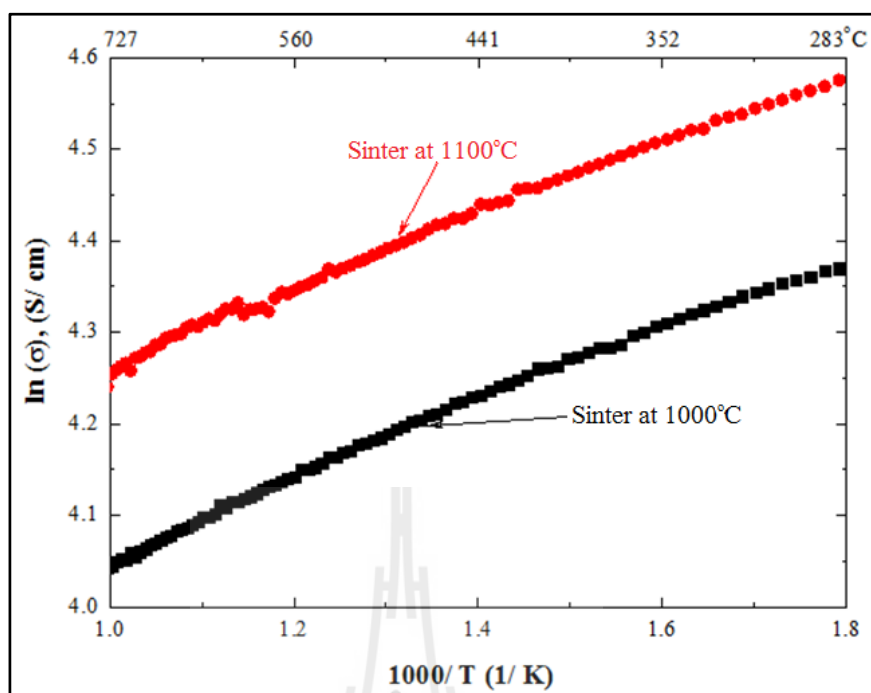
#### 4.4.2 สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel

รูปที่ 4.51 เปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel และเผาที่อุณหภูมิ 1000 และ 1100 องศาเซลเซียส พบว่า สารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  มีพฤติกรรมกรนำไฟฟ้าในช่วงแรกเป็นแบบโลหะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 50 - 170 องศาเซลเซียส เมื่อถึงจุด  $T_{\text{Metal} \rightarrow \text{Semi}}$  ใช้สัญลักษณ์  $T_{\text{M} \rightarrow \text{S}}$  (อุณหภูมิที่เปลี่ยนจากการนำไฟฟ้าแบบโลหะไปเป็นแบบกึ่งตัวนำ) ที่อุณหภูมิประมาณ 170 องศาเซลเซียส วัสดุจะเปลี่ยนค่าการนำไฟฟ้าเป็นแบบสารกึ่งตัวนำ แล้ววัสดุจะกลับมาแสดงพฤติกรรมกรนำไฟฟ้าแบบโลหะอีกครั้งที่อุณหภูมิสูงขึ้น เรียกจุดเปลี่ยนค่าการนำไฟฟ้าจากสารกึ่งตัวนำไปเป็นแบบโลหะว่า  $T_{\text{S} \rightarrow \text{M}}$  ที่อุณหภูมิประมาณ 250 องศาเซลเซียส จากกราฟพบว่าค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส มีค่าสูงกว่าชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ในทุกช่วงอุณหภูมิของการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบอุณหภูมิปานกลาง (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell, IT-SOFC) ดังรูปที่ 4.52 ทั้งนี้เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิสูง ส่งผลทำให้ชิ้นงานมีความพรุนตัวลดลง ซึ่งสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่เผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดที่อุณหภูมิห้อง เท่ากับ 90 S/cm และ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดที่อุณหภูมิห้อง เท่ากับ

124 S/cm เมื่อพิจารณากราฟการนำไฟฟ้าระหว่างสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solidstate reaction และวิธี Citrate gel พบว่า จะไม่พบจุดเปลี่ยนค่าการนำไฟฟ้า  $T_{M \rightarrow S}$  ของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction ทั้งนี้สันนิษฐานว่า จุด  $T_{M \rightarrow S}$  อาจเลื่อนไปเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง แต่เนื่องจากอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ไม่ใช่อุณหภูมิใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง จึงไม่พบงานวิจัยที่รายงานค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิดังกล่าว และเมื่อทำการเปรียบเทียบค่า  $E_a$  ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธีต่างกัน พบว่า ชิ้นงาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel จะมีค่า  $E_a$  ในช่วง 0.028 - 0.029 eV ซึ่งเป็นค่าที่มากกว่าวิธี Solidstate reaction อาจกล่าวได้ว่า การสังเคราะห์สารด้วยวิธีที่ต่างกันมีผลทำให้  $E_a$  มีค่าแตกต่างกันด้วย โดย  $E_a$  ที่สูงขึ้นนี้หมายถึง ชิ้นงานจะมีการเปลี่ยนแปลงของค่าการนำไฟฟ้าอย่างรวดเร็ว เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป แต่อย่างไรก็ตาม สารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel ก็ยังมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าวิธี Solid state reaction ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการเตรียมสารทางเคมีจะได้สารที่มีความบริสุทธิ์ดีกว่าการเตรียมแบบ Solid state reaction จึงทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 4.51 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel



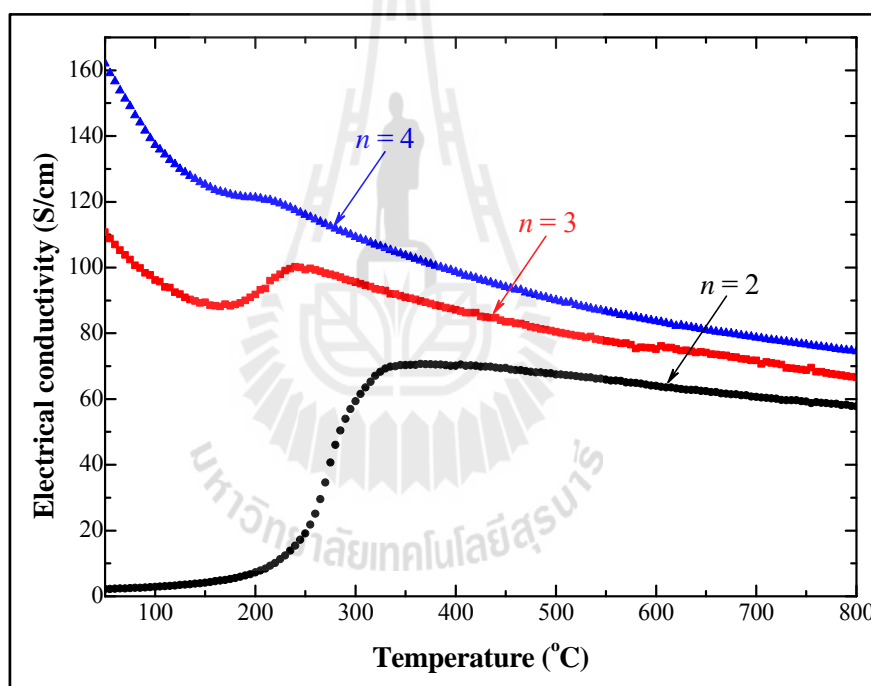
รูปที่ 4.52 Arrhenius plots ของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel

#### 4.4.3 สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ เมื่อ $n = 2, 3$ และ $4$

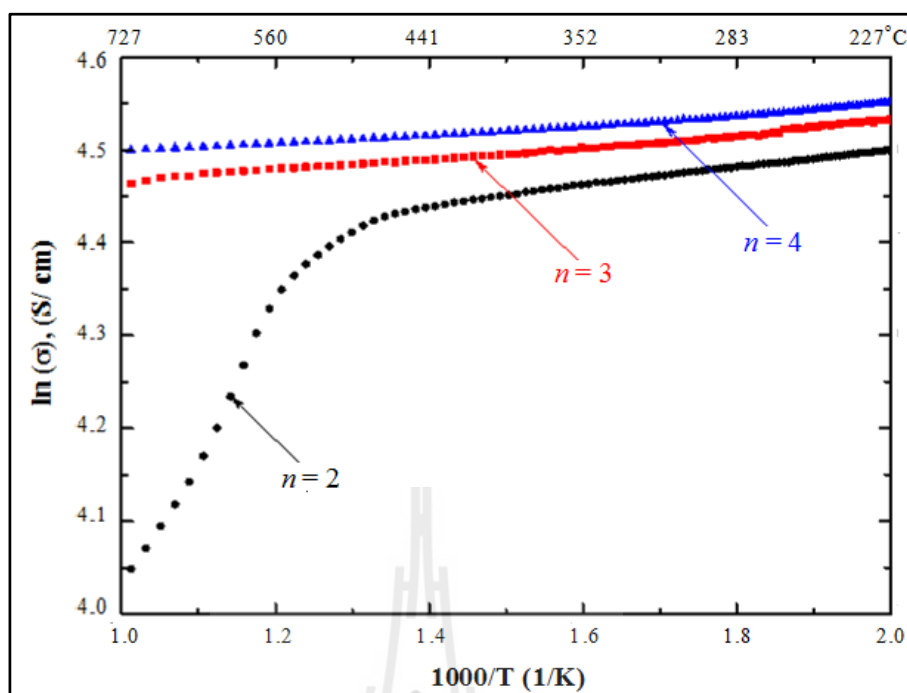
รูปที่ 4.53 - 4.54 แสดงการเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  เมื่อ  $n = 2, 3$  และ  $4$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel พบว่า สารประกอบพื้นฐาน  $n = 2$  มีการนำไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิประมาณ 50 - 370 องศาเซลเซียส แบบสารกึ่งตัวนำ นั่นคือการนำไฟฟ้าของวัสดุจะมีค่ามากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และสารประกอบจะมีการเปลี่ยนพฤติกรรมการนำไฟฟ้าอีกครั้งที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ( $T_{S \rightarrow M}$ ) ซึ่งสารประกอบจะเกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้าจากสารกึ่งตัวนำไปเป็นการนำไฟฟ้าแบบโลหะ ส่วนสารประกอบพื้นฐาน  $n = 3$  และ  $4$  จะมีพฤติกรรมการนำไฟฟ้าคล้ายกัน กล่าวคือ จะมีการนำไฟฟ้าใน 3 ช่วง โดยช่วงแรกจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 50 - 170 องศาเซลเซียส ในช่วงนี้วัสดุจะมีค่าการนำไฟฟ้าแบบโลหะ นั่นคือการนำไฟฟ้าจะมีค่าต่ำลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น หลังจากนั้นวัสดุจะเกิดการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมค่าการนำไฟฟ้าจากแบบโลหะไปเป็นแบบสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิประมาณ 170 องศาเซลเซียส ( $T_{M \rightarrow S}$ ) และการนำไฟฟ้าของวัสดุแบบสารกึ่งตัวนำ ในช่วงที่ 2 เกิดที่อุณหภูมิประมาณ 170 - 250 องศาเซลเซียส สำหรับ  $n = 3$  และเกิดที่อุณหภูมิ 180 - 260 องศาเซลเซียส สำหรับ  $n = 4$  จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า ชั้นของ  $n$  ที่เพิ่มขึ้นทำให้ช่วงอุณหภูมิของการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำลดลง และวัสดุจะเกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้าจากสารกึ่งตัวนำไปเป็นแบบโลหะ ( $T_{S \rightarrow M}$ ) อีกครั้งที่อุณหภูมิ



ประมาณ 250 องศาเซลเซียส สำหรับ  $n = 3$  และ 200 องศาเซลเซียส สำหรับ  $n = 4$  เมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  เมื่อ  $n = 2, 3$  และ 4 จากรูปที่ 4.53 พบว่าเมื่อจำนวน  $n$  ที่มากขึ้น หรือกล่าวอีกนัยหนึ่ง คือ ชั้นของ Perovskite ( $\text{LaNiO}_3$ ) เพิ่มขึ้น ส่งผลให้สารมีการนำไฟฟ้าแบบโลหะมากขึ้น ทั้งนี้การนำไฟฟ้าของ  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ตัวนำไฟฟ้าหลัก คือ Ni ปริมาณของ Ni ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น โดยสารประกอบ  $n = 4$  ได้ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 184 S/cm ที่อุณหภูมิห้อง และอิเล็กโทรดที่ใช้มักมีการนำไฟฟ้าแบบโลหะ สาร  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ที่มี  $n = 3$  และ 4 จึงมีสมบัติที่นำไปทำเป็นแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง แต่เนื่องจาก  $n$  ที่มีค่ามาก ความเสถียรจะลดลงเมื่อนำไปใช้งาน เนื่องจากอาจทำปฏิกิริยากับ  $\text{O}_2$  เกิดเป็น NiO



รูปที่ 4.53 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของสารประกอบ  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel

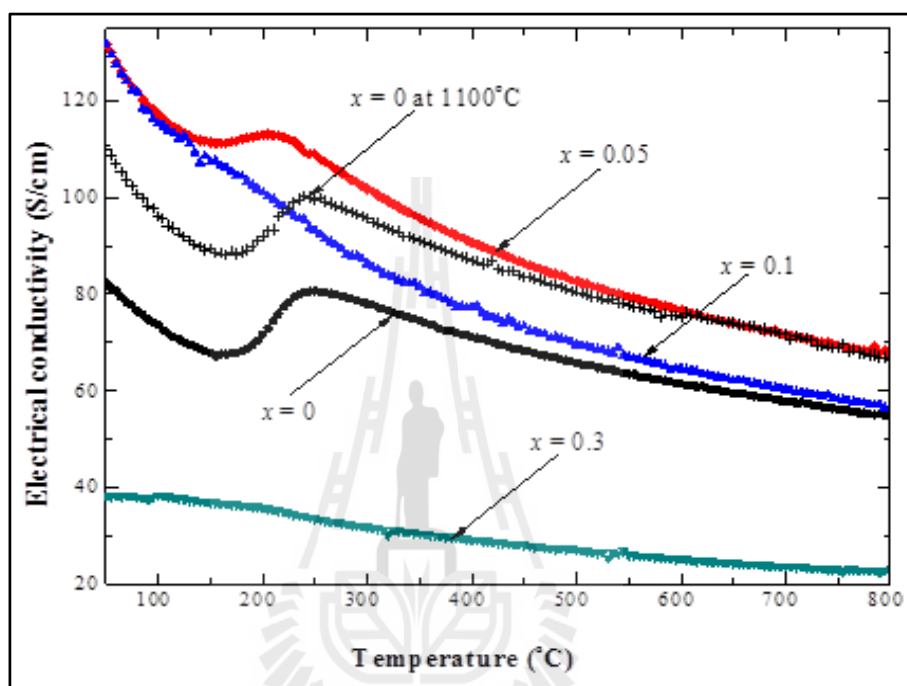


รูปที่ 4.54 Arrhenius plots ของสารประกอบ  $\text{La}_{n-1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel

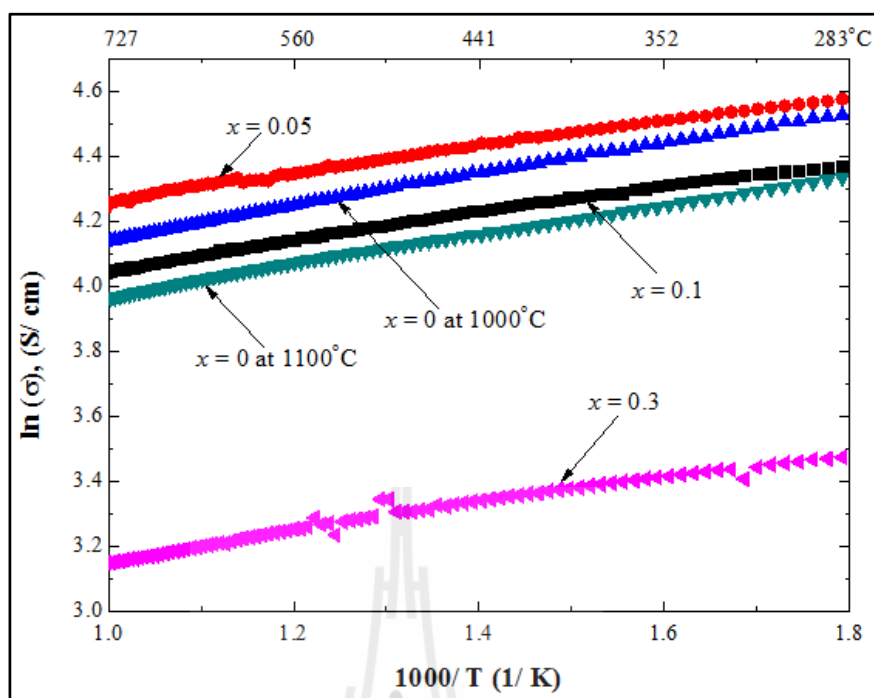
#### 4.4.4 สารประกอบ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05, 0.1$ และ $0.3$

รูปที่ 4.55 - 4.56 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $x = 0.05, 0.1$  และ  $0.3$  ที่เผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส โดยพฤติกรรมการนำไฟฟ้าที่ได้มีลักษณะเดียวกับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  โดยมีการนำไฟฟ้าในช่วงแรกเป็นแบบโลหะ และค่าการนำไฟฟ้าของสารที่เจือด้วย Sr สูงกว่า  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การนำไฟฟ้าเปลี่ยนไปเป็นแบบกึ่งตัวนำ และเมื่อเพิ่มปริมาณ Sr จาก 0.05 ไปเป็น 0.1 ช่วงของการนำไฟฟ้าแบบกึ่งตัวนำลดลงและมีแนวโน้มเปลี่ยนไปเป็นการนำไฟฟ้าแบบโลหะ ซึ่งสังเกตได้จากจุดเปลี่ยนค่าการนำไฟฟ้า  $T_{M \rightarrow S}$  และ  $T_{S \rightarrow M}$  เลื่อนมาเกิดที่อุณหภูมิใกล้เคียงกัน จึงทำให้สารประกอบดังกล่าว ( $x = 0.1$ ) มีแนวโน้มแสดงค่าการนำไฟฟ้าแบบโลหะเท่านั้น นอกจากนี้การเติมสารเจือ Sr ในปริมาณที่มากขึ้น โดยที่  $x \geq 0.3$  ส่งผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานลดลงอีกด้วย เนื่องจากผล XRD ของสารประกอบเกิดการเปลี่ยนแปลงวิฤภาคเป็นสารประกอบ  $n = 1$  RP และ NiO การเติมสารเจือ Sr ในปริมาณ  $x = 0.05$  จะให้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด คือ 140 S/cm ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งเป็นค่าที่สูงกว่าสารประกอบทั้งหมดในทุกช่วงอุณหภูมิของการทดสอบ สังเกตได้จากกราฟของ Arrhenius plots และค่าการนำไฟฟ้าทั้งหมดของสารประกอบจะแสดงไว้ในตารางที่ 4.4 และอิเล็กทรอนิกส์ที่นำมาใช้สำหรับเป็นแคโทดส่วนใหญ่ จะมีค่าการนำไฟฟ้าแบบโลหะ ดังนั้นวัสดุจำพวกที่มีการเติมสารเจือ

ชนิด Sr จึงสามารถใช้งานได้ 2 ช่วงอุณหภูมิที่มีค่าการนำไฟฟ้าแบบโลहनั่นเอง อย่างไรก็ตาม จากกราฟของ Arrhenius plots บอกให้ทราบว่า เมื่อสารเจือชนิด Sr ในปริมาณ  $x = 0.05 - 0.1$  จะทำให้ได้ค่า  $E_a$  ในช่วง  $0.021 - 0.022$  eV ซึ่งมีค่าน้อยกว่า  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  และการเติม Sr ในปริมาณ  $x \geq 0.3$  จะส่งผลทำให้  $E_a$  มีค่าสูงขึ้น ( $E_a = 0.077$  eV) เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของชิ้นงาน



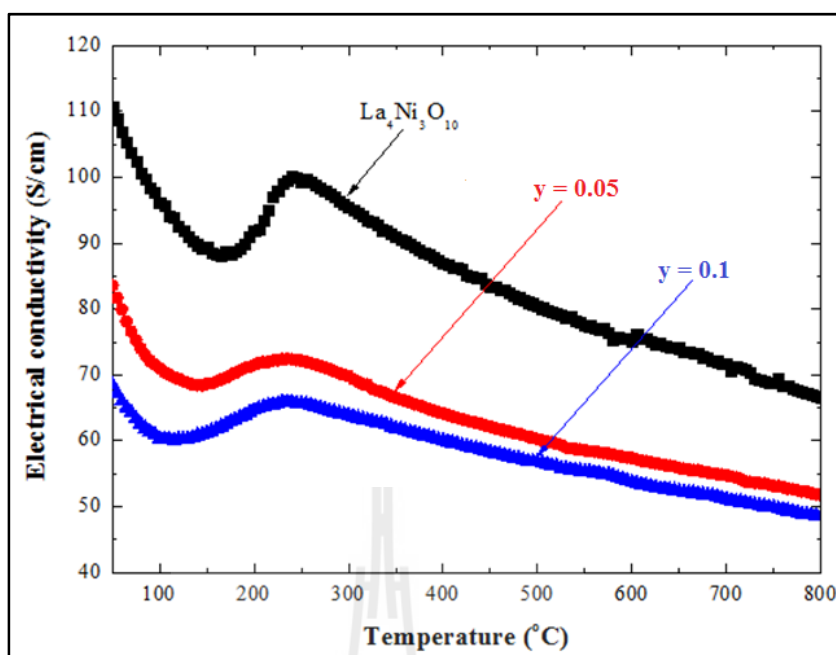
รูปที่ 4.55 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของสารประกอบ  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $x = 0.05$  0.1 และ 0.3 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel



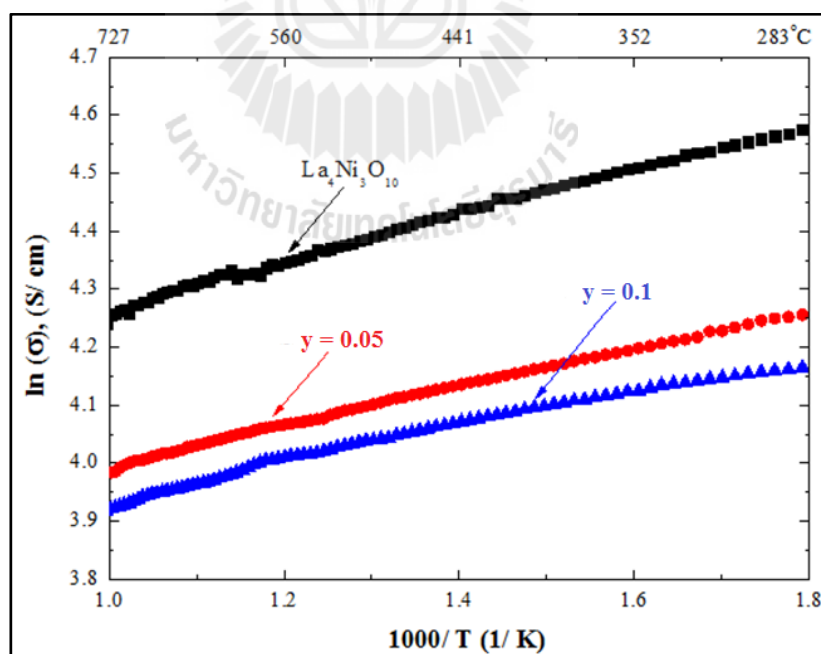
รูปที่ 4.56 Arrhenius plots ของสารประกอบ  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $x = 0.05$  0.1 และ 0.3 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel

#### 4.4.5 สารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ และ 0.1

รูปที่ 4.57 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบพื้นฐานที่ถูกเติมสารเจือชนิด Co เข้าไปในโครงสร้าง แล้วทำการเผาขึ้นงานที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส พบว่า การเติมสารเจือชนิด Co เข้าไปในโครงสร้าง จะมีพฤติกรรมค่าการนำไฟฟ้าในแบบ 3 ช่วง เช่นเดียวกับค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  การเติมสารเจือชนิด Co ในปริมาณที่มากขึ้น มีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง ทั้งยังทำให้จุด  $T_{M \rightarrow S}$  (จุดเปลี่ยนค่าการนำไฟฟ้าจากแบบโลหะไปเป็นสารกึ่งตัวนำ) เลื่อนไปเกิดที่อุณหภูมิต่ำลง แต่จุด  $T_{S \rightarrow M}$  (จุดเปลี่ยนค่าการนำไฟฟ้าจากสารกึ่งตัวนำไปเป็นแบบโลหะ) ยังคงเกิดที่อุณหภูมิเท่าเดิม และจากผลของค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบที่ถูกเติมด้วยสารเจือชนิด Co อาจสรุปได้ว่า การเติมสารเจือชนิดนี้เข้าไป มีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง โดยการเติม Co ในปริมาณ  $y = 0.05$  จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด เท่ากับ 88 S/cm ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งสูงกว่า  $y = 0.1$  ในทุกช่วงอุณหภูมิของการทดสอบ พิจารณาได้ดังรูปที่ 4.58 เมื่อคำนวณค่า  $E_a$  ของขึ้นงาน พบว่า มีค่าในช่วง 0.024 - 0.029 eV ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับขึ้นงาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  นั่นหมายความว่า สารเจือชนิด Co จะไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของค่า  $E_a$



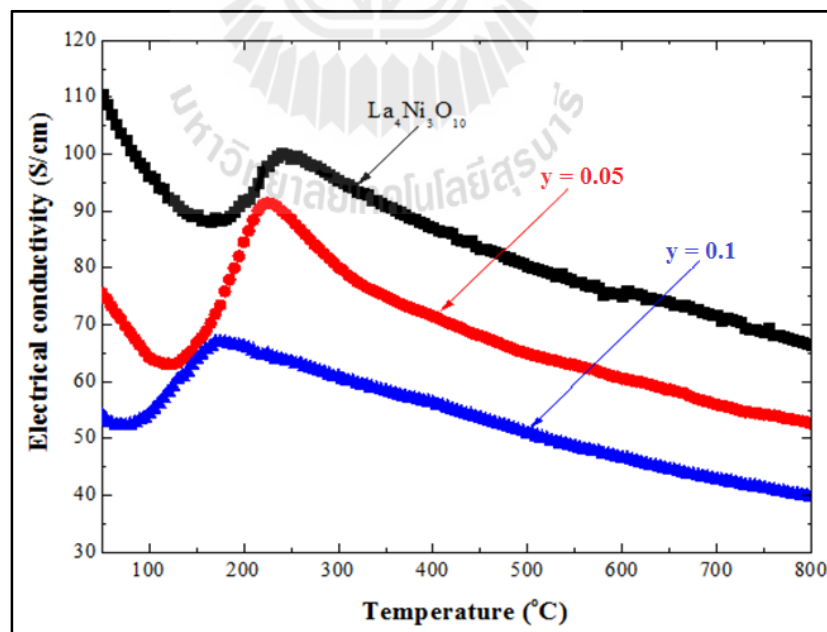
รูปที่ 4.57 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05$  และ  $0.1$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel



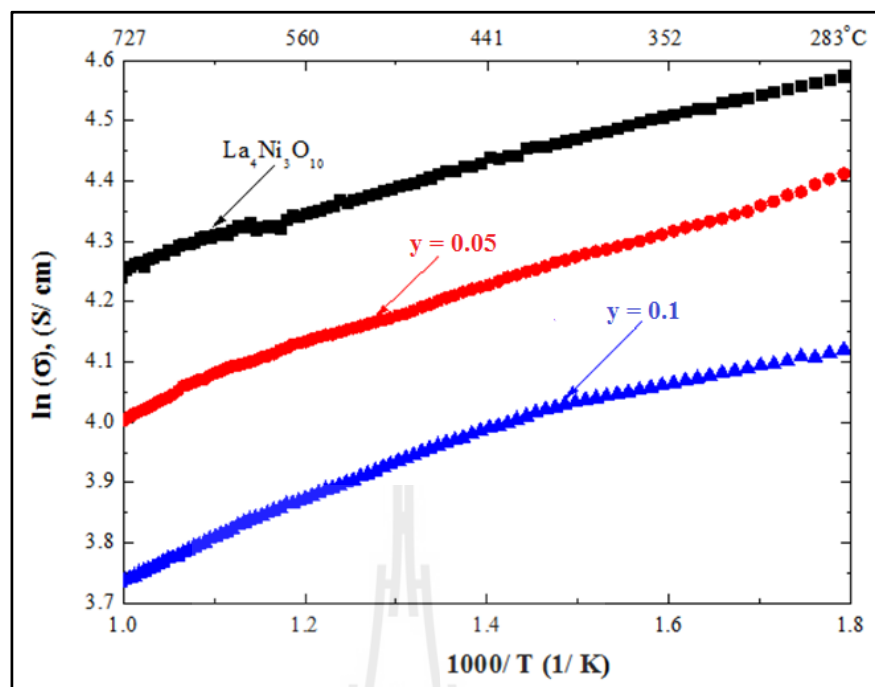
รูปที่ 4.58 Arrhenius plots ของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05$  และ  $0.1$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel

#### 4.4.6 สารประกอบ $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05$ และ $0.1$

รูปที่ 4.59 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05$  และ  $0.1$  และเผาฟีนิกที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส พบว่า สารประกอบมีพฤติกรรมค่าการนำไฟฟ้าเหมือนกับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  นั่นคือเกิดค่าการนำไฟฟ้าแบบผสมระหว่างสารกึ่งตัวนำและแบบโลหะ ใน 3 ช่วงอุณหภูมิ โดยมีจุดเปลี่ยนค่าการนำไฟฟ้า  $T_{M \rightarrow S}$  และ  $T_{S \rightarrow M}$  จะเลื่อนไปเกิดที่อุณหภูมิต่ำลง เมื่อเติมสารเจือ Fe ในปริมาณที่มากขึ้น จากการทดสอบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน พบว่า ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่เจือด้วย Fe มีค่าต่ำกว่าสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ในทุกช่วงอุณหภูมิของการใช้งานเป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง และการเติมสารเจือ Fe ในปริมาณที่มากขึ้น มีผลทำให้ชิ้นงานมีขนาดเกรนเพิ่มขึ้นเล็กน้อย จึงส่งผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานลดลง ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่เติมสารเจือ Fe ในปริมาณ  $y = 0.05$  สูงที่สุดที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 91 S/cm เมื่อเปรียบเทียบผลของสารเจือชนิด Co และ Fe พบว่า ชิ้นงานที่เติมสารเจือชนิด Fe จะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดที่จุด  $T_{S \rightarrow M}$  ซึ่งมีค่าสูงกว่าสารเจือชนิด Co จากกราฟของ Arrhenius ดังรูปที่ 4.60 พบว่า สารเจือชนิด Fe จะมีค่า  $E_a$  ในช่วง 0.041 - 0.045 eV ซึ่งมีค่าสูงเมื่อเทียบกับ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  และสารเจือชนิด Co



รูปที่ 4.59 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05$  และ  $0.1$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel



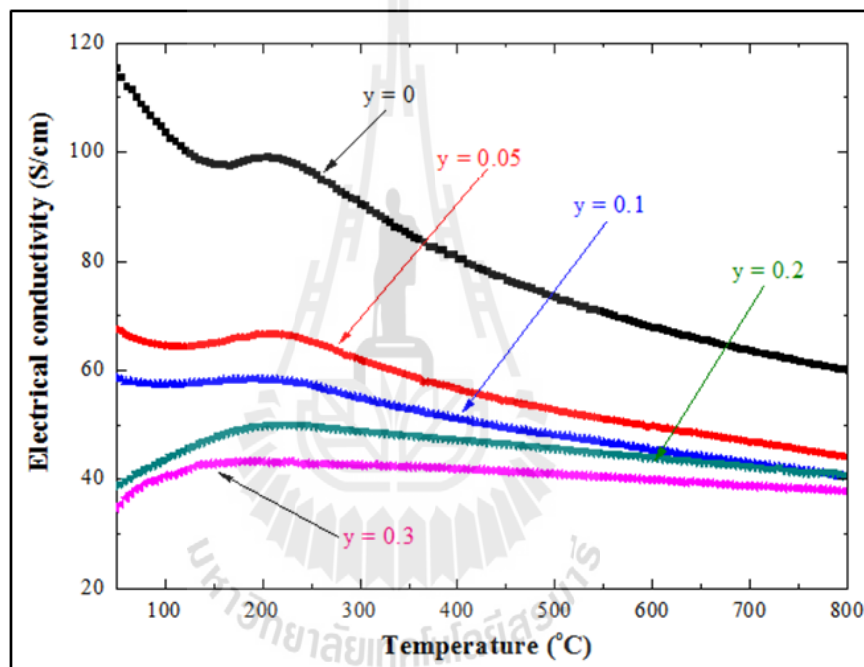
รูปที่ 4.60 Arrhenius plots ของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05$  และ  $0.1$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel

#### 4.4.7 สารประกอบ $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05 - 0.1$ และ $y = 0.05 - 0.3$

รูปที่ 4.61 – 4.62 แสดงผลการนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05 - 0.3$  ที่เผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส หลังจากตรวจสอบวัฏภาคไม่พบการเปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด สารประกอบที่เติมสารเจือ Co เพียง  $y \leq 0.1$  จะมีพฤติกรรมการนำไฟฟ้าเหมือนกับสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  แต่ค่าการนำไฟฟ้าที่มี Co จะลดลง เมื่อเติมสารเจือ Co ในปริมาณ  $y \geq 0.2$  จะมีผลทำให้พฤติกรรมการนำไฟฟ้าเปลี่ยนไป นั่นคือค่าการนำไฟฟ้าในช่วงแรกที่เป็นแบบโลหะหายไป ซึ่งพบเพียงจุด  $T_{S \rightarrow M}$  โดยคาดว่าจุด  $T_{M \rightarrow S}$  อาจเลื่อนไปเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิที่ได้ทำการทดสอบ และเมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบที่เจือด้วย Co กับสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  พบว่า การเติมสารเจือ Co เข้าไปในสารประกอบระบบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง แต่อย่างไรก็ตามสาร  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05$  จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ  $69 \text{ S/cm}$  ที่อุณหภูมิห้อง และปริมาณของ Co ที่เพิ่มขึ้นทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง

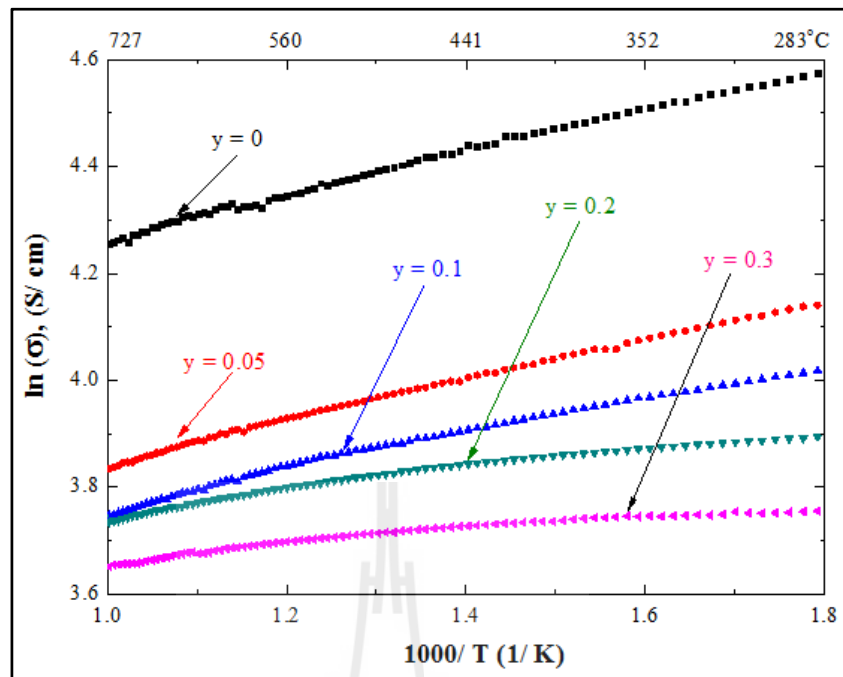
ส่วนสารประกอบ  $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05 - 0.3$  แสดงดังรูปที่ 4.63 - 4.64 สารประกอบทั้งหมดจะมีพฤติกรรมการนำไฟฟ้าแบบโลหะซึ่งเหมือนกันกับสารประกอบ

$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  และการเติมสารเจือ Co ในปริมาณที่มากขึ้นมีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง และเมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบทั้ง 2 ระบบ พบว่า  $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05$  จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $106 \text{ S/cm}$  ที่อุณหภูมิห้อง เมื่อพิจารณาค่า  $E_a$  ที่ได้จาก Arrhenius plots พบว่า การเจือด้วย Co ลงไปในสารประกอบ  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $x = 0.05 - 0.1$  จะทำให้ค่า  $E_a$  สูงขึ้น โดยค่า  $E_a$  ที่ได้จะอยู่ในช่วง  $0.034 - 0.038 \text{ eV}$  ซึ่งเป็นค่าที่มากกว่าสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  และ  $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  และจะเห็นได้ว่า  $E_a$  จะขึ้นกับชนิดของสารเจือ แต่ไม่ขึ้นกับปริมาณ

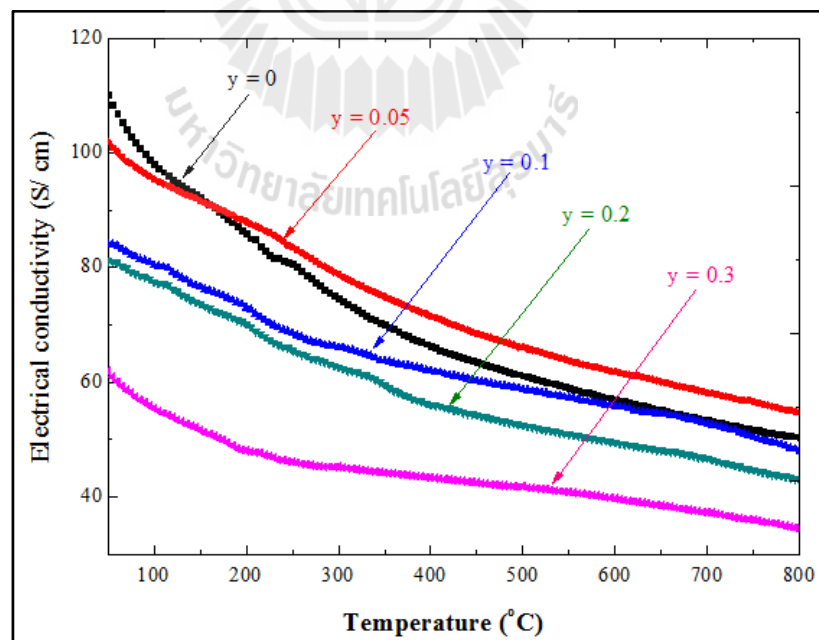


รูปที่ 4.61 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0 - 0.3$  สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel

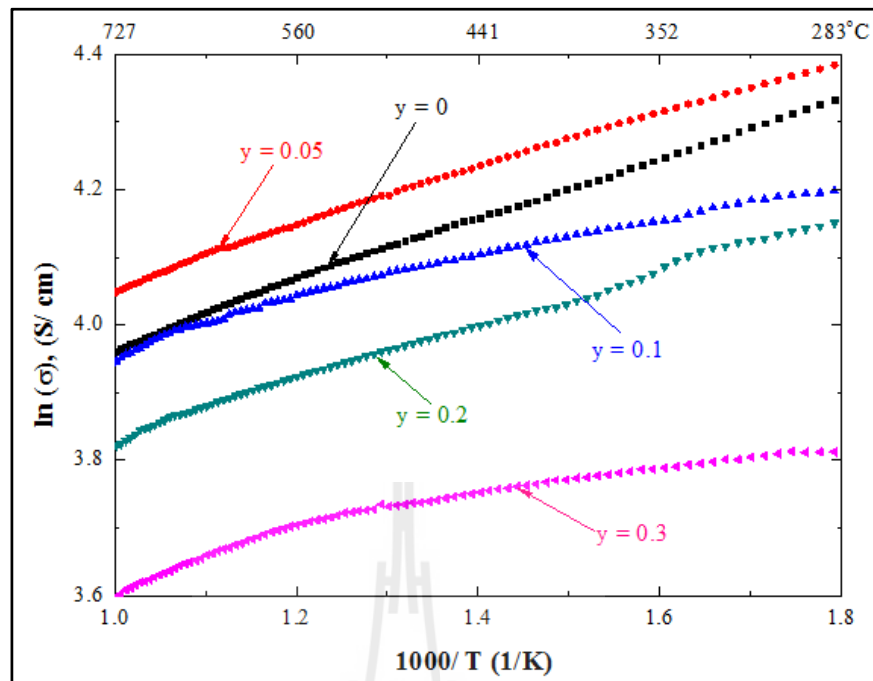




รูปที่ 4.62 Arrhenius plots ของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0 - 0.3$  สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel



รูปที่ 4.63 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของสารประกอบ  $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0 - 0.3$  สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel

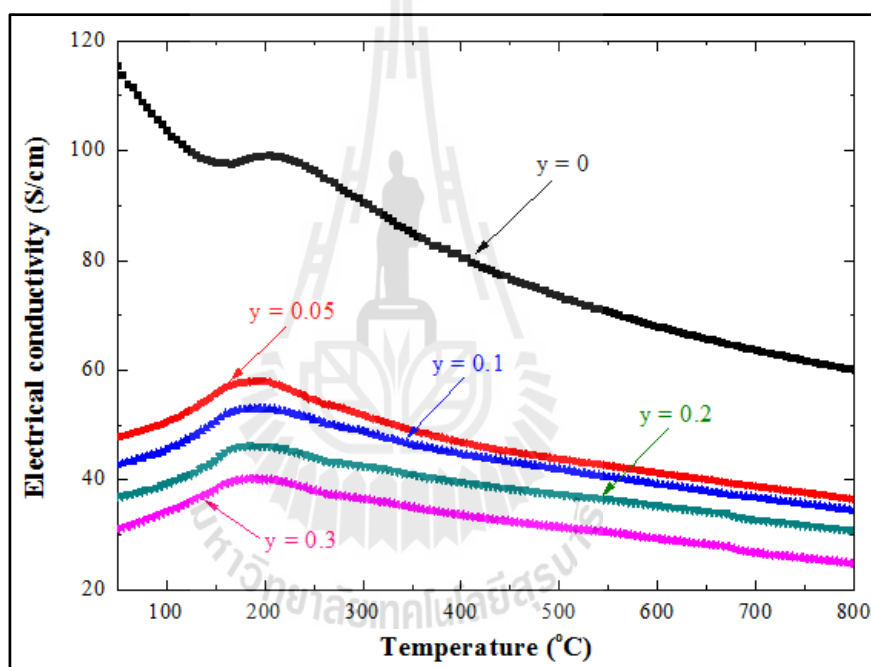


รูปที่ 4.64 Arrhenius plots ของสารประกอบ  $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0 - 0.3$  สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel

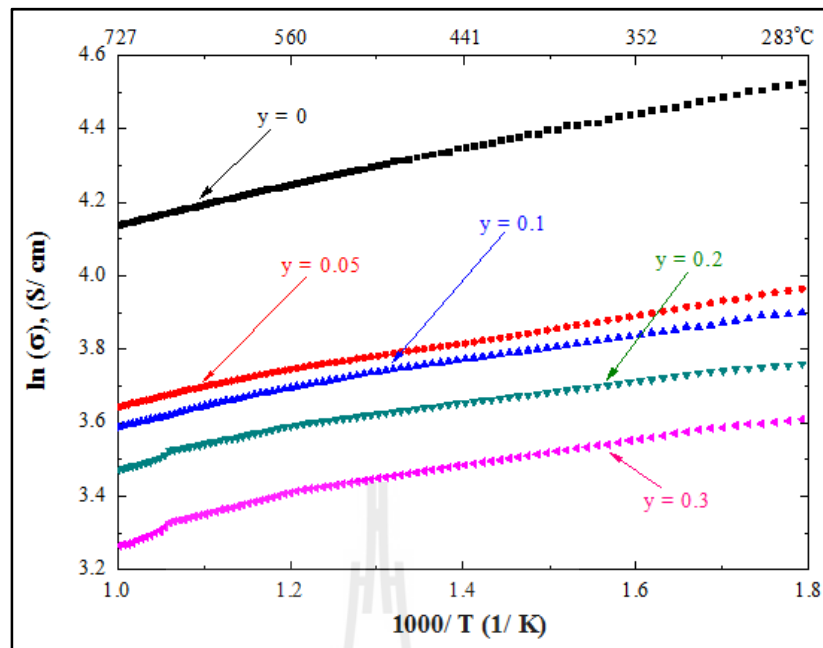
#### 4.4.8 สารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0.05 - 0.1$ และ $y = 0.05 - 0.3$

รูปที่ 4.65 – 4.66 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05 - 0.3$  ที่เผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส พบว่าการเติมสารเจือ Fe เข้าไปในระบบของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  จะทำให้พฤติกรรมการนำไฟฟ้าเปลี่ยนไป และแตกต่างจากสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  กล่าวคือ จะเกิดการนำไฟฟ้าแบบผสมระหว่างสารกึ่งตัวนำและเปลี่ยนไปเป็นแบบโลหะ ที่อุณหภูมิ  $T_{S \rightarrow M}$  แต่การเติมสารเจือ Fe ในปริมาณที่มากขึ้น ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงจุด  $T_{S \rightarrow M}$  แต่อย่างไรก็ตาม โดยค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุดของสารประกอบระบบนี้คือการเติมสารเจือเข้าไป  $y = 0.05$  ซึ่งมีค่าเท่ากับ 58 S/cm ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส แต่อย่างไรก็ตามค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบระบบนี้ยังมีค่าต่ำกว่าสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  และ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อพิจารณาสารประกอบระบบ  $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05 - 0.3$  ที่เผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส แสดงได้ดังรูปที่ 4.67 - 4.68 การเติมสารเจือชนิด Fe ในปริมาณ  $y \leq 0.1$  ลงในสารประกอบระบบ  $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  จะมีพฤติกรรมการนำไฟฟ้าเช่นเดียวกับสารประกอบ  $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานจะเป็นแบบโลหะ คือ การนำไฟฟ้าจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นนั่นเอง และค่าการนำไฟฟ้าจะลดลงอย่างต่อเนื่อง เมื่อมีการเติม

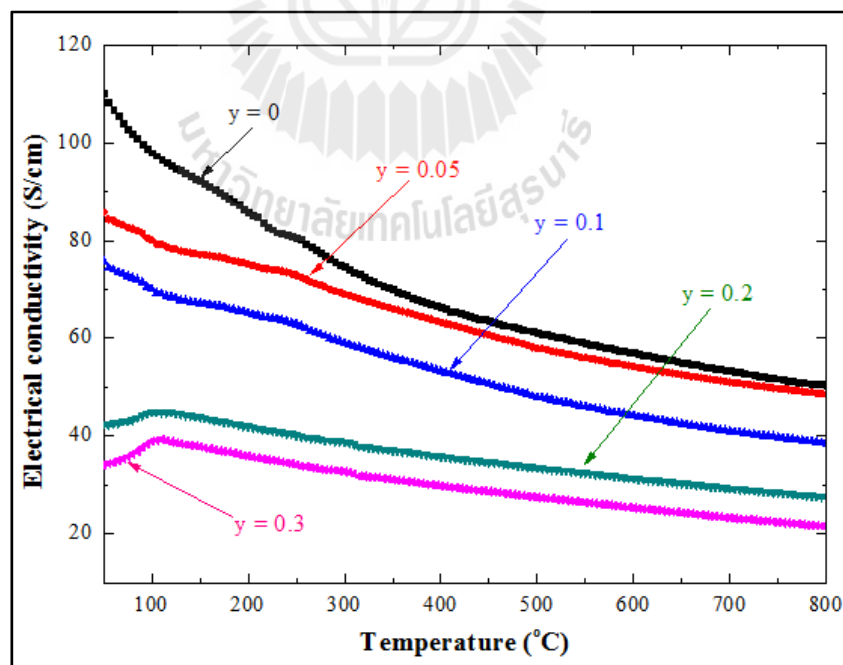
สารเจือ Fe ในปริมาณที่มากขึ้น และเมื่อพิจารณากราฟของสารประกอบที่เจือด้วย Fe ในปริมาณ  $y \geq 0.2$  พบว่า ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานจะลดลงอย่างมาก ซึ่งเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงของ วัฏภาคในสารประกอบนั่นเอง อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบทั้ง 2 ระบบ พบว่า สารประกอบ  $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$  และ  $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$  จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุดที่อุณหภูมิห้อง เท่ากับ 106 และ 107 S/cm ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาการนำไฟฟ้าโดยรวมแล้วพบว่า ชิ้นงานที่เติมสารเจือชนิด Co จะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า Fe อย่างไรก็ตามการเติมสารเจือ Fe ลงไปในสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  จะส่งผลทำให้ Ea ประมาณ 0.039 - 0.043 eV ซึ่งเป็นค่าที่สูงกว่าสารที่มีการเจือด้วย Sr และ Co



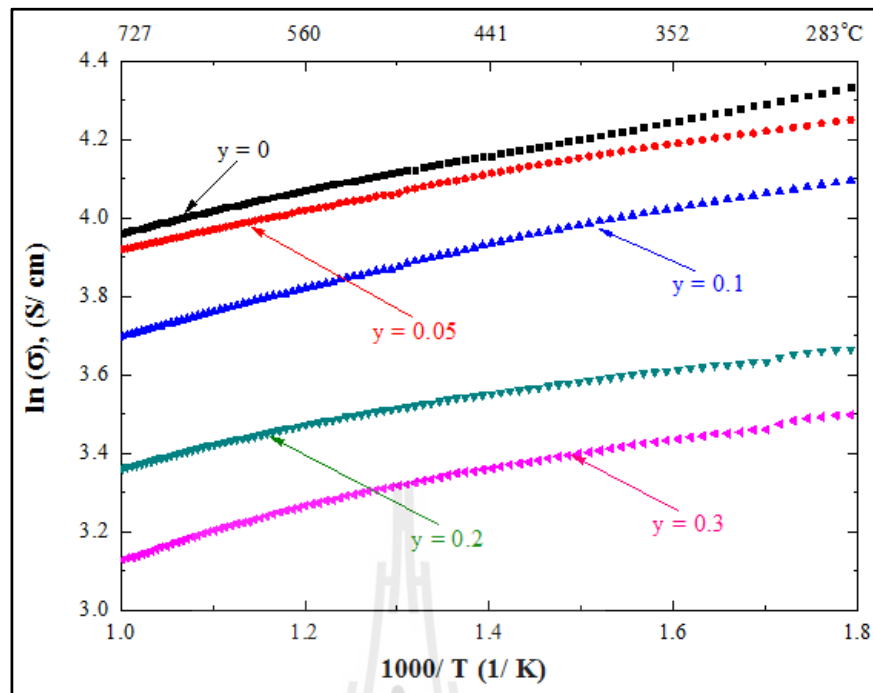
รูปที่ 4.65 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0 - 0.3$  สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel



รูปที่ 4.66 Arrhenius plots ของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0 - 0.3$   
สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel



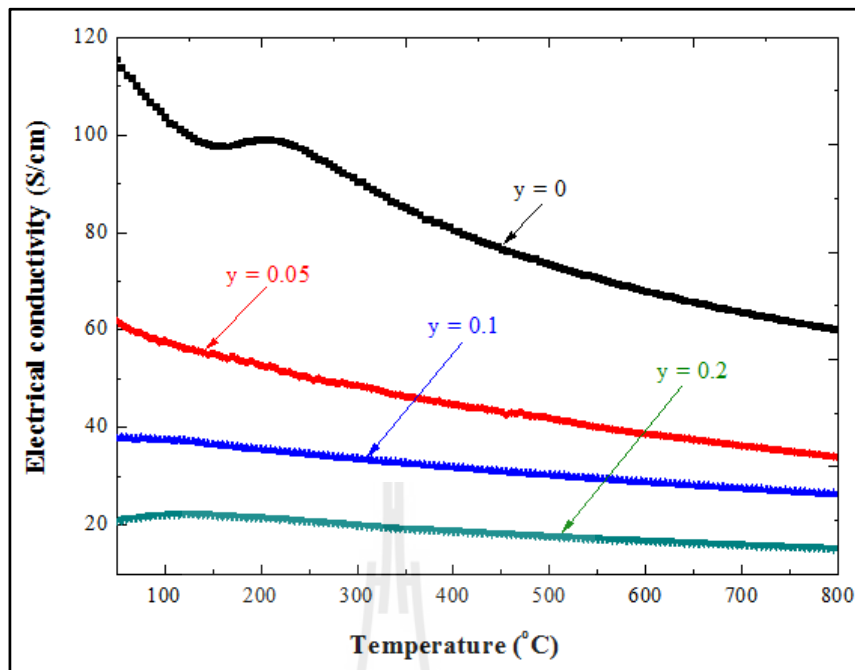
รูปที่ 4.67 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของสารประกอบ  $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$   
เมื่อ  $y = 0 - 0.3$  สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel



