

การสังเคราะห์และสมบัติทางกายภาพของ
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (M=Ni, Fe, Mn)
เป็นตัวเชื่อมต่อสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

นายอนุชิต เรืองวิทยานนท์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2553

SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (M=Ni, Fe, Mn) AS
INTERCONNECTS FOR SOLID OXIDE FUEL CELL

Anuchit Ruangvittayanon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the

Degree of Master of Engineering in Ceramic Engineering

Suranaree University of Technology

Academic Year 2010

การสังเคราะห์และสมบัติทางกายภาพของ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (M=Ni, Fe, Mn)

เป็นตัวเชื่อมต่อด้านเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

(ผศ. ดร.สุขเกษม กิ่งวานตระกูล)

ประธานกรรมการ

(รศ. ดร.สุทิน กุหาเรืองรอง)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

(ผศ. ดร.สุธรรม ศรีหล่มสัก)

กรรมการ

(อ. ดร.วีระยุทธ ลอประยูร)

กรรมการ

(ศ. ดร.ชูกิจ ลิมปิจำนงค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ

(รศ. น.อ. ดร.วรพจน์ ขำพิศ)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

อนุชิต เรื่องวิทยานิพนธ์ : การสังเคราะห์และสมบัติทางกายภาพของ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (M=Ni, Fe, Mn) เป็นตัวเชื่อมต่อสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (M=Ni, Fe, Mn) AS INTERCONNECTS FOR SOLID OXIDE FUEL CELL) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.สุทิน คูหาเรืองรอง, 109 หน้า.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสารประกอบที่ใช้เป็นตัวเชื่อมต่อสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (M=Ni Fe และ Mn) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel เพื่อให้ได้สารประกอบออกไซด์แบบเพอโรฟสไกต์ อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ที่ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังการสังเคราะห์นำไปอัดขึ้นรูปเป็นแท่งด้วยการให้แรงดันเท่ากันทุกทิศทางและเผาที่ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ แล้วนำไปศึกษาด้วยเทคนิค XRD SEM Dilatometer และ DC four-probe ตามลำดับ

ผลการวิจัย พบว่าเมื่อเติม Sr ปริมาณ 0.1 ลงไปในตำแหน่ง La จะช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของ LaCrO_3 ได้ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ Sr เป็น 0.2 จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นอีกและความหนาแน่นเพิ่มขึ้น แต่ขนาดเกรนจะลดลง ส่วนการเติม Ni ลงในตำแหน่ง Cr นั้นจะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าและความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Ni เพิ่มขึ้น โดยสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ จะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดที่ 800°C มีค่า 72.76 S cm^{-1} เมื่อเทียบกับค่าการนำไฟฟ้าของ LaCrO_3 ซึ่งมีค่า 0.1 S cm^{-1} เมื่อเติม Ni ถึง 0.6 แล้วจะพบเฟสอื่นเจือปนอยู่กับเฟสหลักทำให้ค่าการนำไฟฟ้าต่ำลง ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ในช่วงอุณหภูมิ $200-800^\circ\text{C}$ เป็น $12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Ni เพิ่มขึ้น ส่วนการเติมด้วย Fe และ Mn นั้นสามารถเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าให้กับ LaCrO_3 ได้แต่ยังน้อยกว่าที่เติมด้วย Ni

ANUCHIT RUANGVITTAYANON : SYNTHESIS AND PHYSICAL
PROPERTIES OF $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (M=Ni, Fe, Mn) AS
INTERCONNECTS FOR SOLID OXIDE FUEL CELL. THESIS
ADVISOR : ASSOC. PROF. SUTIN KU HARUANGRONG,
Ph.D., 109 PP.

SOLID OXIDE FUEL CELL/INTERCONNECTS/ LaCrO_3 /CITRATE GEL

The objective of this thesis is to investigate $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (M=Ni, Fe and Mn) as interconnects for solid oxide fuel cell. All compositions were synthesized by citrate gel combustion method to obtain a perovskite phase. The suitable calcination temperature was 1100°C for 4 hrs. The sample bars were formed by cold isostatic press and sintered at 1400°C for 5 hrs in air. The phase, microstructure, thermal expansion coefficient (TEC) and electrical conductivity were determined by XRD, SEM, Dilatometer and DC four-probe as a function of temperature.

The results show that an addition of Sr with $x=0.1$ in La site can enhance the electrical conductivity of LaCrO_3 . With $x=0.2$, the conductivity and density increase but the grain size decreases. The substitution of Ni in Cr site increases the electrical conductivity and density with the amount of Ni. The maximum conductivity of 72.76 Scm^{-1} at 800°C in air is obtained from $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ as compared to 0.1 Scm^{-1} of LaCrO_3 . However, the appearance of other phases occurs with Ni addition of 0.6, resulting in a reduction of electric conductivity. The thermal expansion coefficient of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ is $12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ measured at $200\text{-}800^\circ\text{C}$ and it increases as the amount of Ni increases composition. Fe and Mn substituted into

Cr site increase the electrical conductivity of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$, but the values are less than those of Ni.

School of Ceramic Engineering

Academic Year 2010

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้ สามารถสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี เนื่องจากผู้วิจัยได้รับกำลังใจและความช่วยเหลือจากผู้มีพระคุณทุกท่าน ดังต่อไปนี้

คุณพ่อศักดิ์แก้ว เรื่องวิทยานิพนธ์ และคุณแม่แก่นคุณ เกนขุนทด ผู้ให้กำเนิด ดูแลสนับสนุนการศึกษา และคุณปู่จื่อเคียม แซ่ลิว คุณย่าฟอง แซ่เถียร คุณอาทุกท่าน เลี้ยงดู ตั้งสอนสนับสนุนการศึกษา

คุณพ่อบุญใส คุณแม่สุพิทย์ ปัทมาจำปาสา คุณชุตินา ค.ญ. พิชญานิน และ ค.ญ. ชนาธินาถ เรื่องวิทยานิพนธ์ ที่เป็นกำลังใจตลอดมา

รศ.ดร.สุทิน คุณหาเรื่องรอง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ให้คำปรึกษา ชี้แนะในสิ่งที่เป็นประโยชน์แก่ผู้วิจัยมาโดยตลอดและให้ทุนการศึกษา

รศ.ดร.จรัสศรี และ อ.ดร.วีระยุทธ ลอประยูร รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่าน ในสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้โอกาสในการศึกษาต่อ และให้คำแนะนำกับผู้วิจัยมาโดยตลอด

อ.ดร.ณรงค์ อัครพัฒนากุล ผู้อำนวยการศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คุณอาวุธ อินทรชื่น อดีตหัวหน้าฝ่ายวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ ที่ให้โอกาสลาศึกษา และอดีตหัวหน้างานทดสอบทางกายภาพและจุลทรรศน์อิเล็กตรอนทุกท่าน ที่ปฏิบัติหน้าที่แทนระหว่างลาศึกษา

คุณพันทิพา นำสว่างรุ่งเรือง และเพื่อนร่วมเรียนระดับบัณฑิตศึกษสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิกทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือ ประสานงานด้านเอกสาร และความช่วยเหลือต่าง ๆ มาโดยตลอดระยะเวลาศึกษา

ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และพนักงาน ที่ให้คำแนะนำการใช้เครื่องมือ และอำนวยความสะดวกด้านเครื่องมือวิจัย

กองทุนการศึกษาเซลล์ 100 ปี ที่สนับสนุนทุนทำวิจัย

ครูอาจารย์ในอดีตทุกท่าน

ประโยชน์อันใดที่เกิดจากการทำงานวิจัยในครั้งนี้ ย่อมเป็นผลจากความกรุณาของทุกท่าน ที่ได้กล่าวมาข้างต้น รวมทั้งผู้ช่วยเหลือ และให้กำลังใจที่มีได้เอื้อนาม จนผู้วิจัยสามารถดำเนินการวิจัยจนสำเร็จลุล่วงได้ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอขอบพระคุณอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