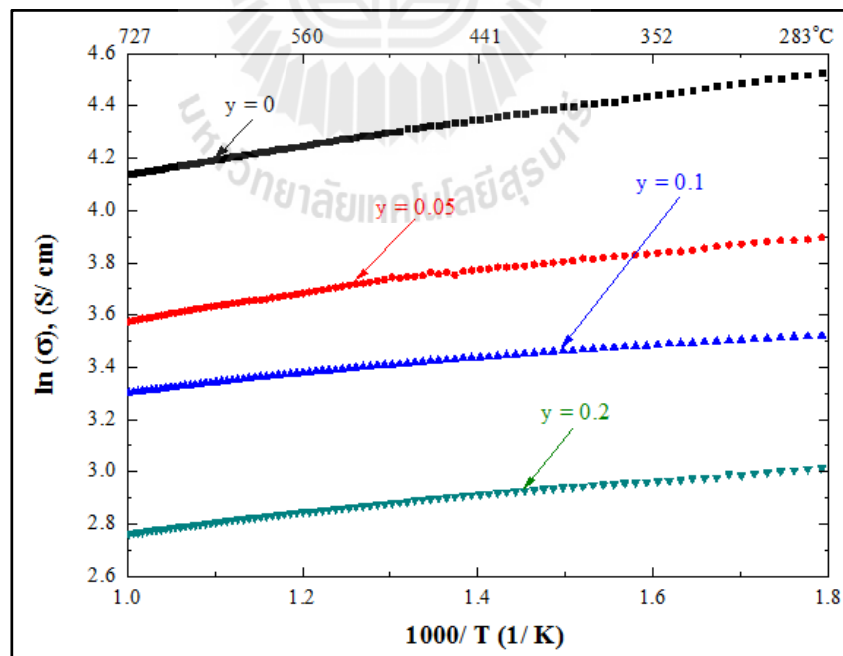
รูปที่ 4.68 Arrhenius plots ของสารประกอบ  $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0 - 0.3$   
สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel

#### 4.4.9 สารประกอบ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10\pm\delta}$ เมื่อ $y = 0.05, 0.1$ และ $0.2$

รูปที่ 4.69 - 4.70 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05, 0.1$  และ  $0.2$  ที่เผาผลาญที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส พบว่า การเติมสารเจือชนิด Mn จะมีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลงและต่ำกว่าสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  แต่เมื่อเติมสารเจือชนิด Mn ในปริมาณที่มากขึ้น คือ  $y \geq 0.1$  มีผลทำให้สารประกอบมีค่าการนำไฟฟ้าลดลงอย่างมาก ทั้งนี้เนื่องจากสารประกอบมีการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคเกิดขึ้น โดยสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$  จะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดในกลุ่มของสารประกอบระบบนี้ โดยมีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 66 S/cm ที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้การเจือด้วย Mn จะได้ค่า  $E_a$  เท่ากับ 0.035 - 0.037 eV



รูปที่ 4.69 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05$  0.1 และ 0.2



รูปที่ 4.70 Arrhenius plots ของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05$  0.1 และ 0.2

เมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าของสารที่เจือรวมระหว่าง Sr ที่แทนที่ในตำแหน่ง La และสารเจือชนิด Co Fe และ Mn ที่แทนที่ในตำแหน่งของ Ni พบว่า ชั้นงานที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด คือ ชั้นงานที่ไม่มีการเติมสารเจือในตำแหน่งของ Ni โดยชั้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  จะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดที่อุณหภูมิห้อง เท่ากับ 140 S/cm ส่วนการเติมสารเจือ Co Fe และ Mn เข้าไป จะส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของชั้นงานลดลงเรื่อยๆ ตามลำดับ

ตารางที่ 4.4 ตารางสรุปค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบทั้งหมด

Compositions	Conductivity at Temp (S/cm)					Ea (eV)	หมายเหตุ
	30°C	200°C	400°C	600°C	800°C		
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ -SSR*	22	41	52	49	45	0.017	$T_{M \rightarrow S} = -$ S/cm $T_{S \rightarrow M @ 270C} = 54$ S/cm
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ -SSR**	23	47	57	52	48	0.020	$T_{M \rightarrow S} = -$ S/cm $T_{S \rightarrow M @ 285C} = 58$ S/cm
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ -CG*	90	72	71	62	55	0.028	$T_{M \rightarrow S @ 170C} = 67$ S/cm $T_{S \rightarrow M @ 250C} = 81$ S/cm
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ -CG**	124	92	87	75	67	0.029	$T_{M \rightarrow S @ 170C} = 89$ S/cm $T_{S \rightarrow M @ 250C} = 101$ S/cm
$\text{La}_5\text{Ni}_4\text{O}_{13}$ -CG*	184	121	99	84	75	0.046	-
$\text{La}_5\text{Ni}_4\text{O}_{13}$ -CG**	118	83	84	72	64	0.042	$T_{M \rightarrow S @ 180C} = 82$ S/cm $T_{S \rightarrow M @ 200C} = 95$ S/cm

หมายเหตุ CG คือ Citrate gel method

SSR คือ Solid state reaction

\* คือ สารประกอบที่เผาเคลวไนซ์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

\*\* คือ สารประกอบที่เผาเคลวไนซ์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.4 ตารางสรุปค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบทั้งหมด (ต่อ)

Compositions	Conductivity at Temp (S/cm)					Ea (eV)	หมายเหตุ
	30°C	200°C	400°C	600°C	800°C		
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ *	140	99	80	68	60	0.021	$T_{M \rightarrow S @ 160C} = 111 \text{ S/cm}$ $T_{S \rightarrow M @ 205C} = 113 \text{ S/cm}$
$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ *	130	86	66	57	50	0.022	-
$\text{La}_{3.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ *	49	36	29	25	23	0.077	-
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ **	115	94	79	67	59	0.023	$T_{M \rightarrow S @ 150C} = 91 \text{ S/cm}$ $T_{S \rightarrow M @ 220C} = 95 \text{ S/cm}$
$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ **	99	80	62	52	46	0.022	$T_{M \rightarrow S @ 130C} = 83 \text{ S/cm}$ $T_{S \rightarrow M @ 170C} = 83 \text{ S/cm}$
$\text{La}_{3.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ **	13	27	24	21	19	0.073	-
$\text{La}_{3.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ **	2	6	7	7	7	0.072	-
$\text{La}_3\text{Sr}_1\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ **	2	4	4	4	5	0.074	-
$\text{La}_4\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10}$ *	88	72	64	57	52	0.029	$T_{M \rightarrow S @ 150C} = 69 \text{ S/cm}$ $T_{S \rightarrow M @ 230C} = 72 \text{ S/cm}$
$\text{La}_4\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{10}$ *	72	65	60	54	49	0.027	$T_{M \rightarrow S @ 110C} = 64 \text{ S/cm}$ $T_{S \rightarrow M @ 180C} = 69 \text{ S/cm}$

หมายเหตุ CG คือ Citrate gel method

SSR คือ Solid state reaction

\* คือ สารประกอบที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

\*\* คือ สารประกอบที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส



ตารางที่ 4.4 ตารางสรุปค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบทั้งหมด (ต่อ)

Compositions	Conductivity at Temp (S/cm)					Ea (eV)	หมายเหตุ
	30°C	200°C	400°C	600°C	800°C		
$\text{La}_4\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10}$ **	75	69	59	50	42	0.024	$T_{M \rightarrow S} @120C = 60 \text{ S/cm}$ $T_{S \rightarrow M} @230C = 66 \text{ S/cm}$
$\text{La}_4\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{10}$ **	66	63	55	47	40	0.027	$T_{M \rightarrow S} @110C = 58 \text{ S/cm}$ $T_{S \rightarrow M} @180C = 63 \text{ S/cm}$
$\text{La}_4\text{Ni}_{2.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10}$ *	65	70	62	53	47	0.041	$T_{M \rightarrow S} @115C = 54 \text{ S/cm}$ $T_{S \rightarrow M} @230C = 74 \text{ S/cm}$
$\text{La}_4\text{Ni}_{2.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{10}$ *	50	54	50	44	40	0.045	$T_{M \rightarrow S} @125C = 44 \text{ S/cm}$ $T_{S \rightarrow M} @180C = 57 \text{ S/cm}$
$\text{La}_4\text{Ni}_{2.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10}$ **	81	85	72	61	53	0.042	$T_{M \rightarrow S} @90C = 64 \text{ S/cm}$ $T_{S \rightarrow M} @240C = 91 \text{ S/cm}$
$\text{La}_4\text{Ni}_{2.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{10}$ **	61	66	56	47	40	0.043	$T_{M \rightarrow S} @75C = 52 \text{ S/cm}$ $T_{S \rightarrow M} @175C = 67 \text{ S/cm}$
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10}$ *	69	67	57	50	44	0.038	$T_{M \rightarrow S} @110C = 64 \text{ S/cm}$ $T_{S \rightarrow M} @210C = 67 \text{ S/cm}$
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{10}$ *	60	58	51	45	40	0.036	$T_{M \rightarrow S} @100C = 57 \text{ S/cm}$ $T_{S \rightarrow M} @195C = 58 \text{ S/cm}$
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{10}$ *	38	50	47	44	40	0.035	$T_{M \rightarrow S} = - \text{ S/cm}$ $T_{S \rightarrow M} @225C = 50 \text{ S/cm}$
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{10}$ *	31	43	42	40	38	0.034	$T_{M \rightarrow S} = - \text{ S/cm}$ $T_{S \rightarrow M} @190C = 43 \text{ S/cm}$

หมายเหตุ CG คือ Citrate gel method

SSR คือ Solid state reaction

\* คือ สารประกอบที่เผาเคลวไนซ์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

\*\* คือ สารประกอบที่เผาเคลวไนซ์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.4 ตารางสรุปค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบทั้งหมด (ต่อ)

Compositions	Conductivity at Temp (S/cm)					Ea (eV)	หมายเหตุ
	30°C	200°C	400°C	600°C	800°C		
$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10}$ *	106	88	71	62	55	0.035	-
$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{10}$ *	86	73	62	56	48	0.037	-
$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{10}$ *	83	70	56	49	43	0.035	-
$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{10}$ *	66	48	43	40	34	0.038	-
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10}$ **	62	59	46	38	33	0.035	$T_{M \rightarrow S} @100C = 58$ S/cm $T_{S \rightarrow M} @155C = 61$ S/cm
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{10}$ **	59	56	48	42	37	0.034	$T_{M \rightarrow S} @65C = 58$ S/cm $T_{S \rightarrow M} @130C = 59$ S/cm
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{10}$ **	39	49	44	39	36	0.036	$T_{M \rightarrow S} = -$ S/cm $T_{S \rightarrow M} @205C = 49$ S/cm
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{10}$ **	36	46	41	36	33	0.033	$T_{M \rightarrow S} = -$ S/cm $T_{S \rightarrow M} @190C = 46$ S/cm
$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10}$ **	48	54	45	40	37	0.034	$T_{M \rightarrow S} = -$ S/cm $T_{S \rightarrow M} @150C = 55$ S/cm
$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{10}$ **	49	51	43	37	33	0.034	$T_{M \rightarrow S} = -$ S/cm $T_{2@150C} = 53$ S/cm

หมายเหตุ CG คือ Citrate gel method

SSR คือ Solid state reaction

\* คือ สารประกอบที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

\*\* คือ สารประกอบที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.4 ตารางสรุปค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบทั้งหมด (ต่อ)

Compositions	Conductivity at Temp (S/cm)					Ea (eV)	หมายเหตุ
	30°C	200°C	400°C	600°C	800°C		
$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{10}$ **	40	46	37	32	29	0.037	$T_{M \rightarrow S} = -$ S/cm $T_{S \rightarrow M @ 150^\circ\text{C}} = 47$ S/cm
$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{10}$ **	35	41	32	27	24	0.034	$T_{M \rightarrow S} = -$ S/cm $T_{S \rightarrow M @ 150^\circ\text{C}} = 42$ S/cm
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10}$ *	47	58	47	41	36	0.034	$T_{M \rightarrow S} = -$ S/cm $T_{S \rightarrow M @ 200^\circ\text{C}} = 58$ S/cm
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{10}$ *	42	53	45	36	34	0.033	$T_{M \rightarrow S} = -$ S/cm $T_{S \rightarrow M @ 200^\circ\text{C}} = 53$ S/cm
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{10}$ *	36	46	40	35	31	0.030	$T_{M \rightarrow S} = -$ S/cm $T_{S \rightarrow M @ 190^\circ\text{C}} = 46$ S/cm
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10}$ *	30	40	34	29	25	0.036	$T_{M \rightarrow S} = -$ S/cm $T_{S \rightarrow M @ 190^\circ\text{C}} = 40$ S/cm
$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10}$ *	107	75	63	54	49	0.037	-
$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{10}$ *	86	65	53	44	39	0.036	-
$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{10}$ *	43	42	36	31	28	0.039	$T_{M \rightarrow S} = -$ S/cm $T_{S \rightarrow M @ 100^\circ\text{C}} = 45$ S/cm
$\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10}$ *	37	36	30	25	22	0.040	$T_{M \rightarrow S} = -$ S/cm $T_{S \rightarrow M @ 100^\circ\text{C}} = 39$ S/cm

หมายเหตุ CG คือ Citrate gel method

SSR คือ Solid state reaction

\* คือ สารประกอบที่เผาเคลวไนซ์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

\*\* คือ สารประกอบที่เผาเคลวไนซ์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.4 ตารางสรุปค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบทั้งหมด (ต่อ)

Compositions	Conductivity at Temp (S/cm)					Ea (eV)	หมายเหตุ
	30°C	200°C	400°C	600°C	800°C		
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10}$ **	53	67	55	45	39	0.043	$T_{M \rightarrow S} = -$ S/cm $T_{S \rightarrow M @ 180C} = 69$ S/cm
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{10}$ **	43	56	47	40	34	0.027	$T_{M \rightarrow S} = -$ S/cm $T_{S \rightarrow M @ 190C} = 56$ S/cm
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{10}$ **	39	50	43	36	32	0.042	$T_{M \rightarrow S} = -$ S/cm $T_{S \rightarrow M @ 200C} = 50$ S/cm
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{10}$ *	66	53	45	39	34	0.035	-
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{10}$ *	38	36	32	29	26	0.037	$T_{M \rightarrow S} = -$ S/cm $T_{S \rightarrow M @ 55C} = 38$ S/cm
$\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{10}$ *	19	22	19	17	15	0.037	$T_{M \rightarrow S} = -$ S/cm $T_{S \rightarrow M @ 130C} = 22$ S/cm

หมายเหตุ CG คือ Citrate gel method

SSR คือ Solid state reaction

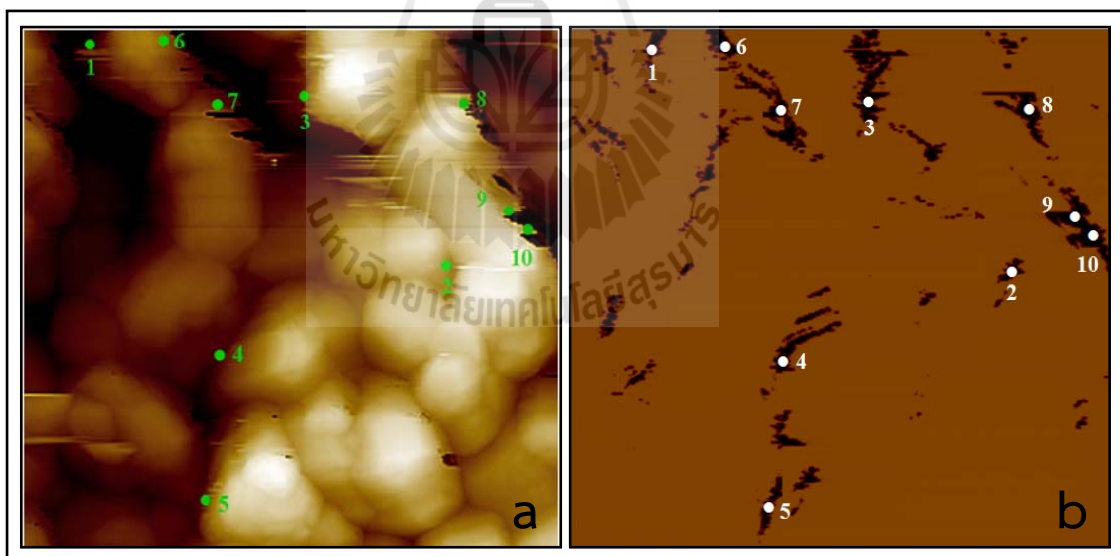
\* คือ สารประกอบที่เผาเคลวไน้ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

\*\* คือ สารประกอบที่เผาเคลวไน้ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

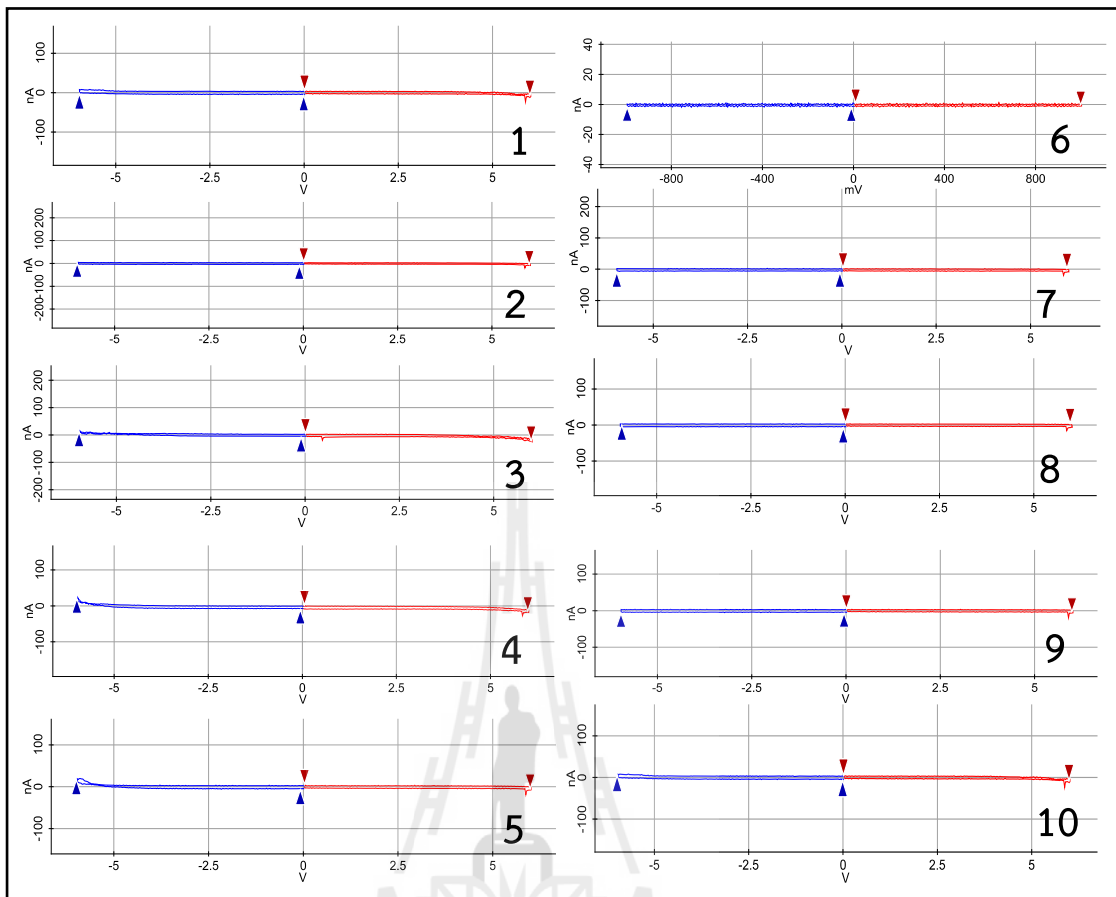
#### 4.5 การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของชั้นงาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ และ $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$

##### ด้วยเทคนิค Conductive Atomic Force Microscopy (C-AFM)

เทคนิค DC 4-point measurement เป็นผลจากการวัดค่าการนำไฟฟ้าของทั้งชั้นงาน (Bulk conductance) ซึ่งเป็นค่าการนำไฟฟ้ารวมที่ได้จากการนำไฟฟ้าของเกรน (Grain conductance) รวมกับการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรน (Grain boundary conductance) ตลอดทั้งชั้นงาน เทคนิค C-AFM เป็นอีกวิธีที่ถูกประยุกต์ใช้ในการตรวจสอบการนำไฟฟ้าเฉพาะจุดของตัวอย่าง เช่น ภายในเกรน หรือ ที่ขอบเกรน ซึ่งจะช่วยให้ทราบว่า การนำไฟฟ้าของชั้นงานส่วนใหญ่มาจากเกรน หรือ ขอบเกรนเป็นหลัก ถ้าค่าการนำไฟฟ้าของเกรนและขอบเกรนต่างกันมาก ขนาดของเกรนจะมีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของทั้งชั้นงาน งานวิจัยนี้ได้ทำการวัดค่าความต่างศักย์ (V) และค่ากระแสไฟฟ้า (I) เฉพาะจุดของสารหลัก  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส และ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นสารที่เติมสารเจือทำให้ค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องที่ดีที่สุด แล้วนำมาคำนวณค่าความต้านทานไฟฟ้า เพื่อตรวจสอบผลของสารเจือ Sr ที่มีต่อการนำไฟฟ้าของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$



รูปที่ 4.71 ภาพถ่ายและผลการวิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่ได้จากเทคนิค C-AFM a) โครงสร้างจุลภาค 2 มิติ  
b) สัญญาณภาพของค่าการนำไฟฟ้า



รูปที่ 4.72 ค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชั้นงาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  เทียบกับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้กับชั้นงาน ทั้ง 10 จุด

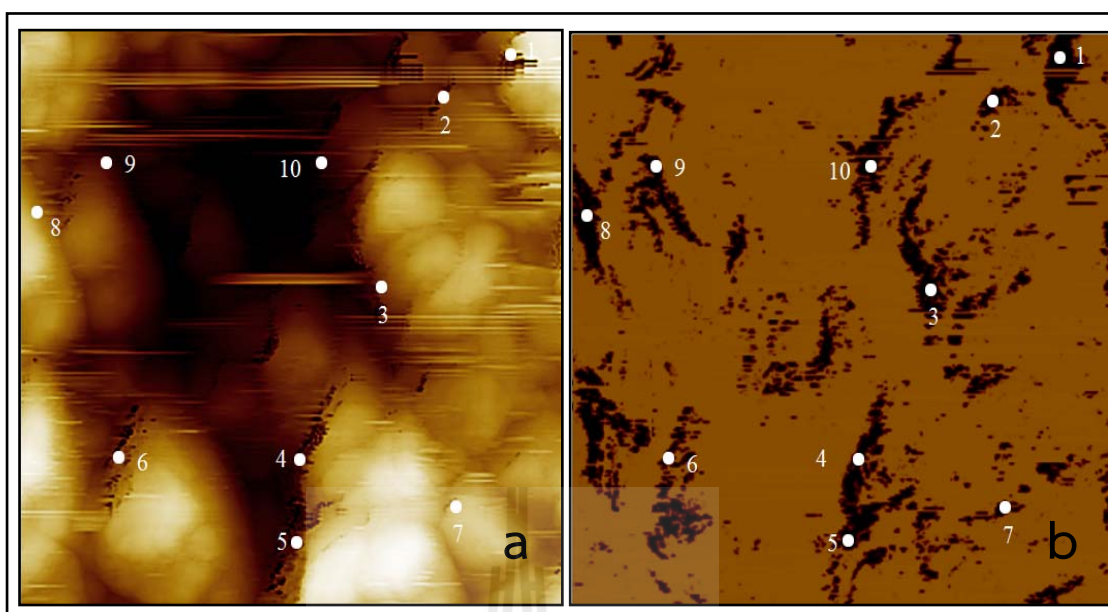
รูปที่ 4.71 ผลการวิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ซึ่งตรวจสอบได้โดยการเลื่อนปลายเข็มที่สามารถนำไฟฟ้าได้ (Conductive tip) ให้สัมผัส (Contact mode) กับผิวชั้นงาน โดยตรงจากนั้นจ่ายค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ( $\pm 6\text{V}$ ) เข้าไป แล้ววัดกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชั้นงานออกมา ซึ่งการวิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้าด้วยเทคนิคนี้ จะได้ภาพของโครงสร้างจุลภาค 2 มิติ ดังรูปที่ 4.71 a) และภาพแสดงจุดที่วัสดุมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านหรือบริเวณที่นำไฟฟ้าได้ ดังรูปที่ 4.71 b) ซึ่งสามารถบอกได้ว่า วัสดุชนิดนี้นำไฟฟ้าได้ดีที่ตำแหน่งใด กรณีที่วัสดุมีความต้านทานฉนวนทางไฟฟ้าสูงเกินกำหนดที่เครื่องวัดค่ากระแสได้ ภาพที่ได้จะเป็นพื้นที่ทึดล้วน แต่ถ้าวัสดุชนิดใดสามารถนำไฟฟ้าได้ดี เมื่อใช้เทคนิคนี้วิเคราะห์ จะได้ภาพที่มีจุดสีดำกระจายอยู่บนพื้นสีเทา โดยจุดสีดำที่เกิดขึ้นหมายถึงจุดที่ชั้นงานสามารถนำไฟฟ้าได้ดี หลังจากนั้นจะต้องพิจารณา รูป a) และ b) ประกอบการตัดสินใจว่าจุดสีดำเกิดขึ้นที่บริเวณใดของชั้นงาน ซึ่งจากการทดลองพบว่า จุดสีดำที่เกิดขึ้นตรงกับบริเวณขอบเกรนของชั้นงาน ประกอบกับเมื่อจ่ายค่าความต่าง

ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปตรวจสอบที่บริเวณขอบเกรน จะสามารถอ่านค่ากระแสไฟฟ้าได้ โดยจะได้กราฟ ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้าในแกน x (โดยแกน x จะมีค่าบวก (Trace) และ ลบ (Retrace) เนื่องจากมีการจ่ายค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเข้าไป +6 โวลต์ และ -6 โวลต์) และค่า กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชั้นงานในแกน y แสดงได้ดังรูปที่ 4.72 นอกจากนี้กราฟที่ได้ยังบอกให้ ทราบว่า เมื่อจ่ายค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าในปริมาณที่เท่ากันในทุก 10 จุด จุดใดที่มีการนำไฟฟ้า ต่ำ กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านจะมีค่าน้อย จึงทำให้เห็นกราฟในลักษณะเกือบเป็นเส้นตรงขนานกับ แกน x เช่นจุดที่ 1 2 และ 10 แต่ถ้าจุดใดที่นำไฟฟ้าได้ดี จะอ่านค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชั้นงาน ได้ สูง จึงทำให้ได้กราฟในลักษณะที่ไม่เป็นเส้นตรง โดยส่วนปลายของกราฟจะชี้ขึ้นและชี้ลง เช่นจุด ที่ 3 4 และ 5 นอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ได้จากการคำนวณ โดยใช้กฎของ โอห์ม (ตัวอย่างการคำนวณค่าความต้านทานไฟฟ้าของชั้นงานแสดงไว้ในภาคผนวก ค) แสดงผลใน ตารางที่ 4.5 พบว่า บางจุดจะมีความแตกต่างของค่าความต้านทานไฟฟ้า ทั้งนี้เกิดจากชั้นงานมีความ พรุณตัวที่สูง การใช้เทคนิค C-AFM ต้องเลื่อนตัวเข็มที่สามารถนำไฟฟ้าได้เข้าไปสัมผัสโดยตรงที่ บริเวณที่ต้องการตรวจสอบ เพราะถ้าเข็มไม่สัมผัสกับผิวชั้นงาน เมื่อจ่ายค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเข้าไป จะไม่พบกระแสที่ไหลออกจากชั้นงานนั่นเอง ซึ่งแตกต่างจาก AFM ในโหมดอื่นที่ตัวเข็มไม่ จำเป็นต้องสัมผัสกับผิวของชั้นงาน ดังนั้นจึงเกิดความผิดพลาดได้ง่ายเมื่อใช้เทคนิคนี้ วิเคราะห์ เนื่องจากการเลื่อนไปกลับของตัวเข็มเพื่อเก็บภาพสัญญาณไฟฟ้าบนวัสดุที่มีความพรุณตัว สูง อาจทำให้เข็มชนกับพื้นต่างระดับคือพื้นระหว่างเกรนและรูพรุณของชั้นงาน และเนื่องจากเข็ม สัมผัสกับผิวชั้นงานโดยตรง จึงทำให้เกิดความเสียหายที่ผิวชั้นงาน ซึ่งข้อเสียนี้อาจจะเกิดความ ผิดพลาดกับสัญญาณไฟฟ้าจากกลับ (Retrace) จึงทำให้ช่วง Retrace มีค่าความต้านทานที่สูงขึ้น นั่นเอง ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่า การรายงานผลความต้านทานไฟฟ้าของชั้นงาน สามารถ ใช้ Trace ในการรายงานได้เลย ซึ่งชั้นงาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  จะมีค่าความต้านทานไฟฟ้าเฉลี่ยของ ทั้ง 10 จุด เท่ากับ 0.326 โอห์ม แต่อย่างไรก็ตามเพื่อความชัดเจนของคำตอบ จึงได้ทำการจ่ายความ ต่างศักย์ไฟฟ้าเข้าไปตรงบริเวณเกรนของชั้นงาน (บริเวณพื้นสีเทา) เพื่อยืนยันผลการนำไฟฟ้าของ เกรน แต่กลับไม่พบกระแสที่ไหลออก ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า ชั้นงาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  จะสามารถนำไฟฟ้า ได้ดีที่บริเวณขอบเกรน

ตารางที่ 4.5 กระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวัด เมื่อจ่ายค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเข้าไปในชิ้นงาน และค่าความต้านทานไฟฟ้าของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่คำนวณได้จากเทคนิค C-AFM

จุดที่	Trace			Retrace			Average Resistance
	Voltage	Current	Resistance	Voltage	Current	Resistance	
	(V)	(nA)	(Ohm)	(V)	(nA)	(Ohm)	(Ohm)
1	5.979	12.856	0.465	5.979	11.817	0.506	0.486
2	5.886	12.532	0.470	5.886	9.285	0.634	0.552
3	5.979	27.141	0.220	5.886	19.285	0.305	0.263
4	5.768	26.881	0.215	5.878	29.865	0.197	0.206
5	5.818	22.130	0.263	5.841	24.470	0.239	0.251
6	5.885	20.095	0.293	5.937	19.978	0.297	0.295
7	5.818	20.644	0.282	5.841	6.438	0.907	0.282
8	5.839	18.116	0.322	5.869	7.723	0.760	0.322
9	5.862	22.077	0.266	5.843	7.505	0.779	0.266
10	5.979	12.856	0.465	5.979	11.817	0.506	0.486
		Average	0.326				
		STD	0.102				



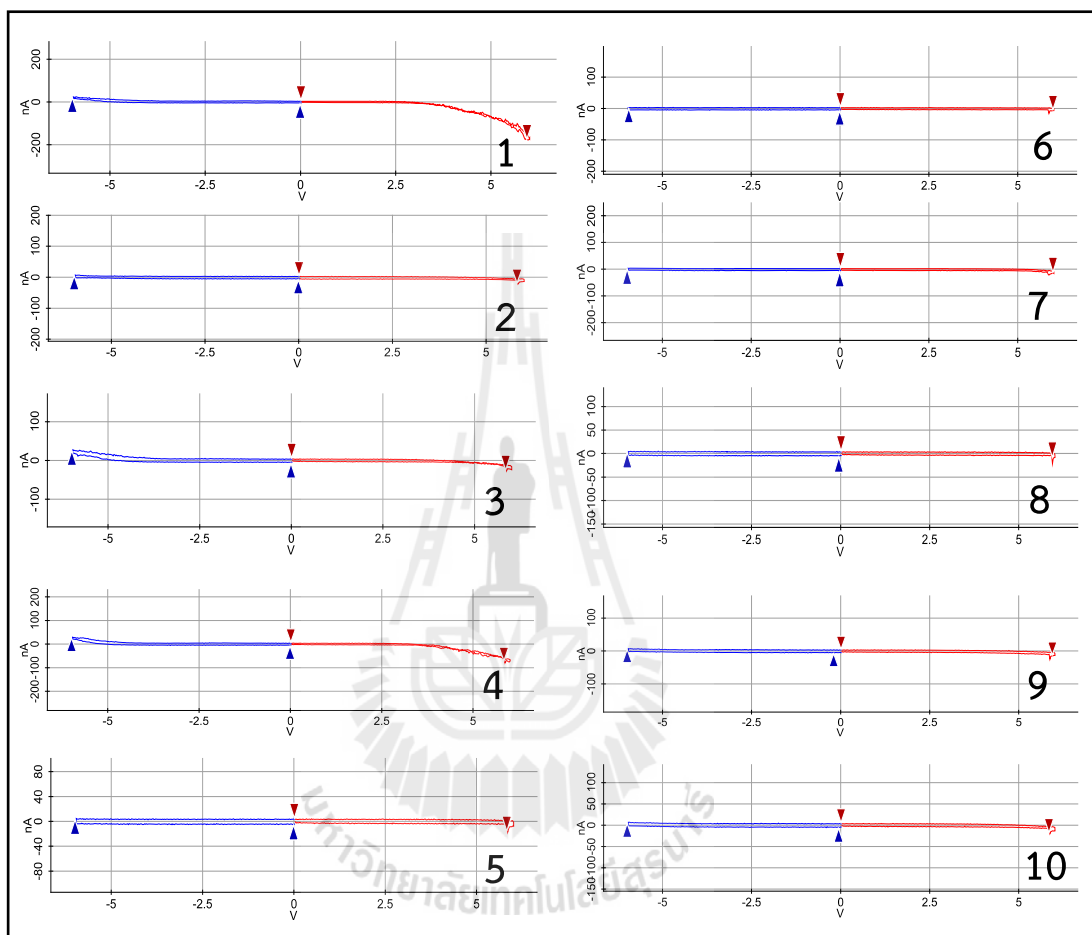


รูปที่ 4.73 ภาพถ่ายและผลการวิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ที่ได้จากเทคนิค C-AFM a) โครงสร้างจุดภาค 2 มิติ b) สัญญาณภาพของค่าการนำไฟฟ้า

รูปที่ 4.73 และ 4.74 คือผลการวิเคราะห์ค่ากระแสไฟฟ้าโดยการจ่ายค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าให้กับชิ้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ซึ่งหลักการและขั้นตอนการวิเคราะห์จะเหมือนกับชิ้นงาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  โดยจะพบจุดที่ชิ้นงานสามารถนำไฟฟ้าได้ (จุดสีดำ) กระจายตัวอยู่บนพื้นสีเทาซึ่งจุดสีดำดังกล่าวจะเกิดขึ้นที่บริเวณของขอบเกรนเช่นกันและเมื่อนำค่ากระแสไฟฟ้าที่อ่านได้ทั้ง 10 จุดไปคำนวณหาค่าความต้านทานไฟฟ้าตามกฎของโอห์มจะแสดงได้ดังตารางที่ 4.6 ซึ่งพบว่าชิ้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  จะมีค่าความต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ 0.216 โอห์ม

เมื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ค่าความต้านทานไฟฟ้าของชิ้นงาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  และ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  พบว่าชิ้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  จะมีจุดสีดำปรากฏจำนวนมากและสามารถวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชิ้นงานได้มากกว่า  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  จึงส่งผลให้การนำไฟฟ้าของชิ้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  มีค่าสูงกว่า  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  นั้นเอง ซึ่งจากการทดลองโดยเทคนิคนี้พบว่าชิ้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  มีค่าความต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ 0.216 โอห์ม ซึ่งเป็นค่าที่น้อยกว่าค่าที่ได้จากสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ซึ่งสอดคล้องกับค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้จากเทคนิค DC 4-point measurement นั้นเองจากผลการวัดค่าการนำไฟฟ้าด้วยวิธีนี้แสดงให้เห็นว่าสารเจือชนิด Sr จะเข้าไป

เกาะตรงบริเวณขอบเกรนจึงช่วยยับยั้งการ โตะของเกรนทำให้ชั้นงานมีขนาดเกรนที่เล็กกว่า ดังนั้นจำนวนเกรนจึงมีมากกว่าและชั้นงานมีพื้นที่ของขอบเกรนที่มากกว่าจึงส่งผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของชั้นงานมีแนวโน้มที่สูงกว่าด้วย



รูปที่ 4.74 ค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชั้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  เทียบกับค่าความต่าง ศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้กับชั้นงาน ทั้ง 10 จุด

ตารางที่ 4.6 กระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวัด เมื่อจ่ายค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเข้าไปในชิ้นงาน และค่าความต้านทานไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ที่คำนวณได้จากเทคนิค C-AFM

จุดที่	Trace			Retrace			Average
	Voltage	Current	Resistance	Voltage	Current	Resistance	Resistance
	(V)	(nA)	(Ohm)	(V)	(nA)	(Ohm)	(Ohm)
1	5.839	181.287	0.032	5.979	28.310	0.211	0.122
2	5.815	24.349	0.239	5.979	17.662	0.339	0.289
3	5.839	30.777	0.190	5.979	32.530	0.184	0.187
4	5.833	77.980	0.075	5.979	33.699	0.177	0.126
5	5.815	20.648	0.282	5.979	18.896	0.316	0.299
6	5.954	24.506	0.243	5.948	21.492	0.277	0.260
7	5.932	23.830	0.249	5.939	18.375	0.323	0.286
8	5.932	18.116	0.452	5.937	9.098	0.653	0.552
9	5.932	17.207	0.345	5.992	19.337	0.310	0.327
10	5.939	20.245	0.293	5.932	20.428	0.290	0.292
		Average	0.216				
		STD	0.102				

หมายเหตุ ตัวอย่างการคำนวณค่าความต้านทานไฟฟ้าของชิ้นงาน โดยเทคนิค C-AFM จะแสดงไว้ในภาคผนวก ก

## บทที่ 5

### บทสรุป

การศึกษาโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่มีโครงสร้างแบบ Ruddelsden popper เพื่อใช้เป็นวัสดุแก๊ทอโด สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง โดยมุ่งเน้นศึกษาปริมาณการเติมสารเจือชนิด Sr ลงในตำแหน่งของ La และเติมสารเจือชนิด Co Fe และ Mn ลงในตำแหน่งของ Ni และเติมสารเจือร่วมกันในตำแหน่ง La และ Ni โดยการสังเคราะห์สารด้วยวิธี Solid state reaction และ Citrate gel ซึ่งสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

#### 5.1 สารประกอบพื้นฐาน $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$

อุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สาร  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ด้วยวิธี Solid state reaction คือ อุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่ 1100 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ และการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส จะทำให้สารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  เกิดการแตกตัวเป็น  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  และ NiO ส่วนสาร  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel จะแสดงความเป็นวัฏภาคเดียวได้ เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 - 1100 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่กว้างกว่า Solid state reaction

โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction และวิธี Citrate gel ที่เผาผลึกที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะมีลักษณะเป็นรูพรุน โดยวัสดุที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction จะพบความผิดปกติที่มีลักษณะคล้ายรอยแตกที่ผิวของเกรน และรอยแตกจะกระจายทั่วทั้งชิ้นงาน แต่สำหรับวัสดุที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel จะไม่พบรอยแตก หรือความผิดปกติใด ๆ

สาร  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction มีการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำ ในช่วงอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 285 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนเป็นการนำไฟฟ้าแบบโลหะที่อุณหภูมิสูงกว่า 285 องศาเซลเซียส โดยค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 285 องศาเซลเซียส ของชิ้นงาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  คือ 58 S/cm ส่วนสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel จะมีลักษณะการนำไฟฟ้าแบบโลหะตั้งแต่อุณหภูมิห้องขึ้นไป และเปลี่ยนเป็นการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส การนำไฟฟ้าจะเปลี่ยนเป็นแบบโลหะอีกครั้ง ซึ่งการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel จะมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิห้องเท่ากับ 124 S/cm

การวิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel ด้วยเทคนิค C-AFM พบว่า การนำไฟฟ้าของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  มาจากการนำไฟฟ้าของขอบเกรนเป็นหลัก โดยค่าความต้านทานไฟฟ้าของ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  มีค่าเท่ากับ 0.326 โอห์ม

## 5.2 สารประกอบที่เติมสารเจือ Sr Co และ Fe

สารประกอบที่เติมสารเจือ Sr ในปริมาณ  $x = 0.05 - 0.2$  และสังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel จะแสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยว เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 - 1100 องศาเซลเซียส แต่เมื่อเติมสารเจือ Sr ในปริมาณ  $x \geq 0.3$  สารประกอบจะเกิดการแตกตัวเป็น  $n = 1$  RP และ NiO ส่วนสารประกอบที่เติมสารเจือ Co และ Fe จะมีวัฏภาคเดี่ยว เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 - 1100 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่าสารประกอบที่เจือด้วย Sr Co และ Fe ซึ่งเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะไม่ส่งผลทำให้เกิดเกรนที่มีขนาดแตกต่างกัน อย่างไรก็ตามเมื่อเติมสารเจือชนิด Sr Co และ Fe ลงไปในวัฏระบบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  จะส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้าที่ต่างกันโดยการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน เรียงจากมากไปน้อย เมื่อเติมสารเจือดังต่อไปนี้  $\text{Sr} > \text{Co} > \text{Fe}$  จากงานวิจัยนี้พบว่า ค่าการนำไฟฟ้าของ  $x = 0.05$  จะมีค่าสูงที่สุดที่อุณหภูมิห้องเท่ากับ 140 S/cm และเมื่อวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าเฉพาะจุดของสารนี้ ด้วยเทคนิค C-AFM พบว่ามีค่าเท่ากับ 0.216 โอห์ม ซึ่งเป็นค่าที่ต่ำกว่าชิ้นงาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$

## 5.3 สารประกอบที่เจือร่วมระหว่าง Sr กับ Co Fe และ Mn

ของ  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{B}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $x = 0.05 - 0.1$  และ  $y = 0.05 - 0.3$

สารประกอบระบบ  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $x = 0.05 - 0.1$  และ  $y = 0.05 - 0.3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel จะมีวัฏภาคเดี่ยว เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

สารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05 - 0.2$  และ  $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $y = 0.05 - 0.1$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel จะปรากฏวัฏภาคเดี่ยว เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ส่วนสารประกอบที่มีปริมาณ Fe ที่มากกว่านี้ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคเป็น  $\text{LaNiO}_3$  และ NiO

สารประกอบ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{2.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส จะแสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยว การเติมสารเจือ Mn ในปริมาณที่มากขึ้น จะเกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคเป็น  $\text{LaNiO}_3$  และ NiO

โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานทั้งหมด จะมีลักษณะเป็นรูพรุน ชนิดของสารเจือและปริมาณการเติมสารเจือ จะมีผลทำให้เกรนมีแนวโน้มที่ใหญ่ขึ้นเมื่อเทียบกับสารประกอบ  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  อย่างไร

ก็ตามเมื่อทดสอบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่มีการเติมสารเจือรวมลงในสูตรของ  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{3-y}\text{B}_y\text{O}_{10\pm\delta}$  เมื่อ  $x = 0.05 - 0.1$  และ  $B = \text{Co}, \text{Fe}$  และ  $\text{Mn}$  โดยที่  $y = 0.05 - 0.3$  พบว่า สารเจือที่เติมลงในระบบนี้ ไม่ช่วยทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานสูงกว่าสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  โดยชิ้นงาน  $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10\pm\delta}$  จะมีการนำไฟฟ้าสูงที่สุดที่อุณหภูมิห้อง โดยมีค่าเท่ากับ 106 S/cm

จากการวิจัยครั้งนี้สรุปได้ว่า การเติมสารเจือชนิด Sr ในปริมาณ  $x = 0.05$  จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุดที่อุณหภูมิห้องเท่ากับ 140 S/cm ซึ่งเป็นค่าที่สูงกว่าสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  และนอกจากนี้ยังพบว่า ชนิดของสารเจือจะส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานมากกว่าขนาดของเกรน และจำนวนชั้นของ  $n$  ที่มากขึ้น ส่งผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานสูงขึ้น โดยชิ้นงาน  $n = 4$  RP จะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดที่อุณหภูมิห้องเท่ากับ 184 S/cm

#### 5.4 ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ สามารถปรับปรุงและศึกษาขั้นต่อไปได้ดังนี้

1. ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน และคุณสมบัติสภาพทางเคมี ที่สภาวะการใช้งานจริง เมื่อนำไปประกอบกับวัสดุส่วนอื่น เช่น แอนโอด และ อิเล็กโทรไลต์
2. ทดสอบความเสถียรภาพทางเคมี ของชิ้นงานที่สภาวะการใช้งานจริง
3. ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน เมื่อทำการเติมสารเจือชนิดอื่น ๆ

## รายการอ้างอิง

- สุทิน คูหาเรืองรอง (2544). เอกสารประกอบการสอนวิชา 426408 Electronic Ceramic. สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- 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(19–25): 1837-1841.
- 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(13–14): 1205-1210.
- Armstrong, T., Prado, F. and Manthiram, A. (2001). Synthesis, crystal chemistry, and oxygen permeation properties of  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10}$  ( $0 \leq x \leq 1.5$ ). *Solid State Ionics* 140(1–2): 89-96.
- 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(8): 2721-2727.
- Bannikov, D. O., Safronov, A. P. and Cherepanov, V. A. (2006). Thermochemical characteristics of  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  oxides. *Thermochimica Acta* 451(1–2): 22-26.
- 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.
- 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.
- 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(5): 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.

- Ferkhi, M., Khelili, S., Zerroual, L., Ringuedé, A. and Cassir, M. (2009). Synthesis, structural analysis and electrochemical performance of low-copper content  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$  materials as new cathodes for solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta* 54(26): 6341-6346.
- 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.
- Greenblatt, M., Zhang, Z. and Whangbo, M. H. (1997). Electronic properties of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  and  $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ , Ln = La, Pr and Nd. *Synthetic Metals* 85(1-3): 1451-1452.
- Grenier, J. C., Bassat, J. M. and Mauvy, F. (2012). 13 - Novel cathodes for solid oxide fuel cells. *Functional Materials for Sustainable Energy Applications*. J. A. Kilner, S. J. Skinner, S. J. C. Irvine and P. P. Edwards, Woodhead Publishing: 402-444.
- 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.
- Klande, T., Cusenza, S., Gaczyński, P., Becker, K.D., Dörrer, L., Borchardt, G. and Feldhoff, A. (2012). In-situ Mössbauer studies of  $^{57}\text{Fe}$ -doped Ruddlesden-Popper type lanthanum nickel oxides. *Solid State Ionics* 222-223(0): 8-15.
- Lehtimäki, M., Yamauchi, H. and Karppinen, M. (2013). Stability of Ruddlesden-Popper-structured oxides in humid conditions. *Journal of Solid State Chemistry* 204(0): 95-101.
- Li, X. (2006). *Principle of Fuel Cells*. New York: Taylor & Francis Group.
- Lou, Z., Peng, J., Dai, N., Qiao, J., Yan, Y., Wang, Z., Wang, J. and Sun, K. (2012). High performance  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  cathode prepared by a facile sol-gel method for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications* 22(0): 97-100.
- 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., Prado, F. and Armstrong, T. (2002). Oxygen separation membranes based on intergrowth structures. *Solid State Ionics* 152–153(0): 647-655.
- 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(19–25): 1807-1810.
- Murata, A., Hai, C. and Matsuda, M. (2014). Cathode property and thermal stability of Pr and Nd mixed Ni-based Ruddlesden–popper oxide for low-temperature operating solid oxide fuel cell. *Materials Letters* 136(0): 292-294.
- Navas, C. and zur Loye, H.C. (1996). Conductivity studies on oxygen-deficient Ruddlesden–Popper phases. *Solid State Ionics* 93(1–2): 171-176.
- 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.
- 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(5): 955-960.
- Prado, F., Abate, A., Castillo, J. V., Caneiro, A. and Cuello, G. (2015). High temperature crystal chemistry of the  $n = 3$  Ruddlesden–Popper phase  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$ ." *Solid State Ionics* 270(0): 54-60.
- Prado, F., Kim, J. H. and Manthiram, A. (2011). Effects of Ga substitution on the high temperature properties of the  $n = 3$  Ruddlesden Popper system  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{Co}_{1.5-x/2}\text{Ga}_x\text{O}_{10-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ). *Solid State Ionics* 192(1): 241-244.
- Ryll, T., Reibisch, P., Schlagenhaut, L., Bieberle-Huetter, A., Döbeli, M., Rupp, J.L.M. and Gauckler, L.J. (2012). Lanthanum nickelate thin films deposited by spray pyrolysis: Crystallization, microstructure and electrochemical properties. *Journal of the European Ceramic Society* 32(8): 1701-1709.
- Singha, W. and Kuharungrong, S. (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: 77-82.

- Weng, X., Boldrin, P., Abrahams, I., Skinner, S.J., Kellici, S. and Darr, 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(5): 1123-1132.
- Weng, X., Knowles, J.C., Abrahams, I., Wu, Z. and Darr, J.A. (2011). In situ variable temperature X-ray diffraction studies on the transformations of nano-precursors to La–Ni–O phases. *Journal of Solid State Chemistry* 184(7): 1688-1694.
- Woolley, R.J. and Skinner, S.J. (2013). Novel  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  and  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  composites for solid oxide fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources* 243(0): 790-795.
- Woolley, R. J. and S. J. Skinner (2014). Functionally graded composite  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  and  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  solid oxide fuel cell cathodes. *Solid State Ionics* 255(0): 1-5.
- Wu, K.T., Soh, Y.A. and Skinner, S.J. (2013). Epitaxial growth of mixed conducting layered Ruddlesden–Popper  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$  and  $3$ ) phases by pulsed laser deposition. *Materials Research Bulletin* 48(10): 3783-3789.
- Yang, H., Tang, Y.K., Yao, L.D., Zhang, W., Li, Q.A., Li, F.Y., Jin, C.Q. and Yu, R.C. (2008). A superstructure modulation induced by La doping of the layered manganate  $\text{La}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ . *Journal of Alloys and Compounds* 454(1–2): 1-4.
- Zhang, G., Li, Q., Cao, J. and Cui, M. (2010). Defect structure and electrical properties of  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ . *Journal of Rare Earths* 28(2): 270-273.
- Zhang, Z. and Greenblatt, M. (1995). Synthesis, Structure, and Properties of  $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr},$  and  $\text{Nd}$ ). *Journal of Solid State Chemistry* 117(2): 236-246.