อนุชิต เรื่องวิทยานิพนธ์

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

| | | |
|-------|--|----|
| 4.2.3 | สารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ $x=0.1$ และ 0.2 | 39 |
| 4.2.4 | สารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อ $x=0.1$ และ 0.2 | 41 |
| 4.2.5 | สารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $x=0.1-0.6$ | 42 |
| 4.2.6 | สารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ $x=0.1$ และ 0.2 | 43 |
| 4.2.7 | สารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อ $x=0.1$ และ 0.2 | 45 |
| 4.2.8 | สารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $x=0.1-0.6$ | 46 |
| 4.3 | การศึกษาวัฏภาคของชิ้นงานสารประกอบหลังการเผาผลาญ..... | 47 |
| 4.3.1 | ชิ้นงานสารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3 และ สารประกอบ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ เมื่อ $x=0.1$ และ 0.2 | 47 |
| 4.3.2 | ชิ้นงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 | 49 |
| 4.3.3 | ชิ้นงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 | 51 |
| 4.3.4 | ชิ้นงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1-0.6$ | 53 |
| 4.3.5 | ชิ้นงานสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1-0.6$ | 55 |
| 4.4 | การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบหลังเผาผลาญ..... | 57 |
| 4.4.1 | โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3 | 57 |
| 4.4.2 | โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ เมื่อ $x=0.1$ และ 0.2 | 58 |
| 4.4.3 | โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ $x=0.1$ และ 0.2 | 60 |
| 4.4.4 | โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อ $x=0.1$ และ 0.2 | 62 |
| 4.4.5 | โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $x=0.1-0.6$ | 64 |

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

| | | |
|-------|--|----|
| 4.4.6 | โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $x=0.1-0.6$ | 66 |
| 4.5 | การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบหลังการเผาผนึก..... | 69 |
| 4.5.1 | ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ | 69 |
| 4.5.2 | ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ เมื่อ $\text{M}=\text{Fe Mn}$ ($y=0.1-0.2$) Ni ($y=0.1-0.6$)..... | 69 |
| 4.5.3 | ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ เมื่อ $\text{M}=\text{Fe Mn}$ ($y=0.1-0.2$) Ni ($y=0.1-0.6$)..... | 70 |
| 4.6 | ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน ของชิ้นงานหลังการเผาผนึก..... | 74 |
| 4.7 | การศึกษาปริมาณที่แน่นอนของสารประกอบ..... | 76 |
| 5 | สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ..... | 77 |
| 5.1 | สรุปผลการวิจัย..... | 77 |
| 5.1.1 | สภาวะในการสังเคราะห์..... | 77 |
| 5.1.2 | โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานสารประกอบ..... | 78 |
| 5.1.3 | ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานสารประกอบ..... | 78 |
| 5.1.4 | ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุ..... | 78 |
| 5.1.5 | การตรวจสอบปริมาณที่แน่นอนของสารประกอบ..... | 78 |
| 5.2 | ข้อเสนอแนะ..... | 79 |
| | รายการอ้างอิง..... | 80 |
| | ภาคผนวก | |
| | ภาคผนวก ก. JCPDS..... | 83 |
| | No. 74-1961..... | 84 |
| | No. 89-0448..... | 85 |
| | No. 70-2696..... | 86 |
| | No. 33-1324..... | 87 |

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

| | | |
|----------------------|--|-----|
| | No. 89-8310..... | 88 |
| | No. 89-8312..... | 89 |
| ภาคผนวก ข. | วิธีคำนวณค่าความหนาแน่น..... | 90 |
| ภาคผนวก ค. | วิธีคำนวณปริมาณที่แน่นอนของสารประกอบ..... | 92 |
| ภาคผนวก ง. | ผลงานทางวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างศึกษา..... | 94 |
| | Synthesis and Physical Properties of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (M=Ni, Fe, Mn) As Interconnects for Solid Oxide Fuel Cell..... | 96 |
| | Physical Properties of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (M=0-0.6) Synthesized Via Citrate Gel Combution..... | 100 |
| | Effects of Sr and Ni-dopants on the structure and conductivity of Lanthanum chromite..... | 105 |
| ประวัติผู้เขียน..... | | 109 |

สารบัญตาราง

| ตารางที่ | หน้า |
|--|------|
| 2.1 ตารางเปรียบเทียบเทคโนโลยีของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด..... | 5 |
| 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง..... | 25 |
| 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง..... | 26 |
| 4.1 แสดงค่าความหนาแน่นของสารประกอบหลังเผาผลาญ ที่อุณหภูมิ 1400°C เวลา 5 ชั่วโมง..... | 68 |
| 4.2 ค่าการนำไฟฟ้า และค่า Activation energy (E_a) ของชิ้นงานหลังเผาผลาญ ที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง..... | 71 |
| 4.3 สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (TEC) ของชิ้นงานหลังเผาผลาญ ที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง..... | 75 |
| 4.4 แสดงสัดส่วนปริมาณที่แน่นอนของสารประกอบ..... | 76 |

สารบัญรูป

| รูปที่ | | หน้า |
|--------|--|------|
| 2.1 | แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก..... | 7 |
| 2.2 | แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์..... | 9 |
| 2.3 | แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม..... | 10 |
| 2.4 | แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง..... | 11 |
| 2.5 | Stack ของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง..... | 13 |
| 2.6 | แสดงการจัดเรียงอะตอมของโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์..... | 19 |
| 3.1 | ขั้นตอนและวิธีการทดลอง..... | 27 |
| 3.2 | ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค LaCrO_3 ด้วยวิธี Citrate gel..... | 29 |
| 3.3 | การต่อวงจรแบบ DC 4-point..... | 32 |
| 4.1 | แสดงผล TGA ของสารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์ LaCrO_3 | 35 |
| 4.2 | แสดงผล DTA ของสารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์ LaCrO_3 | 36 |
| 4.3 | แสดงผล XRD ของสารประกอบ LaCrO_3 ก่อนเผาแคลไซน์ และหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... | 37 |
| 4.4 | 4.4 แสดงผล XRD ของสารประกอบ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ เมื่อ $x=0.1$ และ 0.2 หลังเผาแคลไซน์ที่ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... | 38 |
| 4.5 | แสดงผล XRD ของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 หลังเผาแคลไซน์ที่ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... | 40 |
| 4.6 | แสดงผล XRD ของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 หลังเผาแคลไซน์ที่ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... | 41 |
| 4.7 | แสดงผล XRD ของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1-0.6$ หลังเผาแคลไซน์ที่ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... | 42 |
| 4.8 | แสดงผล XRD ของสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 หลังเผาแคลไซน์ที่ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... | 44 |
| 4.9 | แสดงผล XRD ของสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 หลังเผาแคลไซน์ที่ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... | 45 |

สารบัญรูป (ต่อ)

| รูปที่ | หน้า |
|---|------|
| 4.10 แสดงผล XRD ของสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1-0.6$ หลังเผาแคลไซน์ที่ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... | 46 |
| 4.11 แสดงผล XRD ของชิ้นงานสารประกอบ LaCrO_3 และ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ เมื่อ $x=0.1$ และ 0.2 หลังเผาผนึกที่ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง..... | 48 |
| 4.12 แสดงผล XRD ของชิ้นงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 หลังเผาผนึกที่ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง..... | 50 |
| 4.13 แสดงผล XRD ของชิ้นงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 หลังเผาผนึกที่ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง..... | 52 |
| 4.14 แสดงผล XRD ของชิ้นงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1-0.6$ หลังเผาผนึกที่ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง..... | 54 |
| 4.15 แสดงผล XRD ของชิ้นงานสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1-0.6$ หลังเผาผนึกที่ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง..... | 56 |
| 4.16 (ก) (ข) และ (ค) แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด ของชิ้นงาน LaCrO_3 หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ที่กำลังขยายต่างกัน..... | 57 |
| 4.17 แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของชิ้นงาน $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ เมื่อรูป (ก) (ข) $x=0.1$ และ (ค) (ง) $x=0.2$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง..... | 59 |
| 4.18 แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชิ้นงาน $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ (ก) $y=0.1$ (ข) $y=0.2$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ (ค) $y=0.1$ (ง) $y=0.2$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง..... | 61 |