Pattern: PDF 50-0243 Radiation: 1.54060 Quality: Indexed

Formula		La <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10</sub>		d	2 $\theta$	l	h	k	l
Name		Nickel Lanthanum Oxide		3.80900	23.335	22	1	1	1
Name (mineral)				3.55476	25.030	4	1	1	3
Name (common)				3.48895	25.510	14	0	0	8
				3.17077	28.120	3	1	1	5
				2.77059	32.285	100	1	1	7
				2.73150	32.760	44	0	2	0
				2.70739	33.060	43	2	0	0
Lattice: Orthorhombic		Mol. weight = 891.72		2.41849	37.145	5	1	1	9
S.G.: F (0)		Volume [CD] = 828.02		2.35231	38.230	1	0	2	6
		Dx =		2.15240	41.940	16	0	2	8
		Dm =		2.13708	42.255	11	2	0	8
		l/ cor = -1.000		1.99787	45.357	8	0	0	14
a = 5.41500	alpha =			1.95397	46.435	1	0	2	10
b = 5.46700	beta =			1.92349	47.215	40	2	2	0
c = 27.97000	gamma =			1.87840	48.420	1	1	1	13
a/b = 0.99049	Z =			1.74688	52.330	3	0	0	16
c/b = 5.11615				1.72320	53.105	2	1	3	1
				1.70697	53.650	2	3	1	1
				1.68520	54.400	5	3	1	3
				1.67624	54.715	9	1	1	15
				1.61279	57.060	5	0	2	14
				1.60866	57.220	5	2	0	14
				1.58563	58.130	17	1	3	7
				1.57402	58.600	12	3	1	7
				1.50945	61.370	1	1	3	9
				1.47206	63.105	3	0	2	16
				1.38461	67.605	5	2	2	14
				1.36710	68.590	4	0	4	0
				1.35405	69.345	4	4	0	0
				1.29196	73.200	2	2	2	16
				1.26730	74.865	3	1	3	15
				1.22047	78.270	6	3	3	7
Primary Reference				1.21320	78.830	4	4	2	0
Publication: Private Communication									
Authors: de Deus Carvalho, M., Dept. Química e Bioquímica FCL, Lisboa, Portugal.									
Radiation: CuK $\alpha$ 1		Filter: F							
Wavelength: 1.54060		d-spacing:							
SS/FOM: 12.6 (0.034,71)									

Pattern: PDF 50-0244 Radiation: 1.54060 Quality: Indexed

Formula		La <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		d	2 $\theta$	l	h	k	l
Name		Nickel Lanthanum Oxide		3.78659	23.475	18	1	1	1
Name (mineral)				3.43143	25.945	11	0	0	6
Name (common)				3.35212	26.570	4	1	1	3
				2.80700	31.855	100	1	1	5
				2.72988	32.780	44	0	2	0
				2.70501	33.090	40	2	0	0
				2.32945	38.620	4	1	1	7
Lattice:		Orthorhombic		2.13829	42.230	13	0	2	6
S.G.:		F (0)		2.12081	42.595	13	2	0	6
		Mol. weight = 646.11		2.05673	43.990	7	0	0	10
		Volume [CD] = 605.09		1.96216	46.230	2	1	1	9
		Dx =		1.92119	47.275	44	2	2	0
		Dm =		1.71810	53.275	4	1	3	1
		l/ cor = -1.000		1.70418	53.745	3	3	1	1
a =	5.40400	alpha =		1.67921	54.610	12	1	1	11
b =	5.45400	beta =		1.64011	56.025	5	0	2	10
c =	20.53000	gamma =		1.63435	56.240	5	2	0	10
a/b	0.99083	Z =		1.58937	57.980	17	1	3	5
=				1.57869	58.410	16	3	1	5
c/b	3.76421			1.48528	62.480	1	1	3	7
=				1.44826	64.265	2	0	2	12
<p>Sample Preparation: Stoichiometric amounts of O99.99%) and 2 O399.999%) 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 Ond 2 O3The product obtained after auto-combustion was ground in air at 1173 K for 2 hours, followed by a thermal treatment in air at 1423 K. The final compound is better represented by 3 Ni2 O7 ! O3</p> <p>Unit Cell: Reference reports: a=5.400(2), b=5.452(2), c=20.52(1)</p> <p>General Comments: Cell parameters generated by least squares refinement</p>				1.40239	66.635	5	2	2	10
				1.36370	68.785	5	0	4	0
				1.35116	69.515	4	0	4	2
				1.27627	74.250	4	2	2	12
				1.26608	74.950	5	1	3	11
				1.25786	75.525	3	3	3	3
				1.22119	78.215	9	3	3	5
				1.21721	78.520	8	2	4	0
				1.21050	79.040	4	4	2	0
				Primary Reference					
Publication: Private Communication									
Authors: de Deus Carvalho, M., Dept. Química e Bioquímica FCL, Lisboa, Portugal.									
Radiation: CuK $\alpha$ 1		Filter: F							
Wavelength: 1.54060		d-spacing:							
SS/FOM: 14.7 (0.032,64)									

Pattern: PDF 81-1960 Radiation: 1.54060 Quality: Calculated

Formula		La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> .003		d	2 $\theta$	l	h	k	l	d	2 $\theta$	l	h	k	l
Name		Lanthanum Nickel Oxide		6.31140	14.021	49	0	0	2	1.42735	65.323	69	3	2	3
Name (mineral)				4.13785	21.457	7	0	1	2	1.42457	65.466	98	2	2	6
Name (common)				3.70164	24.022	350	1	1	1	1.37928	67.901	1	0	3	6
				3.15570	28.257	161	0	0	4	1.36997	68.427	47	0	4	0
				2.84913	31.372	999	1	1	3	1.36785	68.547	98	2	0	8
				2.73570	32.708	593	0	1	4	1.36785	68.547	98	4	0	0
				2.73570	32.708	593	2	0	0	1.33880	70.251	1	0	4	2
Lattice:		Orthorhombic		2.51005	35.743	10	2	0	2	1.33681	70.371	1	4	0	2
S.G.:		Bmab (64)		2.51005	35.743	10	0	2	2	1.32618	71.019	1	2	1	8
				2.40504	37.360	1	1	2	1	1.32164	71.301	1	1	4	1
				2.28204	39.455	3	2	1	2	1.31868	71.485	1	1	1	9
				2.11474	42.723	226	1	1	5	1.30107	72.605	1	3	2	5
				2.11474	42.723	226	1	2	3	1.29873	72.757	1	4	1	2
				2.10380	42.956	92	0	0	6	1.28393	73.733	13	3	3	1
				2.06709	43.758	270	2	0	4	1.26724	74.869	1	1	4	3
				2.06709	43.758	270	0	2	4	1.26228	75.214	3	0	0	10
				1.96404	46.183	1	0	1	6	1.25666	75.610	18	0	4	4
				1.93593	46.894	329	2	1	4	1.25502	75.726	20	4	0	4
				1.93593	46.894	329	2	2	0	1.24857	76.187	56	3	1	7
				1.85082	49.189	4	2	2	2	1.24857	76.187	56	1	3	7
				1.75815	51.969	1	1	2	5	1.23388	77.260	54	3	3	3
				1.75462	52.082	5	0	3	2	1.23160	77.430	29	0	1	10
				1.71653	53.328	46	1	3	1	1.23160	77.430	29	2	3	6
				1.71444	53.398	48	3	1	1	1.22496	77.929	51	2	4	0
				1.66769	55.019	62	2	0	6	1.22307	78.072	85	2	2	8
				1.66769	55.019	62	0	2	6	1.22307	78.072	85	4	1	4
				1.65016	55.654	85	2	2	4	1.20252	79.669	1	2	4	2
				1.63467	56.228	104	1	1	7	1.20144	79.755	1	4	2	2
				1.60211	57.476	194	1	3	3	1.19406	80.348	1	0	3	8
				1.60041	57.543	198	3	1	3	1.17597	81.844	1	1	4	5
				1.57785	58.444	44	0	0	8	1.16140	83.097	1	3	2	7
				1.51625	61.065	1	0	1	8	1.14916	84.183	21	3	3	5
				1.50735	61.465	1	3	2	1	1.14802	84.286	18	0	4	6
				1.47694	62.873	4	2	3	2	1.14677	84.399	33	2	0	10
				1.45227	64.066	1	1	2	7	1.14677	84.399	33	4	0	6
				1.42735	65.323	69	3	1	5	1.14195	84.838	43	2	4	4
ICSD Collection Code: 073377															
Temperature Of Data Collection: REM		TEM 22 C													
Note: Rietveld profile refinement applied															
Temperature Factor: ITF															
Article Title: Structure of the interstitial oxygen defect in La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> +d															
Wyckoff Sequence: g f e3 a (BMAB)															
ANX: AB2X4															
Structure															
Publication: Phys. Rev. B: Condens. Matter															
Detail: volume 40, page 2187 (1989)															
Authors: Jorgensen, J.D., Dabrowski, B., Pei, S.-Y., Richards, D.R., Hinks, D.G.															
Primary Reference															
Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++															
Radiation: CuK $\alpha$ 1		Filter: Not specified													
Wavelength: 1.54060		d-spacing:													
SS/FOM: 96.5 (0.0076,41)															

Pattern: PDF 87-2456 Radiation: 1.54060 Quality: Calculated

Formula		La <sub>2</sub> ( Ni O <sub>4.1</sub> )		d	2θ	l	h	k	l	d	2θ	l	h	k	l
Name		Lanthanum Nickel Oxide		6.33595	13.966	34	0	0	2	1.42764	65.308	84	3	1	5
Name (mineral)				4.13785	21.457	10	1	0	2	1.42545	65.420	86	2	2	6
Name (common)				3.69567	24.061	321	1	1	1	1.42545	65.420	86	3	2	3
				3.29870	27.008	1	1	1	2	1.37928	67.901	4	3	0	6
				3.16798	28.145	156	0	0	4	1.37032	68.407	65	2	0	8
				2.85089	31.352	999	1	1	3	1.36600	68.653	93	4	0	0
				2.73200	32.754	688	2	0	0	1.36600	68.653	93	3	2	4
Lattice:		Tetragonal		2.50872	35.763	14	2	0	2	1.33532	70.461	1	4	0	2
S.G.:		P4 <sub>2</sub> /ncm (138)		2.44976	36.654	1	1	1	4	1.32916	70.836	1	2	1	8
				2.39937	37.452	22	2	1	1	1.32289	71.223	1	1	1	9
				2.27990	39.494	3	2	1	2	1.31803	71.526	9	4	1	1
a =		5.46400		2.11915	42.630	194	1	1	5	1.30065	72.633	3	3	2	5
b =		12.67190		2.11198	42.782	156	0	0	6	1.29715	72.860	2	4	1	2
c =		1.00000		2.11198	42.782	156	2	1	3	1.28788	73.470	1	3	3	0
a/b =		2.31916		2.06893	43.717	321	2	0	4	1.28128	73.911	13	3	3	1
c/b =				1.96995	46.037	2	1	0	6	1.26719	74.873	5	0	0	10
				1.93182	46.999	319	2	2	0	1.26444	75.064	5	4	1	3
				1.84783	49.274	3	2	2	2	1.26207	75.229	2	3	3	2
				1.75909	51.940	10	2	1	5	1.25436	75.773	32	4	0	4
				1.75045	52.215	8	3	0	2	1.24990	76.091	82	3	1	7
				1.72787	52.950	1	3	1	0	1.23189	77.408	58	3	2	6
				1.71203	53.479	69	3	1	1	1.23189	77.408	58	3	3	3
				1.67092	54.904	83	2	0	6	1.22488	77.935	61	2	2	8
				1.66699	55.044	46	3	1	2	1.22179	78.169	103	4	2	0
				1.64935	55.684	83	2	2	4	1.22179	78.169	103	4	1	4
				1.63926	56.057	109	1	1	7	1.19969	79.895	1	4	2	2
				1.59924	57.589	303	2	1	6	1.19521	80.255	1	3	0	8
				1.59924	57.589	303	3	1	3	1.19306	80.429	1	3	3	4
				1.58399	58.196	42	0	0	8	1.17436	81.981	8	4	2	3
				1.57898	58.398	23	3	0	4	1.17436	81.981	8	4	1	5
				1.53638	60.182	1	2	2	5	1.16761	82.558	1	3	1	8
				1.52135	60.839	1	1	0	8	1.16202	83.042	1	3	2	7
				1.51691	61.036	1	3	1	4	1.14955	84.148	22	2	0	10
				1.50472	61.584	4	3	2	1	1.14814	84.275	22	3	3	5
				1.47387	63.019	8	3	2	2	1.14700	84.378	37	4	0	6
				1.45460	63.952	1	2	1	7	1.13995	85.022	66	4	2	4
ICSD Collection Code: 084220															
Temperature Factor: ATF															
Article Title: Crystal structure of tetragonal form of La <sub>2</sub> Ni O <sub>4+x</sub>															
Wyckoff Sequence: i2 e d b a (P4 <sub>2</sub> /NCMZ)															
ANX: AB2X4															
Structure															
Publication: J. Phys. Soc. Jpn.															
Detail: volume 58, page 3616 (1989)															
Authors: Kajitani, T., Hosoya, S., Hirabayashi, M., Fukuda, T., Onozuka, T.															
Primary Reference															
Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++															
Radiation: CuKα1		Filter: Not specified													
Wavelength: 1.54060		d-spacing:													
SS/FOM: 208.7 (0.0038,38)															

Pattern: PDF 01-070-2680 Radiation: 1.54060 Quality: Star (\*)

<b>Formula</b> La4 Co3 O10		<b>d</b>		<b>2<math>\theta</math></b>	<b>l</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>d</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>l</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
<b>Name</b> Lanthanum Cobalt Oxide		27.8048	0	3.175	1	0	0	1	2.23439	40.333	1	2	0	7
<b>Name (mineral)</b>		13.9024	0	6.353	15	0	0	2	2.15069	41.975	220	0	2	8
<b>Name (common)</b>		9.26828		9.535	1	0	0	3	2.14023	42.190	118	0	0	13
		6.95121		12.725	12	0	0	4	2.14023	42.190	118	-2	0	8
		5.56097		15.924	1	0	0	5	2.13300	42.340	113	2	0	8
		4.63414		19.137	7	0	0	6	2.11562	42.705	27	-1	1	11
									2.11081	42.807	27	1	1	11
<b>Lattice:</b> Monoclinic		3.81613		23.291	274	-1	1	1	2.04901	44.165	1	0	2	9
<b>S.G.:</b> C2/m (12)		3.81613		23.291	274	1	1	1	2.04035	44.362	1	-2	0	9
<b>Mol. weight =</b> 892.42		3.55957		24.996	52	-1	1	3	2.03331	44.524	1	2	0	9
<b>Volume [CD] =</b> 824.87		3.55957		24.996	52	1	1	3	1.98606	45.642	157	1	1	12
<b>Dx =</b> 7.18		3.47560		25.610	218	0	0	8	1.98606	45.642	157	0	0	14
<b>Dm =</b>		3.16980		28.129	41	-1	1	5	1.95083	46.514	18	0	2	10
<b>l/lcor =</b> 3.390		3.16244		28.196	41	1	1	5	1.94370	46.695	12	-2	0	10
<b>a =</b> 5.41790	<b>alpha =</b>	3.08943		28.876	1	0	0	9	1.93693	46.868	16	2	0	10
<b>b =</b> 5.47560	<b>beta =</b> 90.200	2.96554		30.110	1	-1	1	6	1.92563	47.159	534	2	2	0
<b>c =</b> 27.80500	<b>gamma =</b>	2.95832		30.186	1	1	1	6	1.87180	48.602	18	-1	1	13
<b>a/b</b> = 0.98946	<b>Z =</b> 4	2.76843		32.311	994	-1	1	7	1.86787	48.711	18	1	1	13
<b>c/b</b> = 5.07798		2.76157		32.393	999	1	1	7	1.85693	49.017	1	2	2	4
<b>ANX:</b> A3B4X10		2.73780		32.682	590	0	2	0	1.85693	49.017	1	-2	2	4
<b>Analysis:</b> Co3 La4 O10		2.70893		33.041	559	2	0	0	1.84490	49.357	1	2	0	11
<b>Formula from original source:</b> La4 Co3 O10		2.66067		33.658	5	-2	0	2	1.82102	50.049	1	-2	2	5
<b>ICSD Collection Code:</b> 51177		2.66067		33.658	5	2	0	2	1.81823	50.131	1	2	2	5
<b>Wyckoff Sequence:</b> j2 i10 f e d a(C12/M1)		2.54734		35.203	2	0	2	4	1.77979	51.291	1	-2	2	6
<b>Unit Cell Data Source:</b> Powder Diffraction		2.52703		35.495	1	0	0	11	1.77666	51.388	1	2	2	6
		2.52703		35.495	1	-2	0	4	1.76867	51.637	8	-1	1	14
		2.52107		35.582	1	2	0	4	1.76867	51.637	8	0	2	12
		2.41279		37.236	73	-1	1	9	1.76386	51.789	4	1	1	14
		2.40695		37.330	72	1	1	9	1.76386	51.789	4	-2	0	12
		2.35717		38.148	16	0	2	6	1.75779	51.981	4	2	0	12
		2.34223		38.401	8	-2	0	6	1.73780	52.624	50	0	0	16
		2.33512		38.522	8	2	0	6	1.72647	52.997	25	1	3	1
		2.31707		38.835	9	0	0	12	1.72647	52.997	25	-1	3	1
		2.25701		39.911	1	-1	1	10	1.71218	53.474	23	3	1	1
		2.25421		39.963	1	0	2	7	1.71218	53.474	23	-3	1	1
		2.25170		40.009	1	1	1	10						
<b>Radiation:</b> CuK $\alpha$ 1														
<b>Wavelength:</b> 1.54060														
<b>SS/FOM:</b> 162.8 (0.0034,54)														
<b>Filter:</b> Not specified														
<b>d-spacing:</b>														



Pattern: PDF 01-089-8309 Radiation: 1.54060 Quality: Indexed

Formula (La <sub>1.67</sub> Sr <sub>0.33</sub> )NiO <sub>4</sub>		d	2 $\theta$	l	h	k	l	d	2 $\theta$	l	h	k	l
Name Lanthanum Strontium Nickel Oxide		6.35430	13.926	40	0	0	2	1.14021	84.998	40	2	2	6
Name (mineral)		3.66428	24.270	272	1	0	1	1.13089	85.866	55	3	1	4
Name (common)		3.17715	28.062	146	0	0	4	1.10602	88.288	51	1	0	11
		2.83969	31.479	999	1	0	3	1.08918	90.020	1	2	1	9
		2.70596	33.078	719	1	1	0	1.05863	93.378	9	2	0	10
		2.48962	36.047	17	1	1	2	1.05863	93.378	9	0	0	12
		2.11726	42.670	280	1	0	5	1.05768	93.487	12	3	2	1
		2.11726	42.670	280	0	0	6	1.05074	94.294	24	3	1	6
		2.06005	43.916	309	1	1	4	1.04373	95.127	17	3	0	7
		1.91340	47.479	326	2	0	0	1.02954	96.869	58	3	2	3
		1.83214	49.724	3	2	0	2	1.02954	96.869	58	2	2	8
		1.69609	54.022	57	2	1	1	0.98621	102.718	3	1	1	12
		1.66790	55.012	88	1	1	6	0.97940	103.719	15	3	2	5
		1.64028	56.019	136	2	0	4	0.96264	106.297	27	3	1	8
		1.64028	56.019	136	1	0	7	0.95756	107.113	63	2	1	11
		1.58680	58.083	286	2	1	3	0.94717	108.833	1	3	0	9
		1.58680	58.083	286	0	0	8	0.94717	108.833	1	1	0	13
		1.41959	65.725	146	2	1	5	0.92630	112.523	7	2	2	10
		1.41959	65.725	146	2	0	6	0.92630	112.523	7	2	0	12
		1.36995	68.428	53	1	1	8	0.92567	112.641	8	4	1	1
		1.35298	69.408	75	2	2	0	0.91628	114.425	31	4	0	4
		1.32476	71.107	1	1	0	9	0.91628	114.425	31	3	2	7
		1.32331	71.197	1	2	2	2	0.90776	116.114	7	0	0	14
		1.27086	74.620	4	0	0	10	0.90663	116.343	32	4	1	3
		1.26922	74.733	10	3	0	1	0.90198	117.300	12	3	3	0
		1.24532	76.422	81	2	2	4	0.89303	119.212	1	3	3	2
		1.24532	76.422	81	2	1	7	0.87638	123.034	15	3	1	10
		1.22224	78.135	69	3	0	3	0.87183	124.146	21	4	1	5
		1.22224	78.135	69	2	0	8	0.87183	124.146	21	4	0	6
		1.21014	79.068	68	3	1	0	0.86770	125.185	13	3	3	4
		1.18877	80.779	1	3	1	2	0.86062	127.030	14	1	1	14
		1.15031	84.079	17	1	1	10	0.85631	128.200	28	3	0	11
		1.14021	84.998	40	3	0	5	0.85570	128.369	31	4	2	0
ANX: AB2X4 Analysis: La <sub>1.67</sub> NiO <sub>4</sub> Sr <sub>0.33</sub> Formula from original source: (La <sub>1.67</sub> Sr <sub>0.33</sub> )NiO <sub>4</sub> ICSD Collection Code: 88632 Temperature of Data Collection: 298 K Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factors reported/abstracted Wyckoff Sequence: e2 c a(14/MMM) Unit Cell Data Source: Powder Diffraction													
Structure Publication: J. Solid State Chem. Detail: volume 145, page 401 (1999) Authors: Millburn, J.E., Green, M.A., Neumann, D.A., Rosseinsky, M.J. Primary Reference Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++													
Radiation: CuK $\alpha$ 1		Filter: Not specified											
Wavelength: 1.54060		d-spacing:											
SS/FOM: 117.2 (0.0069,37)													

## Pattern: PDF 33-0711 Radiation: 1.54060 Quality: Indexed

Formula		La Ni O3		d	2 $\theta$	l	h	k	l
Name		Lanthanum Nickel Oxide		3.84000	23.144	35	1	0	1
Name (mineral)				2.73200	32.754	100	1	1	0
Name (common)				2.70100	33.140	85	0	1	2
				2.22300	40.548	25	0	2	1
				2.18900	41.207	11	0	0	3
				1.92000	47.306	70	2	0	2
				1.72400	53.078	8	2	1	1
				1.70800	53.615	7	1	1	3
				1.57650	58.499	25	3	0	0
				1.57020	58.757	35	1	2	2
				1.55150	59.536	16	1	0	4
				1.36400	68.768	14	2	2	0
				1.34840	69.678	12	0	2	4
				1.28490	73.668	2	1	3	1
				1.27860	74.092	6	3	0	3
				1.21780	78.475	15	3	1	2
				1.20900	79.157	15	2	1	4
				1.15770	83.422	7	2	2	3
				1.14870	84.224	5	2	0	5
				1.11200	87.691	9	0	4	2
				1.06940	92.160	3	3	2	1
				1.05850	93.392	5	1	2	5
				1.03070	96.724	4	2	3	2
				1.03070	96.724	4	4	1	0
				1.02480	97.469	17	1	3	4
				1.01680	98.501	14	1	1	6
Lattice:		Rhombo.H.axes		<b>Mol. weight =</b> 245.6 <b>Volume [CD] =</b> 169.49 <b>Dx =</b> <b>Dm =</b> <b>l/lcor =</b> -1.000					
S.G.:		R-3m (166)							
a =	5.45700	alpha =							
b =		beta =							
c =	6.57200	gamma =							
a/b	1.00000	Z =	3						
c/b	1.20432								
<p>Sample Preparation: Sample was spray-dried from aqueous solution and annealed at 1000 C in an oxygen flow</p> <p>General Comments: Increase of temperature causes a decrease of the rhombohedral</p> <p>General Comments: Room temperature form</p> <p>Additional Pattern: To replace 00-010-0341</p> <p>Unit Cell: Rhombohedral cell data: a=3.8375, <math>\alpha</math>=90.44</p> <p>General Comments: distortion leading to cubic cell parameters at about 1020 C</p> <p>Unit Cell: Space group R-3c and doubling of the c-axis has been reported by Megaw and Darlington [Acta Crystallogr., Sec. A, 31 161 (1975)] for related compounds</p> <p>General Comments: Form II</p> <p>General Comments: Above 825 C, Ni O3 slowly decomposes into NiO and an "unidentified phase" of Ni O2PDF 00-012-0751), which changes irreversibly into 2 Ni O4t 1166 C</p> <p>General Comments: The doubling of the c-axis could not be confirmed by</p>									
<p>Primary Reference</p> <p>Publication: ICDD Grant-in-Aid</p> <p>Authors: Wustenberg, H., Hahn, Inst. fur Kristallogr., Technische Hochschule, Aachen, Germany.</p>									
Radiation:	CuKa1	Filter:	M						
Wavelength:	1.54060	d-spacing:							
SS/FOM:	26.7 (0.032,29)								

Pattern: PDF 01-071-1179 Radiation: 1.54060 Quality: Star (\*)

<b>Formula</b> Ni O		<b>d</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>l</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
<b>Name</b> Nickel Oxide		2.41217	37.246	669	1	1	1
<b>Name (mineral)</b> Bunsenite		2.08900	43.276	999	2	0	0
<b>Name (common)</b>		1.47715	62.863	475	2	2	0
		1.25971	75.395	170	3	1	1
		1.20608	79.387	121	2	2	2
		1.04450	95.035	46	4	0	0
		0.95850	106.961	53	3	3	1
<b>Lattice:</b> Cubic		0.93423	111.082	124	4	2	0
<b>S.G.:</b> Fm-3m (225)		0.85283	129.171	99	4	2	2
<b>Mol. weight =</b> 74.7		0.80406	146.678	46	5	1	1
<b>Volume [CD] =</b> 72.93							
<b>Dx =</b> 6.8							
<b>Dm =</b>							
<b>l/cor =</b> 5.050							
<b>a =</b> 4.17800	<b>alpha =</b>						
<b>b =</b>	<b>beta =</b>						
<b>c =</b>	<b>gamma =</b>						
<b>a/b =</b> 1.00000	<b>Z =</b> 4						
<b>c/b =</b> 1.00000							
<p>ANX: AX            Analysis: Ni1 O1            Formula from original source: Ni O            ICSD Collection Code: 9866            Calculated Pattern Original Remarks: Stable above 523 K (2nd ref., Tomszewski), below R3-m            Wyckoff Sequence: b a(FM3-M)            Unit Cell Data Source: Single Crystal</p>							
<p>Structure            Publication: Proc. Jpn. Acad.            Detail: volume 55, page 43 (1979)            Authors: Sasaki, S., Fujino, K., Takeuchi, Y.            Primary Reference            Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++            Publication: Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw            Detail: volume 1, page 1 (2002)            Authors: Sasaki, S., Fujino, K., Takeuchi, Y.</p>							
<b>Radiation:</b> CuK $\alpha$ 1		<b>Filter:</b> Not specified					
<b>Wavelength:</b> 1.54060		<b>d-spacing:</b>					
<b>SS/FOM:</b> 999.9 (0.0003,10)							