สารบัญรูป (ต่อ)

| รูป | หน้า |
|---|------|
| 4.19 แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชั้นงาน $La_{0.9}Sr_{0.1}Cr_{1-y}Mn_yO_3$ เมื่อ (ก) $y=0.1$ (ข) $y=0.2$ และ $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{1-y}Mn_yO_3$ เมื่อ (ค) $y=0.1$ (ง) $y=0.2$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1400^\circ C$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง..... | 63 |
| 4.20 แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชั้นงาน $La_{0.9}Sr_{0.1}Cr_{1-y}Ni_yO_3$ เมื่อ (ก) $y=0.1$ (ข) $y=0.2$ (ค) $y=0.3$ (ง) $y=0.4$ (จ) $y=0.5$ (ฉ) $y=0.6$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1400^\circ C$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง..... | 65 |
| 4.21 แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชั้นงาน $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{1-y}Ni_yO_3$ เมื่อ (ก) $y=0.1$ (ข) $y=0.2$ (ค) $y=0.3$ (ง) $y=0.4$ (จ) $y=0.5$ (ฉ) $y=0.6$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1400^\circ C$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง..... | 67 |
| 4.22 แสดงกราฟ Arrhenius plots ของชั้นงาน $La_{0.9}Sr_{0.1}Cr_{1-y}M_yO_3$ ($M=Fe$ Mn ($y=0-0.2$) Ni ($y=0-0.6$))..... | 72 |
| 4.23 แสดงกราฟ Arrhenius plots ของชั้นงาน $La_{0.9}Sr_{0.1}Cr_{1-y}Ni_yO_3$ ($y=0.1-0.6$)..... | 73 |
| 4.24 แสดงกราฟ Arrhenius plots ของชั้นงาน $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{1-y}M_yO_3$ ($M=Fe$ Mn ($y=0-0.2$) Ni ($y=0-0.6$))..... | 74 |
| ข.1 ลักษณะของชั้นงานแบบเม็ดกลมที่นำมาหาค่าความหนาแน่น | 91 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันปัญหาเรื่องพลังงานเป็นปัญหาที่ทุกประเทศในโลกกำลังหาทางแก้ไขอย่างเร่งด่วน ในช่วงศตวรรษที่ผ่านมาพลังงานหลักของโลกล้วนมาจากเชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์ (Fossil Fuel) โดยเฉพาะน้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งกำลังจะหมดไปในขณะที่ราคาก็พุ่งสูงขึ้น และยังก่อให้เกิดปัญหามลภาวะทางอากาศ ทำให้หลายฝ่ายต้องร่วมมือกันในการหาพลังงานอื่นทดแทน เช่น พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ หรือพลังงานชีวภาพ นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เป็นอีกแหล่งพลังงานที่มีผู้ศึกษากันอย่างแพร่หลาย เซลล์เชื้อเพลิง คือ ชุดอุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานไฟฟ้า โดยแก๊สไฮโดรเจนถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงหลักร่วมกับออกซิเจน เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยาเคมี โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาไหม้จึงไม่ก่อให้เกิดมลภาวะทางอากาศ และมีประสิทธิภาพสูงกว่าเครื่องยนต์สันดาปภายใน เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้กันในปัจจุบันมีหลายประเภท