Pattern: PDF 74-2430 Radiation: 1.54060 Quality: Calculated

<b>Formula</b> La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		<b>d</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>l</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
<b>Name</b> Lanthanum Oxide		3.40980	26.113	310	1	0	0
<b>Name (mineral)</b>		3.06495	29.112	268	0	0	2
<b>Name (common)</b> Lanthanum oxide - A		2.97981	29.963	999	1	0	1
		2.27945	39.502	227	1	0	2
		1.96865	46.069	296	1	1	0
		1.75270	52.143	212	1	0	3
		1.70490	53.720	32	2	0	0
<b>Lattice:</b> Hexagonal		1.65640	55.426	200	1	1	2
<b>S.G.:</b> P6 <sub>3</sub> /mmc (194)		1.64255	55.934	137	2	0	1
		1.53247	60.351	21	0	0	4
		1.48991	62.264	43	2	0	2
		1.39779	66.883	15	1	0	4
		1.30906	72.092	63	2	0	3
		1.28878	73.410	20	2	1	0
		1.26121	75.289	93	2	1	1
		1.20927	79.136	47	1	1	4
		1.18803	80.840	33	2	1	2
		1.15368	83.778	34	1	0	5
		1.13972	85.043	7	2	0	4
		1.13660	85.332	32	3	0	0
		1.09007	89.926	58	2	1	3
<b>Mol. weight =</b> 325.81							
<b>Volume [CD] =</b> 82.3							
<b>Dx =</b>							
<b>Dm =</b>							
<b>l/lcor =</b> 11.330							
<b>a =</b> 3.93730	<b>alpha =</b>						
<b>b =</b>	<b>beta =</b>						
<b>c =</b> 6.12990	<b>gamma =</b>						
<b>a/b =</b> 1.00000	<b>Z =</b> 1						
<b>c/b =</b> 1.55688							
<p>ICSD Collection Code: 028555            Test From ICSD: At least one TF missing            Article Title: Strukturuntersuchungen an La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>            Wyckoff Sequence: f2 a (P6<sub>3</sub>/MMC)            ANX: A2X3</p>							
<p>Structure            Publication: Z. Anorg. Allg. Chem.            Detail: volume 340, page 232 (1965)            Authors: Mueller-Buschbaum, Hk., von Schnering, H.G.            Primary Reference            Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++</p>							
<b>Radiation:</b> CuK $\alpha$ 1		<b>Filter:</b> Not specified					
<b>Wavelength</b> : 1.54060		<b>d-spacing:</b>					
<b>SS/FOM:</b> 999.9 (0,22)							



ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณค่าการนำไฟฟ้า

## ข.1 การคำนวณค่าการนำไฟฟ้า ( $\sigma$ )

ตารางที่ ข.1 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 30 - 800 องศาเซลเซียส ของชิ้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

Temperature (°C)	Current (mA)	Voltage (mV)	a (cm)	b (cm)	L (cm)	Conductivity (S/cm)
30	160.525	7.010	0.642	0.254	1	140.43
50	162.237	8.608	0.642	0.254	1	115.58
55	163.623	8.818	0.642	0.254	1	113.79
60	163.623	8.935	0.642	0.254	1	112.30
65	171.833	9.437	0.642	0.254	1	111.66
70	173.731	9.660	0.642	0.254	1	110.29
75	175.499	9.877	0.642	0.254	1	108.96
80	176.796	10.048	0.642	0.254	1	107.90
85	178.091	10.220	0.642	0.254	1	106.86
90	179.274	10.385	0.642	0.254	1	105.86
95	180.321	10.549	0.642	0.254	1	104.83
100	180.698	10.682	0.642	0.254	1	103.74
105	180.679	10.804	0.642	0.254	1	102.55
110	191.245	11.493	0.642	0.254	1	102.04
115	192.775	11.665	0.642	0.254	1	101.34
120	194.447	11.860	0.642	0.254	1	100.54
125	195.771	12.013	0.642	0.254	1	99.94
130	197.396	12.185	0.642	0.254	1	99.34
135	199.122	12.361	0.642	0.254	1	98.79
140	200.519	12.485	0.642	0.254	1	98.49
145	202.227	12.631	0.642	0.254	1	98.18
150	202.227	12.656	0.642	0.254	1	97.99
155	205.057	12.848	0.642	0.254	1	97.87
160	207.069	12.982	0.642	0.254	1	97.81
165	207.069	12.998	0.642	0.254	1	97.69
170	209.987	13.137	0.642	0.254	1	98.02

ตารางที่ ข.1 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 30 - 800 องศาเซลเซียส ของชิ้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ต่อ)

Temperature (°C)	Current (mA)	Voltage (mV)	a (cm)	b (cm)	L (cm)	Conductivity (S/cm)
175	211.870	13.219	0.642	0.254	1	98.29
180	213.375	13.284	0.642	0.254	1	98.50
185	214.508	13.324	0.642	0.254	1	98.73
190	215.828	13.381	0.642	0.254	1	98.91
195	217.144	13.442	0.642	0.254	1	99.06
200	218.392	13.505	0.642	0.254	1	99.17
205	219.162	13.547	0.642	0.254	1	99.21
210	219.100	13.558	0.642	0.254	1	99.10
215	217.115	13.458	0.642	0.254	1	98.93
220	229.674	14.257	0.642	0.254	1	98.79
225	230.530	14.348	0.642	0.254	1	98.53
230	231.364	14.444	0.642	0.254	1	98.23
235	231.316	14.499	0.642	0.254	1	97.84
240	229.964	14.478	0.642	0.254	1	97.41
245	225.078	14.245	0.642	0.254	1	96.90
250	225.529	14.347	0.642	0.254	1	96.40
255	225.228	14.415	0.642	0.254	1	95.82
260	224.319	14.454	0.642	0.254	1	95.17
265	240.507	15.579	0.642	0.254	1	94.67
270	232.953	15.166	0.642	0.254	1	94.20
275	235.006	15.415	0.642	0.254	1	93.49
280	235.082	15.519	0.642	0.254	1	92.89
285	232.421	15.431	0.642	0.254	1	92.37
290	253.284	16.916	0.642	0.254	1	91.82
295	252.363	16.925	0.642	0.254	1	91.44
300	255.601	17.305	0.642	0.254	1	90.58
305	251.613	17.062	0.642	0.254	1	90.43
310	257.981	17.687	0.642	0.254	1	89.45
315	254.782	17.590	0.642	0.254	1	88.82



ตารางที่ ข.1 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 30 - 800 องศาเซลเซียส ของชิ้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ต่อ)

Temperature (°C)	Current (mA)	Voltage (mV)	a (cm)	b (cm)	L (cm)	Conductivity (S/cm)
320	258.052	17.911	0.642	0.254	1	88.35
325	255.469	17.842	0.642	0.254	1	87.81
330	261.556	18.381	0.642	0.254	1	87.26
335	253.931	18.018	0.642	0.254	1	86.43
340	257.201	18.304	0.642	0.254	1	86.17
345	260.474	18.651	0.642	0.254	1	85.64
350	258.397	18.620	0.642	0.254	1	85.10
355	262.340	19.020	0.642	0.254	1	84.58
360	258.682	18.833	0.642	0.254	1	84.23
365	258.923	18.999	0.642	0.254	1	83.57
370	276.669	20.486	0.642	0.254	1	82.82
375	285.168	21.123	0.642	0.254	1	82.79
380	283.007	21.097	0.642	0.254	1	82.26
385	280.156	20.884	0.642	0.254	1	82.27
390	272.077	20.495	0.642	0.254	1	81.41
395	281.067	21.199	0.642	0.254	1	81.31
400	280.834	21.407	0.642	0.254	1	80.45
405	282.301	21.530	0.642	0.254	1	80.41
410	275.209	21.150	0.642	0.254	1	79.80
415	274.470	21.228	0.642	0.254	1	79.29
420	273.472	21.237	0.642	0.254	1	78.97
425	282.140	22.033	0.642	0.254	1	78.53
430	281.056	22.052	0.642	0.254	1	78.16
435	280.503	22.110	0.642	0.254	1	77.80
440	271.087	21.474	0.642	0.254	1	77.42
445	277.528	22.017	0.642	0.254	1	77.30
450	274.267	21.958	0.642	0.254	1	76.60
455	276.391	22.189	0.642	0.254	1	76.39
460	275.153	22.172	0.642	0.254	1	76.10

ตารางที่ ข.1 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 30 - 800 องศาเซลเซียส ของชิ้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ต่อ)

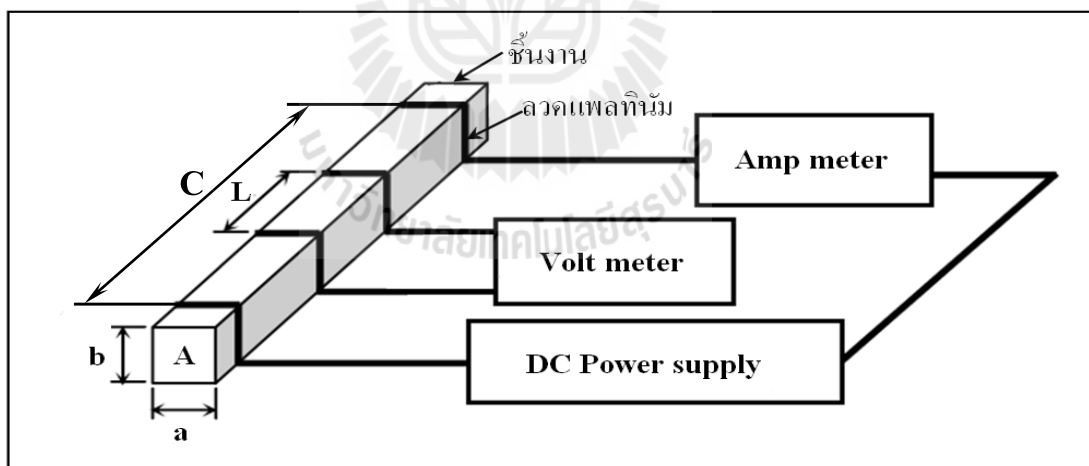
Temperature (°C)	Current (mA)	Voltage (mV)	a (cm)	b (cm)	L (cm)	Conductivity (S/cm)
465	272.819	22.088	0.642	0.254	1	75.74
470	269.443	21.899	0.642	0.254	1	75.45
475	275.634	22.505	0.642	0.254	1	75.11
480	270.552	22.178	0.642	0.254	1	74.81
485	273.773	22.450	0.642	0.254	1	74.78
490	275.750	22.837	0.642	0.254	1	74.05
495	272.685	22.673	0.642	0.254	1	73.75
500	271.585	22.654	0.642	0.254	1	73.52
505	285.119	23.935	0.642	0.254	1	73.05
510	292.876	24.639	0.642	0.254	1	72.89
515	292.523	24.710	0.642	0.254	1	72.60
520	290.340	24.632	0.642	0.254	1	72.28
525	287.481	24.496	0.642	0.254	1	71.97
530	288.796	24.684	0.642	0.254	1	71.75
535	285.969	24.562	0.642	0.254	1	71.40
540	293.191	25.253	0.642	0.254	1	71.20
545	290.171	25.081	0.642	0.254	1	70.95
550	290.970	25.264	0.642	0.254	1	70.63
555	292.159	25.461	0.642	0.254	1	70.37
560	290.197	25.406	0.642	0.254	1	70.05
565	289.308	25.433	0.642	0.254	1	69.76
570	287.607	25.372	0.642	0.254	1	69.51
575	288.887	25.565	0.642	0.254	1	69.30
580	288.100	25.580	0.642	0.254	1	69.07
585	288.358	25.709	0.642	0.254	1	68.78
590	289.472	25.890	0.642	0.254	1	68.57
595	286.837	25.749	0.642	0.254	1	68.31
600	287.284	25.898	0.642	0.254	1	68.03
605	286.736	25.928	0.642	0.254	1	67.82

ตารางที่ ข.1 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 30–800 องศาเซลเซียส ของชิ้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ต่อ)

Temperature (°C)	Current (mA)	Voltage (mV)	a (cm)	b (cm)	L (cm)	Conductivity (S/cm)
610	286.075	25.969	0.642	0.254	1	67.55
615	287.413	26.170	0.642	0.254	1	67.35
620	286.521	26.181	0.642	0.254	1	67.11
625	286.320	26.242	0.642	0.254	1	66.91
630	285.896	26.321	0.642	0.254	1	66.61
635	285.559	26.360	0.642	0.254	1	66.43
640	284.689	26.388	0.642	0.254	1	66.16
645	285.388	26.539	0.642	0.254	1	65.95
650	284.555	26.540	0.642	0.254	1	65.75
655	284.603	26.621	0.642	0.254	1	65.56
660	285.901	26.801	0.642	0.254	1	65.42
665	284.944	26.825	0.642	0.254	1	65.14
670	283.685	26.787	0.642	0.254	1	64.94
675	284.704	26.984	0.642	0.254	1	64.70
680	283.410	26.930	0.642	0.254	1	64.54
685	283.300	26.990	0.642	0.254	1	64.37
690	283.268	27.102	0.642	0.254	1	64.10
695	283.033	27.165	0.642	0.254	1	63.89
700	282.279	27.168	0.642	0.254	1	63.72
705	282.719	27.288	0.642	0.254	1	63.54
710	283.109	27.429	0.642	0.254	1	63.30
715	282.039	27.391	0.642	0.254	1	63.14
720	281.603	27.439	0.642	0.254	1	62.94
725	281.994	27.541	0.642	0.254	1	62.79
730	281.319	27.562	0.642	0.254	1	62.59
735	281.136	27.637	0.642	0.254	1	62.38
740	282.196	27.824	0.642	0.254	1	62.20
745	280.701	27.773	0.642	0.254	1	61.98
750	281.752	27.939	0.642	0.254	1	61.84

ตารางที่ ข.1 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 30 - 800 องศาเซลเซียส ของชิ้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ต่อ)

Temperature (°C)	Current (mA)	Voltage (mV)	a (cm)	b (cm)	L (cm)	Conductivity (S/cm)
755	281.447	28.004	0.642	0.254	1	61.63
760	280.309	27.973	0.642	0.254	1	61.45
765	279.996	28.006	0.642	0.254	1	61.31
770	279.741	28.069	0.642	0.254	1	61.12
775	280.145	28.197	0.642	0.254	1	60.93
780	279.791	28.223	0.642	0.254	1	60.79
785	279.687	28.308	0.642	0.254	1	60.59
790	278.926	28.296	0.642	0.254	1	60.45
795	278.674	28.359	0.642	0.254	1	60.26
800	278.442	28.405	0.642	0.254	1	60.11



รูปที่ ข.1 วงจรวัดค่าการนำไฟฟ้าแบบ DC 4-point measurement ของชิ้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$

ตัวอย่างที่ ข1 การคำนวณค่าการนำไฟฟ้าของชั้นงาน  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm 8}$   
ที่อุณหภูมิห้อง (30 องศาเซลเซียส)

ข้อมูลที่ได้จากการวัด	ความกว้างของชั้นงาน	0.642	เซนติเมตร
	ความสูงของชั้นงาน	0.254	เซนติเมตร
	ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า	1.00	เซนติเมตร
	กระแสไฟฟ้า	160.525	มิลลิแอมแปร์
	ความต่างศักย์ไฟฟ้า	7.010	มิลลิโวลต์

วิธีการคำนวณ จากสมการที่ 3.1

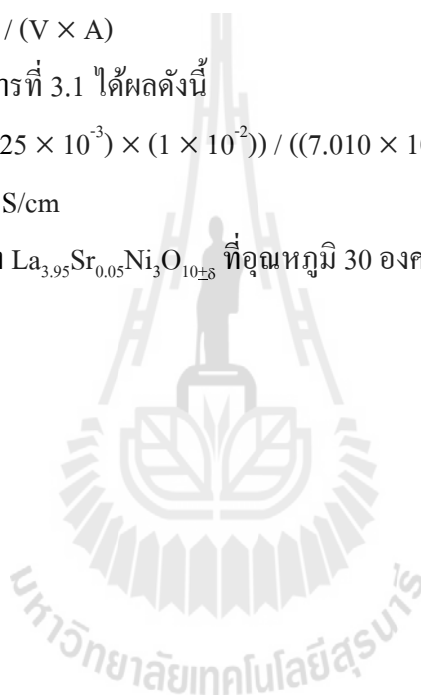
$$\sigma = (I \times L) / (V \times A) \quad (3.1)$$

แทนค่าทั้งหมดลงในสมการที่ 3.1 ได้ผลดังนี้

$$\sigma = ((160.525 \times 10^{-3}) \times (1 \times 10^{-2})) / ((7.010 \times 10^{-3}) \times (0.642 \times 0.254 \times 10^{-4}))$$

$$\sigma = 140.43 \text{ S/cm}$$

ดังนั้น ค่าการนำไฟฟ้าของ  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm 8}$  ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เท่ากับ 140.43 S/cm



ภาคผนวก ค

ตัวอย่างการคำนวณค่าความต้านทานไฟฟ้า  
ที่ได้จากเทคนิค C-AFM

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

### ค.1 การคำนวณค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity)

ตัวอย่างการคำนวณค่าความต้านทานไฟฟ้าจะใช้กฎของโอห์ม และเนื่องจากการวัดค่าการนำไฟฟ้าด้วยเทคนิค C-AFM ได้ทำการขยายค่าสัญญาณกระแสไฟฟ้าเข้าไป เพื่อให้สามารถวัดกระแสไฟฟ้าได้ที่ระดับ nA ( $10^{-9}$  A) ดังนั้นในขณะที่คำนวณค่าความต้านทานไฟฟ้าจึงจำเป็นต้องนำค่านี้ไปเป็นตัวหารด้วย ดังแสดงตามสมการที่ ค.1

$$V = IR$$

$$\text{ดังนั้น } R = V/I \quad (\text{ค.1})$$

โดยที่  $R$  = ความต้านทานไฟฟ้าที่จุดนั้นๆ มีหน่วยเป็น โอห์ม

$V$  = ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จุดนั้นๆ มีหน่วยเป็น โวลต์

$I$  = กระแสไฟฟ้าที่จุดนั้นๆ มีหน่วยเป็น แอมแปร์

ตารางที่ ค.1 ข้อมูลการวิเคราะห์ค่าความต้านทานไฟฟ้าของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่ได้จากเทคนิค C-AFM

จุดที่	Trace			Retrace			Average
	Voltage	Current	Resistance	Voltage	Current	Resistance	Resistance
	(V)	(nA)	(Ohm)	(V)	(nA)	(Ohm)	(Ohm)
1	5.979	12.856	0.465	5.979	11.817	0.506	0.486
2	5.886	12.532	0.470	5.886	9.285	0.634	0.552
3	5.979	27.141	0.220	5.886	19.285	0.305	0.263
4	5.768	26.881	0.215	5.878	29.865	0.197	0.206
5	5.818	22.130	0.263	5.841	24.470	0.239	0.251
6	5.885	20.095	0.293	5.937	19.978	0.297	0.295
7	5.818	20.644	0.282	5.841	6.438	0.907	0.282
8	5.839	18.116	0.322	5.869	7.723	0.760	0.322
9	5.862	22.077	0.266	5.843	7.505	0.779	0.266
10	5.979	12.856	0.465	5.979	11.817	0.506	0.486
		Average	0.326				
		STD	0.102				

หมายเหตุ Current\* เป็นค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้จริง มีหน่วยเป็น แอมแปร์  
แต่ที่เห็นเป็น นาโนแอมแปร์ เกิดจากเครื่องอ่านค่าสัญญาณกระแสไฟฟ้า  
Resistance\*\* เป็นค่าความต้านทานไฟฟ้าของชิ้นงานมีหน่วยเป็น โอห์ม

เมื่อพิจารณาจุดที่ 1 ในช่วงของ Trace ที่แสดงในตารางที่ ค.1 จะสามารถคำนวณหาค่าความต้านทานไฟฟ้าของขอบเกรนได้ดังนี้

$$R = V/I = (5.979 \text{ V}) / [(12.856 \times 10^{-9} \text{ A}) / (10^{-9})]$$

$$= 0.465 \text{ Ohm}$$

สำหรับค่าความต้านทานที่ขอบเกรนของจุดที่ 1 ในช่วงของ Retrace สามารถคำนวณหาค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ขอบเกรนได้ดังนี้

$$R = V/I = (5.979\text{V}) / [(11.817 \times 10^{-9} \text{ A}) / (10^{-9})]$$

$$= 0.506 \text{ Ohm}$$

ดังนั้น ค่าความต้านทานไฟฟ้าเฉลี่ยที่มีค่าเท่ากับ

$$R_{\text{total}} = (R_{\text{Trace}} + R_{\text{Retrace}}) / 2$$

$$= (0.465 + 0.506 \text{ Ohm}) / 2$$

$$= 0.486 \text{ Ohm}$$

ดังนั้น ค่าความต้านทานไฟฟ้ารวมที่อุณหภูมิห้อง ของชิ้นงาน  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง มีค่าเท่ากับ 0.486 Ohm



The logo of Sakon Nakhon Rajabhat University is a large, light gray watermark centered on the page. It features a stylized figure standing on a base, with a large 'S' and 'R' behind it, all enclosed within a circular border containing the university's name in Thai script.

ภาคผนวก ง

บทความทางวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างศึกษา

## บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

- Chokkha, S., and Kuharuangrong, S. (2014). **Synthesis and characterization of  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  Ruddlesden – Popper structure.** Key Engineering Materials. Vol. 608: 264-273
- Chokkha, S., and Kuharuangrong, S. (2014). **Effect of Sr doped  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  as a cathode for IT-SOFC.** Advanced Materials Research Vols. 931-932: 116-121
- Chokkha, S., and Kuharuangrong, S. (2013). **Synthesis and characterization of  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  Ruddlesden – Popper structure.** International Conference on Traditional and Advanced Ceramics 2013 (ITCA 2013). September 11-13, 2013. Bangkok, Thailand
- Chokkha, S., and Kuharuangrong, S. (2011). **Effect of Sr doped  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  as a cathode for IT-SOFC.** The KCU International Conference 2014 (KCU-IENC 2014). March 27-29, 2014. Khon Kaen, Thailand



Key Engineering Materials Vol. 608 (2014) pp 264-273  
 Online available since 2014/Apr/17 at [www.scientific.net](http://www.scientific.net)  
 © (2014) Trans Tech Publications, Switzerland  
 doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.608.264

## Synthesis and characterization of $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ Ruddlesden – Popper structure

Siriwan Chokkha<sup>1,a</sup> and Sutin Kuharuangrong<sup>1,b</sup>

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

<sup>a</sup>chokkhas@gmail.com, <sup>b</sup>sutin@sut.ac.th

**Keywords:** Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), Citrate gel method, Ruddlesden-popper.

**Abstract.**  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$  and  $1$ ) compositions synthesized via citrate gel method have been investigated as a candidate cathode for intermediate temperature SOFC. The  $n = 3$  RP single phase of  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$  and  $0.2$ ) can be achieved after calcined at  $1000^\circ\text{C}$  for 4 hrs in air. The further addition of Sr with  $x \geq 0.3$  leads to obtain  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$  and NiO as the second phase.  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  based material shows the highest electrical conductivity with a value of 124 S/cm at room temperature. With Sr dopant, both of transition temperature and the electrical conductivity of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  decrease and further decrease with increasing the amount of Sr. The electrical conductivity at  $250^\circ\text{C}$  of  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05$  and  $0.1$ ) is 100, 94 and 75 S/cm respectively. For  $x = 0.3, 0.5$  and  $1$ , it reduces to the values of 28, 7 and 4 S/cm, respectively because of the lower conductivity phase of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$ .

### Introduction

Solid oxide fuel cell (SOFC) is an alternative energy source because it can produce electricity directly from the electrochemical reaction within a unit cell. However, SOFC is required to operate at high temperature range of  $850 - 1000^\circ\text{C}$ . Therefore, the coefficient of thermal expansion mismatch between the cell components, high temperature corrosion, and degradation problem are concerned. To solve these problems, many researchers have developed SOFC electrolyte and electrode materials to reduce the operating temperature into  $400 - 700^\circ\text{C}$  [1, 2].

The recent trend in SOFC cathode research has been focused on  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$  and  $3$ ) compounds with a Ruddlesden-Popper (RP) structure as shown in Fig. 1. The electrical conductivity of RP structure depends on the  $n$  value. It increases as  $n$  increases [3-5]. However, this material system is less stable with the higher value of  $n$ , and it is hard to obtain a single phase. Most studies are concentrated on  $n = 1$  and  $2$  with the dopants of Ca, Sr on La site [6-8] and Fe, Cu, Co on Ni site [9-12]. Only a few works have been published on  $n = 3$ . Amow, et al. [13] synthesized  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9.78}$  powder system by Pechini method and found the orthorhombic structure (Fmmm) from XRD. Its conductivity is metallic and decreases as the temperature increases. In addition, the conductivity of  $n = 3$  is higher than that of  $n = 1$  and  $2$ , although the density value of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9.78}$  (~58%) is lower than  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.15}$  (~85%). Klande, et al. [14, 15] studied on  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-\delta}$  ( $x = 0.3, 0.9$ ) synthesized via the sol-gel route and found the highest metallic conductivity in  $\text{La}_4\text{Ni}_{2.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10-\delta}$  compound. However, the electrical conductivity decreases with increasing amount of Fe dopant. The density of all compositions was only about 70% of theoretical density. Prado, et al. [16] investigated the effects of Ga substitution on  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{Co}_{1.5-x/2}\text{Ga}_x\text{O}_{10-\delta}$  system. The electrical conductivity of this system decreases with increasing amount of Ga dopant.

In this work, the effects of strontium doped on La site of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  were studied. These all compositions were synthesized via citrate gel method. The reaction temperature, structural phase, microstructure and electrical conductivity of all compositions have been investigated using the Differential Thermal Analyzer (DTA), X-ray diffractometer (XRD), Scanning electron microscope (SEM) and four-probe DC method, respectively.

### Materials and Experimental procedures

Sr doped  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  was synthesized by citrate gel method. The starting materials using  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.99% purity),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.5% purity), citric acid (99% purity) and  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (99.5% purity) were dissolved in 50 mL of deionized water. The total metal concentration was 0.7 mol/l. After mixing with a magnetic stirrer, nitric acid was added to complete dissolution and followed by an addition of citric acid as the polymerizable combustion fuel. The mole ratio of the metal ions and citric acid was 1:2. The transparent green mixed solution was heated on a hot plate. After the water evaporated, the solution became viscous and changed to green gel. During continuous heating, the gel slowly foamed at 150°C, bloated and finally started the auto-combustion at 200°C until the reaction completed and appeared to be dark residue.

After grinding, the residue powders were calcined at 1000°C for 4 hrs in air and held at the reaction temperatures determined from Differential Thermal Analyzer (DTA) using the temperature range from room temperature to 1200°C in air with a heating rate of 10°C /min. The room temperature phase of calcined powder was investigated by means of X-ray diffraction using Bruker D2 Advance with  $\text{CuK}\alpha$  in the 2-theta range of 20° - 60°. The disk specimens were formed by cold-isostatic press at 300 MPa and sintered at 1100°C for 3 hrs in air using a microwave furnace (Cabolite, MRF 16/22). The porosity of all compositions was determined using Archimedes' method.

The microstructures of sintered specimens were recorded on the fractured surface by using Scanning Electron Microscope (SEM, Jeol JSM6010LV).

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

### Results and Discussion

The DTA result of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  powder synthesized via citrate gel method is shown in Fig. 2. The derivative curve presents the reaction temperatures in a form that is more visually accessible than DTA. From its result, the reactions occur at 420°C, 570°C, 710°C and 800°C, respectively. Therefore, these powders were calcined and soaked at each reaction temperature. Although the reactions of all compositions complete at 800°C, the actual calcined temperature at 1000°C with a soaking period for 4 hrs in air is employed to obtain a single phase for  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  and  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  with  $x = 0.05, 0.1$  and  $0.2$ . However, other phases appear with an increasing amount of  $x$  (0.3, 0.5 and 1), although prolonged soaking period for higher firing temperature is used.

X-ray diffraction patterns of calcined  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  powders are shown in Fig. 3. The result of XRD pattern for  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  powder shows a single phase in good agreement with JCPDS 50-0243 as an orthorhombic structure. For Sr dopant, the single phase of  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ ,  $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  and  $\text{La}_{3.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  compositions can be obtained by using an identical calcined condition of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ . The peak of 020 for  $x \leq 0.2$  moves to the higher  $2\theta$  and closes to 200 as the amount of Sr increases, indicating that a tendency of a lattice parameter of  $b$  decreases toward  $a$  value. However, a single phase of  $n = 3$  for  $x = 0.3, 0.5$  and  $1$  cannot be achieved. The phases of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $n = 1$  RP phase) and NiO appear in those compositions as indicated by arrow ( $\downarrow$ ) and star (\*), respectively. Although the powder systems of  $x = 0.3, 0.5$  and  $1$  were calcined at 1200°C, two phases still exist in those compositions. These results indicated that the solubility limit of Sr doped on La-site is  $x \leq 0.2$ .

Figs. 4(a) - 4(f) represent the SEM micrographs of all sintered compositions with the magnification of 5,000x. All compositions show porous microstructures with the value of 51 - 59% porosity. The average grain size of all compositions was in a range of 0.6 - 1.5  $\mu\text{m}$ . Further increasing amount of Sr slightly changes the average grain size and porosity between grains.

The electrical conductivity of  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  specimens is shown in Fig. 5. The conductivity of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  based material decreases from room temperature to 170°C and then increases from

170°C to 250°C. This result shows the metallic conducting behavior below 170°C and changes to semiconducting behavior at higher 170°C. However, above 250°C the conductivity decreases with an increasing temperature. The electrical transitions ( $T_1$  and  $T_2$ ) for this work are defined as the transition temperatures from metallic to semiconducting behavior for  $T_1$  and from semiconducting to metallic behavior for  $T_2$ . With Sr dopant, the conductivity of  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  decreases. In addition, both of  $T_1$  and  $T_2$  shift toward lower temperatures. The result also shows the semiconducting behavior is suppressed with the amount of Sr. The electrical conductivity of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  is higher than that of all compositions and it shows the highest value of conductivity is 124 S/cm at room temperature. In addition, the electrical conductivity values at  $T_2$  of  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  with  $x = 0, 0.05$  and  $0.1$  are 101, 95 and 83 S/cm respectively. For  $x \geq 0.3$ , the conductivity is much lower than  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ . This is because of the appearance of  $n = 1$  RP which its conductivity is lower than  $n = 3$  RP. In this work, the conductivity values of  $x = 0.3, 0.5$  and  $1$  at 250°C is 28, 7 and 4 S/cm, respectively. The electrical transition temperatures of  $T_1$  and  $T_2$  including their conductivity values are given in Table 1.

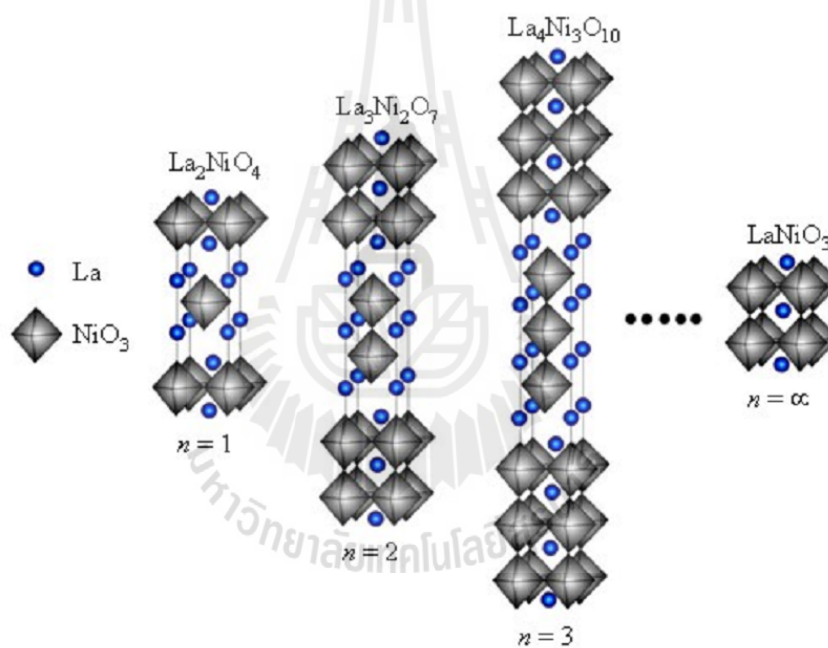
Arrhenius plots of  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$  and  $1$ ) are shown in Fig. 6. The activation energy of all specimens determined from the slope of  $\ln(\sigma T)$  and  $1000/T$  in a temperature range of 300 - 700°C is also summarized in Table 1. The electrical conductivity of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  is higher than that of other compositions at all measurement temperatures. From the result in Table 1, the activation energy of all specimens depends on the phase of RP and the amount of Sr.

### Conclusions

Sr doped  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$  and  $1$ ) was synthesized by citrate gel method. The calcined  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$  and  $0.2$ ) powders show a single phase of orthorhombic  $n = 3$  RP structure. This structure tends to be more symmetry with the amount of Sr. For  $x \geq 0.3$ , the phases of  $n = 1$  RP and NiO appeared. The compositions sintered at 1100°C for 3 hrs show porous microstructures.  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  exhibits the highest electrical conductivity. Sr reduces the electrical conductivity of based compositions and further decreases with an increasing the amount of Sr. The lower electrical conductivity of  $x \geq 0.3$  compositions is attributed to the phase of  $n = 1$  RP.

Table 1. The electrical conductivity and activation energy of  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  system

compositions	Porosity (%)	Average Grain size ( $\mu\text{m}$ )	$T_1$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_2$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Electrical conductivity (S/cm)				$E_a$ (eV) (300-700 $^{\circ}\text{C}$ )
					$T_{30^{\circ}\text{C}}$	$T_1$	$T_2$	300 $^{\circ}\text{C}$	
$x = 0$	52	1.5	170	250	124	89	101	96	0.029
$x = 0.05$	51	0.9	150	220	115	91	95	88	0.023
$x = 0.1$	52	0.7	130	170	99	83	83	70	0.022
$x = 0.3$	54	0.8	-	-	13	-	-	26	0.030
$x = 0.5$	59	0.7	-	-	2	-	-	7	0.062
$x = 1$	58	0.6	-	-	2	-	-	4	0.074

Fig. 1 The Ruddlesden-Popper structure of  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ ).

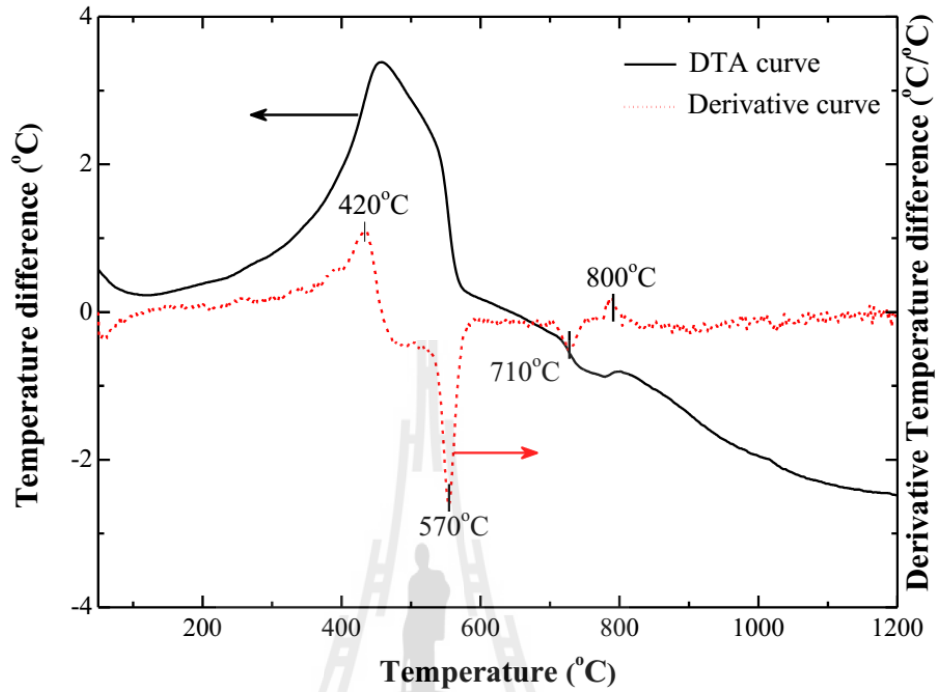


Fig. 2 DTA result of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  residue compositions.

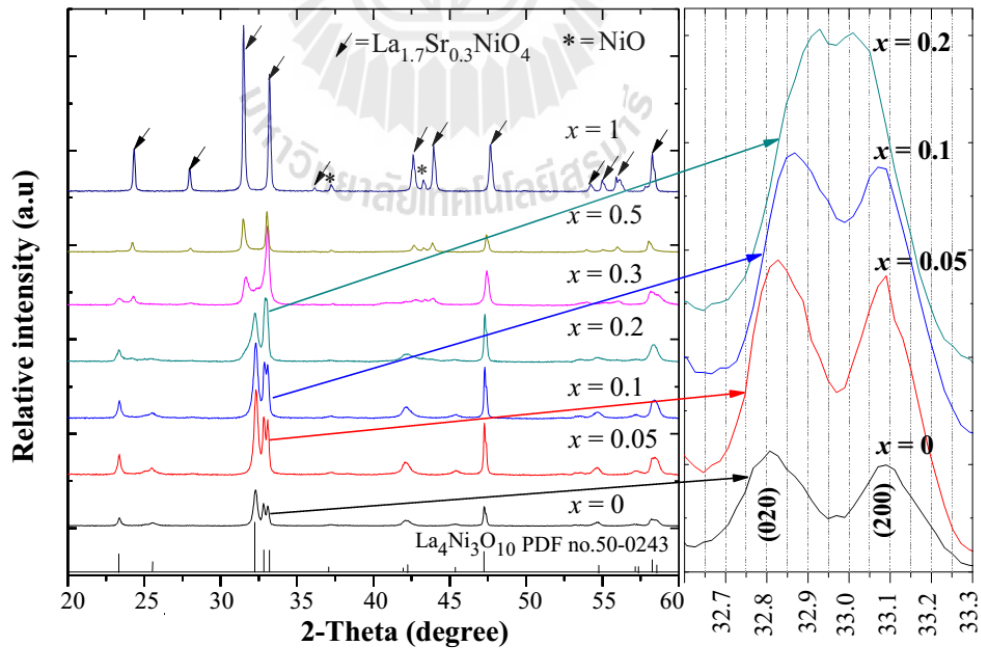


Fig. 3 XRD patterns of calcined powders prepared by citrate gel method.

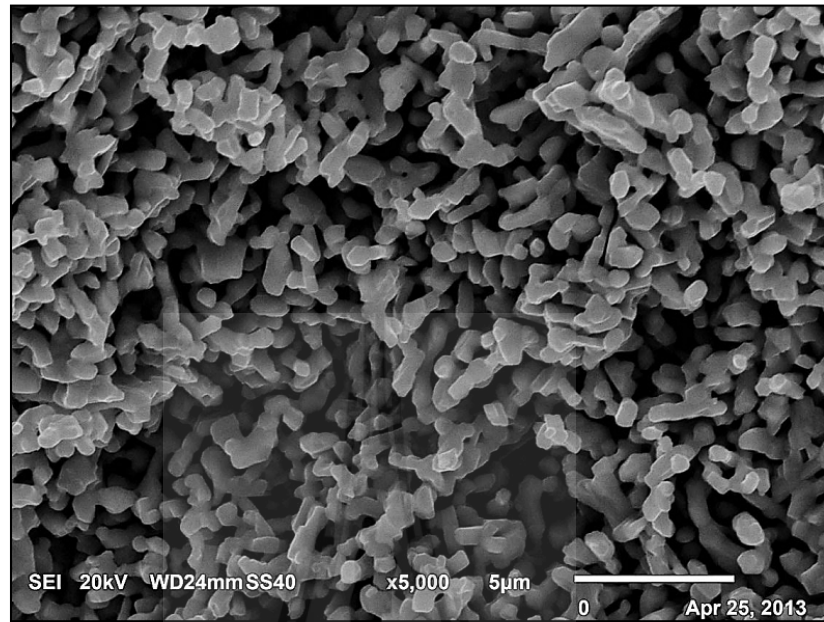


Fig. 4a

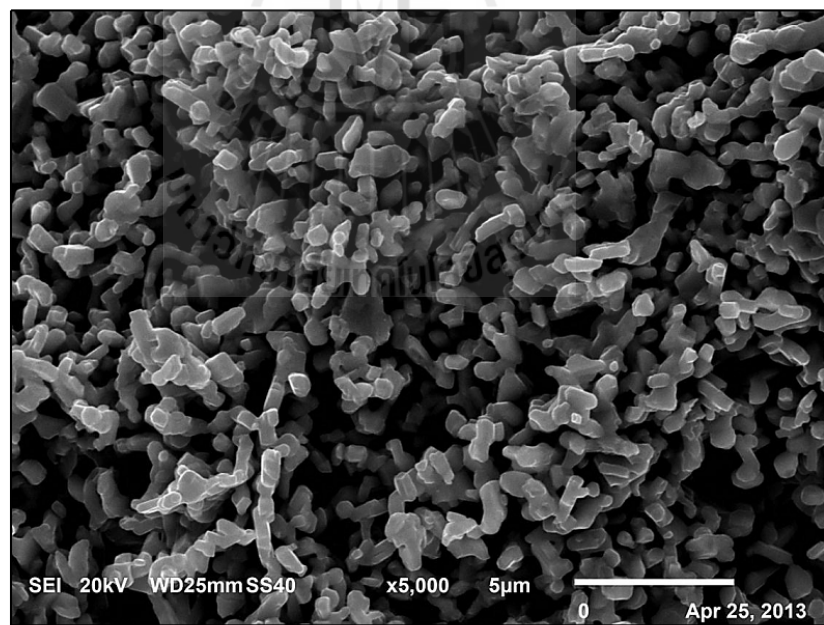


Fig. 4b



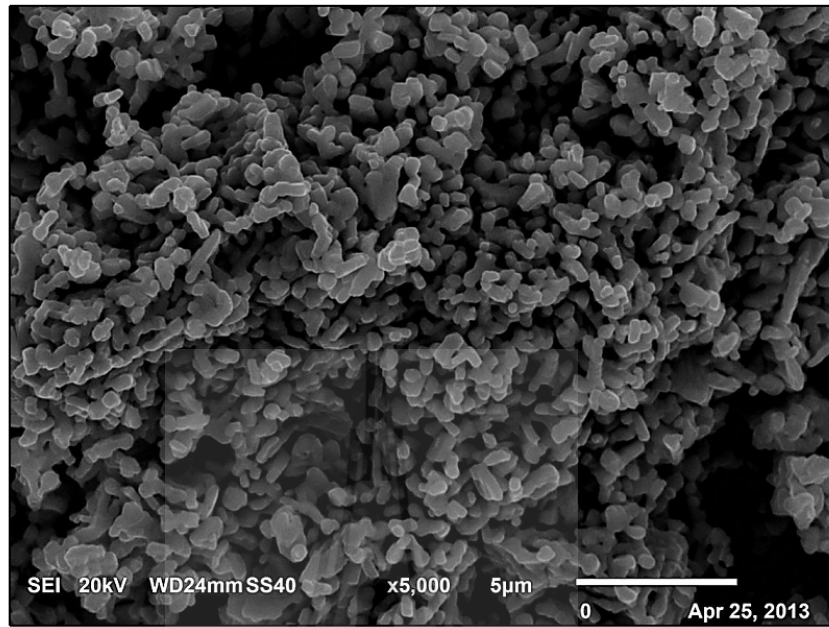


Fig. 4c

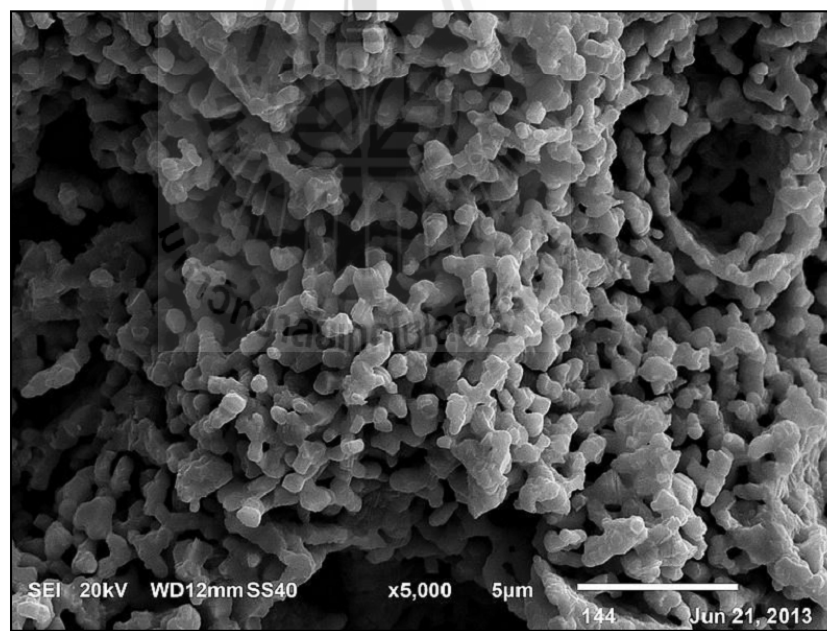


Fig. 4d

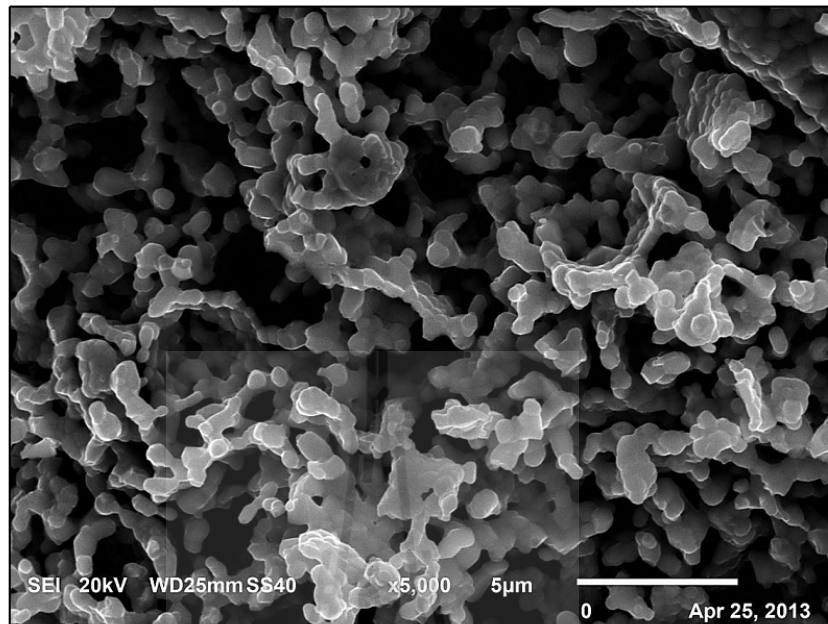


Fig. 4e

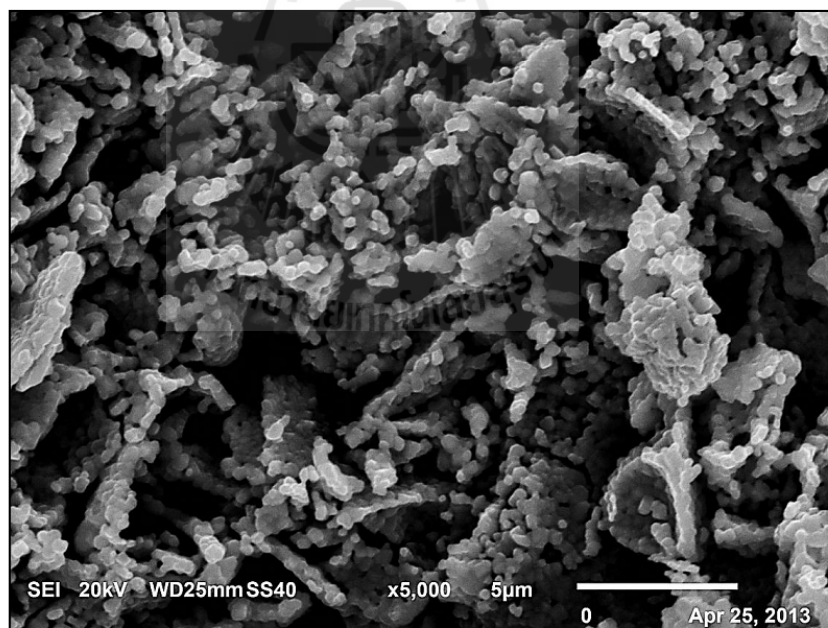


Fig. 4f

Fig. 4 SEM micrographs of La<sub>4-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10±δ</sub> compositions sintered at 1100°C (a) x = 0, (b) x = 0.05, (c) x = 0.1, (d) x = 0.3, (e) x = 0.5 and (f) x = 1

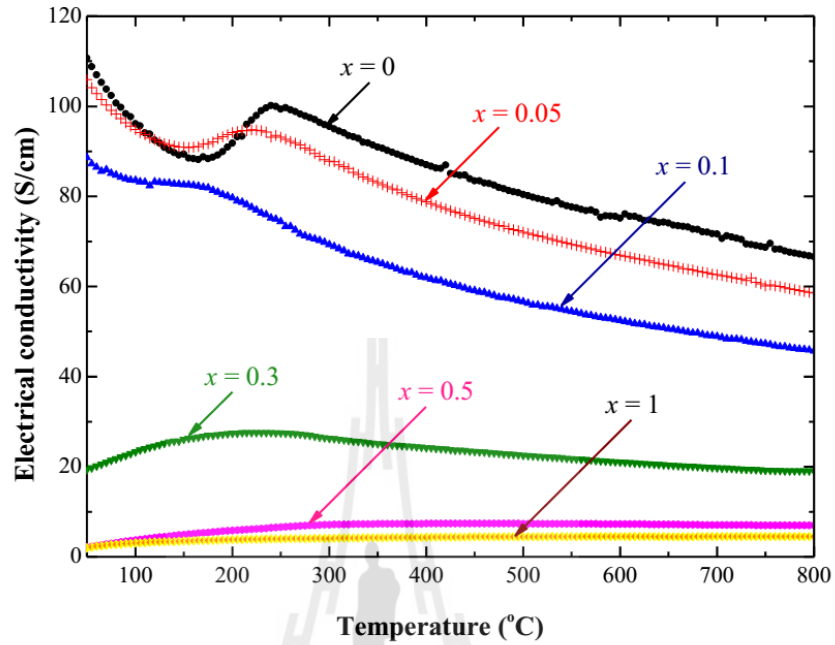


Fig. 5 Electrical conductivity vs. temperature for  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$  and  $1$ )

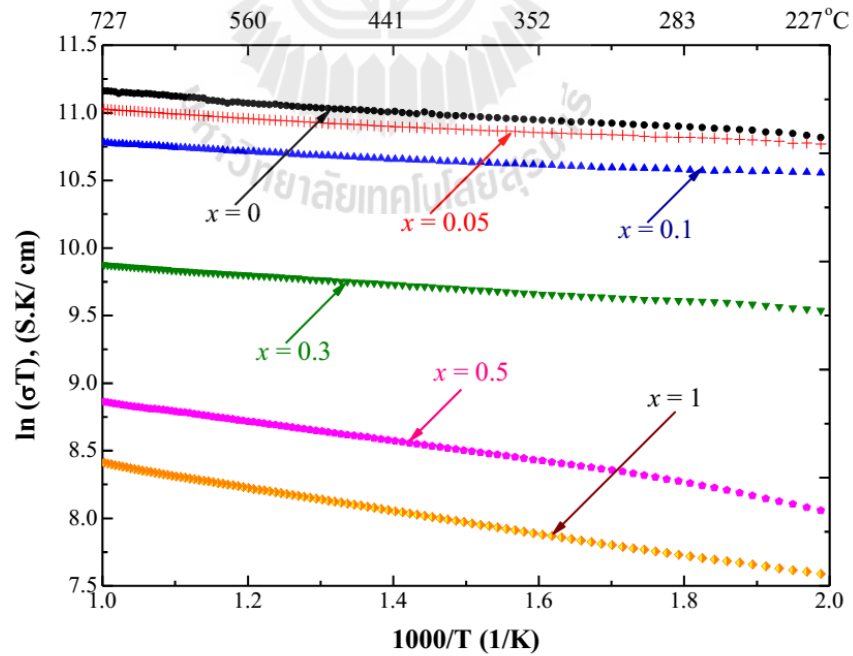


Fig. 6 Arrhenius plots of electrical conductivity for  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$  and  $1$ )

## References

- [1] J.P.P. Huijsmans, Ceramics in solid oxide fuel cells, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 5 (2001) 317-323.
- [2] J. Huang, F. Xie, C. Wang, Z. Mao, Development of solid oxide fuel cell materials for intermediate-to-low temperature operation, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 877-883.
- [3] M. Al Daroukh, V.V. Vashook, H. Ullmann, F. Tietz, I. Arual Raj, Oxides of the  $AMO_3$  and  $A_2MO_4$ -type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion, *Solid State Ionics* 158 (2003) 141-150.
- [4] E.V. Tsipis, M.V. Patrakeev, J.C. Waerenborgh, Y.V. Pivak, A.A. Markov, P. Gaczynski, E.N. Naumovich, V.V. Kharton, Oxygen non-stoichiometry of  $Ln_4Ni_{2.7}Fe_{0.3}O_{10-\delta}$  ( $Ln = La, Pr$ ), *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 1902-1910.
- [5] Z. Zhang, M. Greenblatt, Synthesis, Structure, and Properties of  $Ln_4Ni_3O_{10-\delta}$  ( $Ln = La, Pr, \text{ and } Nd$ ), *J. Solid State Chem.* 117 (1995) 236-246.
- [6] J. P. Tang, R.I. Dass, A. Manthiram, Comparison of the crystal chemistry and electrical properties of  $La_{2-x}A_xNiO_4$  ( $A = Ca, Sr, \text{ and } Ba$ ), *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 411-424.
- [7] S.A. Nedilko, V.A. Kulichenko, A.G. Dziačko, E. G. Zenkovich, Oxygen nonstoichiometry and properties of lanthanum nickelates  $La_{3-x}Ca_xNi_2O_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ). *J. Alloys Compds.* 367 (2004) 251-254.
- [8] L. Mogni, F. Prado, A. Caneiro, A. Manthiram, High temperature properties of the  $n=2$  Ruddlesden-Popper phases  $(La,Sr)_3(Fe,Ni)_2O_{7-\delta}$ , *Solid State Ionics* 177 (2006) 1807-1810.
- [9] V.V. Kharton, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques, Oxygen ion transport in  $La_2NiO_4$  - based ceramics, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2623-2629.
- [10] A.A. Yaremchenko, D.O. Bannikov, A.V. Kovalevsky, V.A. Cherepanov, V.V. Kharton, High-temperature transport properties, thermal expansion and cathodic performance of Ni-substituted  $LaSr_2Mn_2O_{7-\delta}$ , *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 3024-3032.
- [11] M. Ferkhi, S. Khelili, L. Zerroual, A. Ringuede, M. Cassir, Synthesis, structural analysis and electrochemical performance of low-copper content  $La_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$  materials as new cathodes for solid oxide fuel cells, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 6341-6346.
- [12] G. Amow, P.S. Whitfield, I.J. Davidson, R.P. Hammond, C.N. Munnings, S.J. Skinner, Structural and sintering characteristics of the  $La_2Ni_{1-x}Co_xO_{4+\delta}$  series, *Ceram. Int.* 30 (2004) 1635-1639.
- [13] G. Amow, I.J. Davidson, S.J. Skinner, A comparative study of the Ruddlesden-Popper series,  $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$  ( $n = 1, 2 \text{ and } 3$ ), for solid-oxide fuel-cell cathode applications, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1205-1210.
- [14] T. Klande, S. Cusenza, P. Gaczynski, K.D. Beacker, L. Dorrer, G. Borchardt, A. Feldhoff, In-situ Mössbauer studies of  $^{57}Fe$ -doped Ruddlesden-Popper type lanthanum nickel oxides, *Solid State Ionics* 222-223 (2012) 8-15.
- [15] S.J. Alexander, T. Lin, Dan J.L. Brett, Julian R.G. Evans, G. Cibir, A. Dent, G. Sankar, J.A. Darr, A combinatorial nanoprecursor route for direct solid state chemistry: Discovery and electronic properties of new iron-doped lanthanum nickelates up to  $La_4Ni_2FeO_{10-\delta}$ , *Solid State Ionics* 225 (2012) 176-181.
- [16] F. Prado, J.H. Kim, A. Manthiram, Effects of Ga substitution on the high temperature properties of the  $n = 3$  Ruddlesden Popper system  $LaSr_3Fe_{1.5-x/2}Co_{1.5-x/2}Ga_xO_{10-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ), *Solid State Ionics* 192 (2011) 241-244.

## Effect of Sr doped $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ as a cathode for IT-SOFC

Siriwan Chokkha<sup>1,a\*</sup> and Sutin Kuharuangrong<sup>1,b</sup>

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

<sup>a</sup>chokkhas@gmail.com, <sup>b</sup>sutin@sut.ac.th

**Keywords:** Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), Citrate gel method, Ruddlesden-popper

**Abstract** The effect of Sr doped  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$  and  $0.3$ ) has been investigated as an intermediate temperature SOFC cathode material. The Ruddlesden-Popper (RP) compositions of  $n = 3$  were successfully synthesized via citrate gel method. The single phase of sintered  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$  and  $0.2$ ) powders was confirmed as an orthorhombic structure. However, this structure changes to more symmetry with an increasing amount of Sr dopant. With  $x = 0.3$ , the phases of  $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$  as  $n = 1$  RP and NiO appear without  $n = 3$  RP.  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  shows the highest electrical conductivity with a value of 140 S/cm at room temperature. Nevertheless, the electrical conductivity of  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  decreases and further decreases with increasing amount of Sr. The conductivity values at 200°C of  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05$  and  $0.1$ ) are 89, 113 and 101 S/cm, respectively. For  $x = 0.3$ , the conductivity decreases lower than  $x \leq 0.1$  with its value of 36 S/cm because of the low conductivity phase of  $n = 1$  RP.

### Introduction

Recently, the Ruddlesden Popper (RP) structure is a candidate cathode for intermediate temperature SOFC due to its low operating temperature of 400 - 700°C [1]. The most studies of this system have been focused on  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$  and  $3$ ) RP. It consists of  $n$ - $\text{LaNiO}_3$  perovskite layers with an alternating LaO rock salt layer along the c-axis. The electrical conductivity of RP structure depends on the  $n$  value. It increases as  $n$  increases [2-4]. However, with the higher value of  $n$ , this RP system is less stable and it is hard to obtain a single phase. Many reports were concentrated on  $n = 1$  and  $2$  RP systems with the Ca, Sr doped on La-site [5-7] and Fe, Cu, Co doped on Ni-site [8-11]. The disadvantage of this material is unstable phase in air after prolonged heating. Only a few works have been published on  $n = 3$  RP structure as shown in Fig. 1. Amow, et al. [12] synthesized  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9.78}$  and achieved a single phase of orthorhombic (Fmmm) at room temperature. The phase transformation of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9.78}$  can be observed at 758 K by using high temperature XRD. From this result, the doublet peaks of 020 and 200 tend to close to a nearly singlet peak, indicating the structure changes to a tetragonal phase at high temperature. The conductivity of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9.78}$  is metallic and it decreases as the temperature increases. Its conductivity is higher than that of  $n = 1$  and  $2$ , although the density value of  $n = 3$  is ~58%, and less than that of  $n = 1$  (~85%). Klante, et al. [13] synthesized  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-\delta}$  ( $x = 0.3, 0.9$ ) via the sol-gel route and obtained the orthorhombic phase of  $n = 3$ . Their lattice parameters increase with increasing amount of iron.  $\text{La}_4\text{Ni}_{2.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10-\delta}$  can preserve the highest metallic conductivity. However, the electrical conductivity decreases with increasing amount of Fe dopant. The densities of all compositions were only about 70% of theoretical density. Armstrong, et al. [14] studied on  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10-\delta}$  ( $x = 0, 0.5, 1.0$  and  $1.5$ ) compositions. The transition temperature can be observed at 400°C and it slightly decreases with increasing Co content. In additions, the conductivity of this system increases with the amount of Co and shows the highest conductivity for the composition of  $x = 1.5$ . The total expansion coefficient of  $x = 1.5$  was higher than those of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) or  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM) electrolytes. Prado, et al. [15] studied the effects of Ga substitution on  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{Co}_{1.5-x/2}\text{Ga}_x\text{O}_{10-\delta}$  to develop a lower expansion of this composition. The thermal expansion and the electrical conductivity of this composition decrease with an increasing amount of Ga dopant.



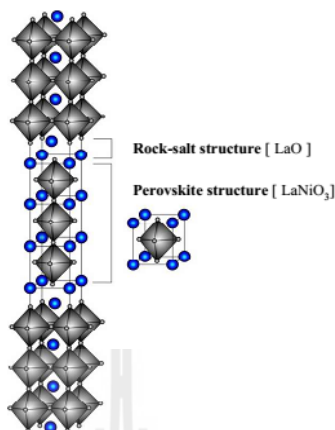


Fig. 1 The Ruddlesden-Popper structure of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ .

In this work, Strontium doped on La-site of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  composition was investigated. These all compositions were synthesized by gel combustion method. The reaction temperature, structural phase at room temperature, microstructure and electrical conductivity of all compositions have been studied using the Differential Thermal Analyzer (DTA), X-ray diffractometer (XRD), Scanning electron microscope (SEM) and four-probe DC method, respectively.

#### Materials and Experimental procedures

$\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  powders with  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$  and  $0.3$  were synthesized by citrate gel method. The starting materials required to stoichiometric amount of  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.99% purity),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.5% purity) and  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (99.5% purity) were dissolved in minimal amount of deionized water. After mixing with a magnetic stirrer, the citric acid solution was added to the mixture using the 1:2 mole ratios of metal ions to citric acid. After water evaporation at  $100^\circ\text{C}$  on the hot plate, the transparent green mixed solution changed to green gel. During continuous heating, the gel slowly foamed, bloated and finally started the auto-combustion at  $200^\circ\text{C}$  until the reaction completed and appeared to be dark residue.

After grinding, the residue powders were calcined at  $1000^\circ\text{C}$  for 4 hrs in air and held at the reaction temperatures determined from Differential Thermal Analyzer (DTA) using the temperature range from room temperature to  $1200^\circ\text{C}$  in air with a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . The room temperature phase of calcined powder was investigated by means of X-ray diffraction using Bruker D2 Advance with  $\text{CuK}\alpha$  in the 2-theta range of  $20^\circ - 60^\circ$ . The disk specimens were formed by cold-isostatic press at 300 MPa and sintered at  $1000^\circ\text{C}$  for 3 hrs in air using a microwave furnace (Cabolite, MRF 16/22).

The microstructures of sintered specimens were recorded on the fractured cross-section by using Scanning Electron Microscope (SEM, Jeol JSM6010LV).

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

#### Results and Discussion

$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  powder synthesized via citrate gel method was examined by using Differential Thermal Analyzer (DTA). The reactions of DTA and its derivative curve are presented in Fig. 2. From its derivative result, the reactions occur at  $420^\circ\text{C}$ ,  $570^\circ\text{C}$ ,  $710^\circ\text{C}$  and  $800^\circ\text{C}$ , respectively. Therefore, the powders were calcined and soaked at each reaction temperature. Although no more reaction peaks appear above  $800^\circ\text{C}$ , the single phase of  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  with  $x = 0, 0.05, 0.1$  and  $0.2$  can be obtained after calcined at  $1000^\circ\text{C}$  for 4 hrs in air. With  $x = 0.3$ , other phases occur although the prolonged soaking period or higher calcined temperature were used.

Fig. 3 shows the structural phase of all sintered compositions characterized by X-ray diffraction. The  $n = 3$  RP single phase of sintered  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$  and  $0.2$ ) compositions confirmed the orthorhombic structure as similar with JCPDS no. 50-0243. With an increasing

amount of Sr, the 020 diffraction peak moves to near 200 peak at the higher 2-theta, indicating that the lattice parameter of  $b$  tends to decrease toward to  $a$  value. In other words, the structure tends to change from orthorhombic to more symmetry structure. With  $x = 0.3$ , the single phase of  $n = 3$  RP cannot be achieved due to an appearance of  $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$  ( $n = 1$  RP phase) along with the second phase of NiO as indicated by arrow ( $\downarrow$ ) and star (\*), in Fig. 3. The solubility limit of Sr doped on La-site in this work is  $x = 0.2$ .

Figs. 4a-4d show the SEM micrographs of undoped and Sr doped  $\text{La}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  sintered at  $1000^\circ\text{C}$ . All specimens show a porous microstructure with 52 - 54% porosity. The average grain size of all compositions was in a range of 0.5 - 1  $\mu\text{m}$ . However, it was slightly changed with further increasing Sr content.

Fig. 5 shows the electrical conductivity of  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$  and  $0.3$ ) compositions. From this result, the electrical conductivity of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  specimen after sintered at  $1100^\circ\text{C}$  is higher than the sample sintered at  $1000^\circ\text{C}$ . It exhibits the metallic conducting behavior above room temperature to  $170^\circ\text{C}$  and changes to semiconducting behavior at  $170^\circ\text{C}$ . However, above  $250^\circ\text{C}$  the conductivity decreases with an increasing temperature, indicating the metallic conducting behavior. The electrical transitions for this work were defined as  $T_1$  and  $T_2$  represented by the transition temperatures from metallic to semiconducting behavior and from semiconducting to metallic behavior, respectively. For Sr doped compositions sintered at  $1000^\circ\text{C}$ ,  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  shows the highest conductivity at all measurement temperatures. In addition, both of  $T_1$  and  $T_2$  move toward to lower temperatures and the semiconducting behavior is suppressed with an increasing amount of Sr. A temperature range for semiconducting behavior between  $T_1$  and  $T_2$  of  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  decreases as compared to that range of undoped composition. For  $\text{La}_{3.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ , the semiconducting behavior disappears since the  $T_1$  and  $T_2$  cannot be observed. The highest conductivity for this work can be obtained from  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  with a value of 140 S/cm at room temperature. Further increasing amount of Sr, the electrical conductivity of  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  decreases. However, the conductivity of  $x = 0.3$  decreases lower than other compositions because the phase of  $n = 1$  RP exists instead of  $n = 3$  RP. The electrical conductivities at  $T_2$  of  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  with  $x = 0$  after sintered at  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$  and  $x = 0.05$  are 81, 101 and 113 S/cm, respectively. The electrical transition temperatures of  $T_1$  and  $T_2$  including their conductivity values are given in Table 1.

Arrhenius plots for  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$  and  $0.3$ ) are shown in Fig. 6. The electrical conductivity of  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  is higher than that of other compositions at all measurement temperatures. The activation energy of all specimens determined from the slope of  $\ln(\sigma T)$  and  $1000/T$  in a temperature range of  $300 - 700^\circ\text{C}$  is also summarized in Table 1.

Table 1.  $T_1$  and  $T_2$  and their conductivity values including the activation energy of  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  system

Compositions	$T_1$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_2$ ( $^\circ\text{C}$ )	Electrical conductivity (S/cm)				$E_a$ (eV) (300-700 $^\circ\text{C}$ )
			$T_{30^\circ\text{C}}$	$T_1$	$T_2$	300 $^\circ\text{C}$	
$x = 0$ (1000 $^\circ\text{C}$ )	170	250	90	67	81	78	0.028
$x = 0$ (1100 $^\circ\text{C}$ )	170	250	124	89	101	96	0.029
$x = 0.05$	160	205	140	111	113	102	0.021
$x = 0.1$	-	-	130	-	-	86	0.022
$x = 0.3$ ( $n = 1$ RP)	-	-	49	-	-	32	0.028

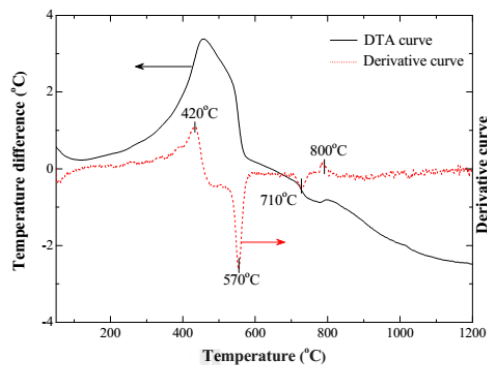
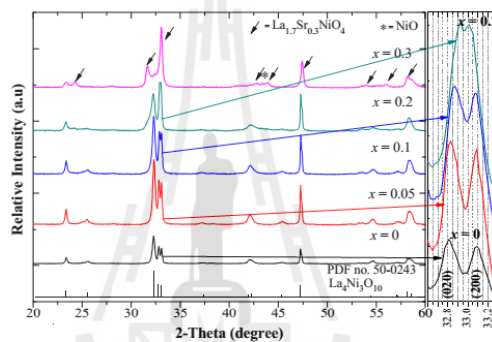
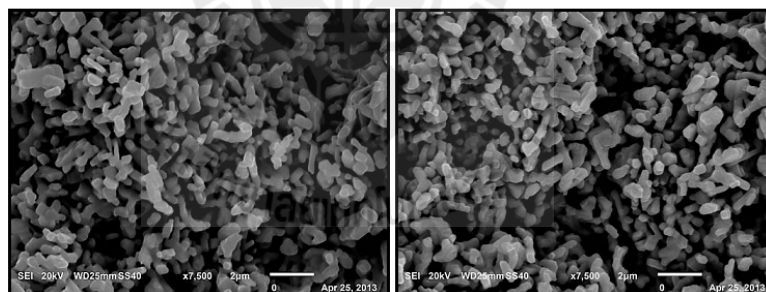
Fig. 2 DTA result of  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  composition.Fig. 3 X-ray diffraction patterns of sintered  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  samples.

Fig. 4a

Fig. 4b

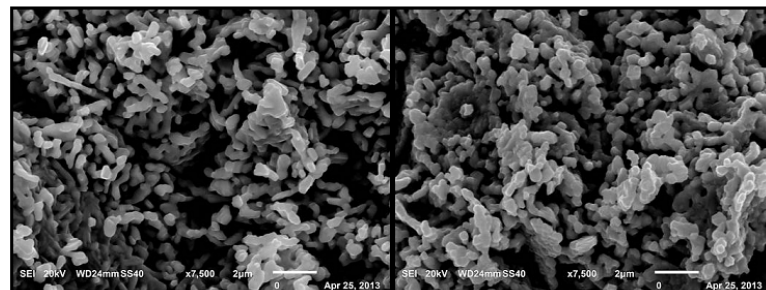


Fig. 4c

Fig. 4d

Fig. 4 SEM micrographs of  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  compositions sintered at  $1000^\circ\text{C}$  (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.05$ , (c)  $x=0.1$  and (d)  $x=0.3$



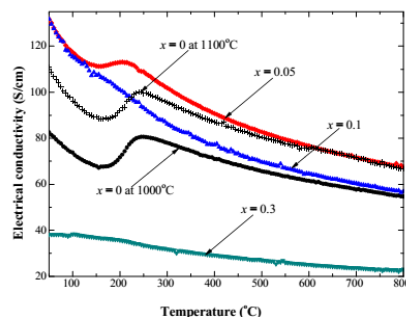


Fig. 5 Electrical conductivity vs. temperature for  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$  and  $0.3$ )

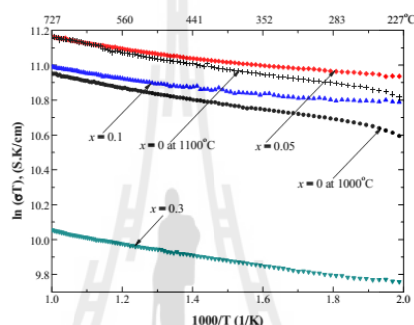


Fig. 6 Arrhenius plots of electrical conductivity for  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$  and  $0.3$ )

### Conclusions

$\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  with  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$  and  $0.3$  were synthesized by a citrate gel method. The orthorhombic  $n = 3$  RP single phase of  $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$  and  $0.2$ ) powders can be achieved after calcined at  $1000^\circ\text{C}$  and it tends to be more symmetric structure with an increasing amount of Sr. However, the  $n = 1$  RP phase and NiO appear for  $x = 0.3$ . All compositions show the porous microstructures. The electrical conductivity value of  $\text{La}_{3.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  is  $140 \text{ S/cm}$  at room temperature and higher than those of all compositions at all measurement temperatures. Sr impedes the semiconducting behavior and decreases the conductivity with an increasing Sr content. For  $x = 0.3$ , the conductivity of  $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$  as  $n = 1$  RP is much lower than that of  $n = 3$  RP.

### References

- [1] A. Manthiram, F. Prado, T. Armstrong, Oxygen separation membranes based on intergrowth structures, *Solid State Ionics* 152-153 (2002) 647-655.
- [2] M. Al Daroukh, V.V. Vashook, H. Ullmann, F. Tietz, I. Arual Raj, Oxides of the  $\text{AMO}_3$  and  $\text{A}_2\text{MO}_4$ -type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion, *Solid State Ionics* 158 (2003) 141-150.
- [3] E.V. Tsipis, M.V. Patrakeev, J.C. Waerenborgh, Y.V. Pivak, A.A. Markov, P. Gaczynski, E.N. Naumovich, V.V. Kharton, Oxygen non-stoichiometry of  $\text{Ln}_4\text{Ni}_{2.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ), *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 1902-1910.
- [4] Z. Zhang, M. Greenblatt, Synthesis, Structure, and Properties of  $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{and Nd}$ ), *J. Solid State Chem.* 117 (1995) 236-246.
- [5] J. P. Tang, R.I. Dass, A. Manthiram, 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 (2000) 411-424.

- [6] S.A. Nedilko, V.A. Kulichenko, A.G. Dziazko, E. G. Zenkovich, 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 Compds.* 367 (2004) 251-254.
- [7] L. Moggi, F. Prado, A. Caneiro, A. Manthiram, 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 (2006) 1807-1810.
- [8] V.V. Kharton, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques, Oxygen ion transport in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  - based ceramics, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2623-2629.
- [9] A.A. Yaremchenko, D.O. Bannikov, A.V. Kovalevsky, V.A. Cherepanov, V.V. Kharton, High-temperature transport properties, thermal expansion and cathodic performance of Ni-substituted  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$ , *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 3024-3032.
- [10] M. Ferkhi, S. Khelili, L. Zerroual, A. Ringuede, M. Cassir, Synthesis, structural analysis and electrochemical performance of low-copper content  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$  materials as new cathodes for solid oxide fuel cells, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 6341-6346.
- [11] G. Amow, P.S. Whitfield, I.J. Davidson, R.P. Hammond, C.N. Munnings, S.J. Skinner, Structural and sintering characteristics of the  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  series, *Ceram. Int.* 30 (2004) 1635-1639.
- [12] G. Amow, I.J. Davidson, S.J. Skinner, 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 (2006) 1205-1210.
- [13] T. Klande, S. Cusenza, P. Gaczynski, K.D. Beacker, L. Dorrer, G. Borchardt, A. Feldhoff, In-situ Mössbauer studies of  $^{57}\text{Fe}$ -doped Ruddlesden-Popper type lanthanum nickel oxides, *Solid State Ionics* 222-223 (2012) 8-15.
- [14] T. Armstrong, F. Prado, A. Manthiram, Synthesis, crystal chemistry, and oxygen permeation properties of  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10}$  ( $0 \leq x \leq 1.5$ ), *Solid State Ionics* 140 (2001) 89-96.
- [15] F. Prado, J.H. Kim, A. Manthiram, Effects of Ga substitution on the high temperature properties of the  $n = 3$  Ruddlesden Popper system  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{Co}_{1.5-x/2}\text{Ga}_x\text{O}_{10-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ), *Solid State Ionics* 192 (2011) 241-244.

## ประวัติผู้เขียน

นางสาวศิริวรรณ โชคคำ เกิดเมื่อวันที่ 6 เมษายน พ.ศ. 2530 ที่ตำบลในเมือง อำเภอพิมาย จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จการศึกษาระดับชั้นประถมศึกษาจากโรงเรียนชุมชนบ้านวังหิน ในปี พ.ศ. 2542 และเข้ารับการศึกษต่อในระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนต้น และมัธยมศึกษาตอนปลาย ที่โรงเรียนพิมายวิทยา ตำบลในเมือง อำเภอพิมาย จังหวัดนครราชสีมา จนสำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาในปี พ.ศ. 2547 และเข้ารับการศึกษต่อในระดับอุดมศึกษาจนสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเซรามิก) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปี พ.ศ. 2551 โดยในระหว่างศึกษาระดับปริญญาตรีเคยได้รับทุนการศึกษาจากโครงการสร้างปัญญาวิทย์ ผลิตนักเทคโนโลยี (Young Scientist and Technologist Program: YSTP) จากสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) หลังจากสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีแล้วได้เข้ารับการศึกษต่อในระดับปริญญาโท ที่สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปี พ.ศ. 2551 โดยได้รับทุนระดับบัณฑิตศึกษาจากโครงการสร้างขีดความสามารถด้านการวิจัยและพัฒนา และการแข่งขันของภาคอุตสาหกรรม (University – Industry Research Collaboration : U-IRC) โดยกลไกความร่วมมือระหว่างภาครัฐ เอกชน และมหาวิทยาลัย ของสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ในระหว่างการศึกษได้มีโอกาสทำงานวิจัยกับบริษัท Lafarge Prestia จำกัด ในหัวข้อเรื่อง “การนำพลาสติกโมลที่ใช้แล้วกลับมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตยิปซัมพลาสติก” หลังจากสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาโทแล้วได้เข้ารับการศึกษต่อในระดับปริญญาเอก ที่สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปี พ.ศ. 2554 โดยได้รับทุนสำหรับผู้มีผลการเรียนดีเด่นระดับบัณฑิตศึกษาจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และในระหว่างการศึกษาระดับปริญญาเอก ได้มีโอกาสสัมมนาและเข้าทำงานในตำแหน่งวิศวกรเซรามิกที่บริษัท Nano-TEM ที่ประเทศญี่ปุ่น เป็นเวลา 1 ปี ประกอบกับในระหว่างการศึกษได้ปฏิบัติงานในตำแหน่งผู้ช่วยสอนและผู้ช่วยวิจัยของสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก จึงทำให้เกิดการเรียนรู้และพัฒนาหลักการทำงานวิจัยซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับวิทยานิพนธ์ของผู้วิจัยได้ นอกจากนี้ยังมีผลงานทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์และนำเสนอในงานประชุมวิชาการ โดยมีรายละเอียดปรากฏในภาคผนวก ง.