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell, SOFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงประเภทหนึ่งที่มีผู้สนใจทำการศึกษากันอย่างแพร่หลาย เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งประกอบด้วยอิเล็กโทรด 2 ขั้วได้แก่ แอโนด (Anode) และแคโทด (Cathode) ขั้วไฟฟ้าทั้งสองแยกจากกันด้วย อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่เป็นของแข็ง การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีแก๊สเชื้อเพลิงส่งไปยังแอโนดและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้น ปล่อยอิเล็กตรอนออกสู่วงจรภายนอก ในขณะที่แก๊สออกซิเจนถูกส่งเข้าไปยังแคโทดและรับอิเล็กตรอนที่ส่งมาจากวงจรภายนอก ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน การไหลของอิเล็กตรอนจากแอโนดไปยังแคโทดทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น นอกจากนี้ยังมีความร้อนเกิดขึ้น ส่วนอิเล็กโทรไลต์เป็นตัวพาไอออนผ่านระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งหนึ่งเซลล์จะให้ค่าความต่างศักย์น้อยกว่า 1 โวลต์ ดังนั้น ในการใช้งานจริงจะต้องนำหลายเซลล์มาต่อกันแบบอนุกรม เพื่อให้ได้ความต่างศักย์ตามต้องการ โดยมีตัวเชื่อมต่อ (Interconnect) ระหว่างแอโนดของเซลล์หนึ่งต่อกับแคโทดของเซลล์ถัดไป คุณสมบัติที่สำคัญของตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์ ได้แก่ มีค่าการนำไฟฟ้าแบบอิเล็กทรอนิกส์ที่ดี มีความหนาแน่นสูงเพื่อป้องกันแก๊สเชื้อเพลิงกับสารออกซิเดนต์ผ่านถึงกันได้ มีความแข็งแรงสูง มีความเสถียรที่ดีทั้งทางเคมี รูปร่างและขนาดไม่เปลี่ยนแปลงทั้งในบรรยากาศรีดิวซ์และออกซิไดส์

การขยายตัวเมื่อได้รับความร้อนต้องเข้ากันได้กับวัสดุส่วนอื่นที่ประกอบกันเป็นเซลล์เชื้อเพลิง เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งนี้มีประสิทธิภาพการทำงานอยู่ที่ประมาณ 50-60 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อนำความร้อนสูญเสียกลับมาใช้งานด้วย (Co-generation) ประสิทธิภาพการทำงานจะเพิ่มสูงถึง 80-85 เปอร์เซ็นต์ อีกทั้งยังเลือกไฮโดรคาร์บอนมาเป็นแก๊สเชื้อเพลิงแทนแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ได้จากข้อได้เปรียบของ SOFC ที่มากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ จึงทำให้มีผู้สนใจศึกษากันอย่างแพร่หลาย และมีผลงานวิจัยออกมาเป็นจำนวนมาก แม้ว่า SOFC จะมีข้อได้เปรียบหลายประการ แต่การใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า 850°C ทำให้เกิดปัญหาต่าง ๆ ตามมา เช่น ความเสียหายของเซลล์เนื่องจากการขยายตัวเมื่อได้รับความร้อน การสึกกร่อนและการเสื่อมประสิทธิภาพเนื่องจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างส่วนประกอบของเซลล์ นอกจากนี้อุปกรณ์ที่ใช้งานร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องสามารถทนความร้อนสูงได้ ซึ่งอุปกรณ์ดังกล่าวมีราคาสูงทำให้ต้นทุนในการผลิตสูงขึ้นด้วย ดังนั้นเพื่อป้องกันปัญหาดังกล่าวการพัฒนา SOFC จึงมุ่งเน้นลดอุณหภูมิเผาผลาญและลดอุณหภูมิการใช้งานให้ต่ำลงโดยประสิทธิภาพของเซลล์ไม่ด้อยไปกว่าเดิม

1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการสังเคราะห์และปรับปรุงตัวเชื่อมต่อชนิดแลนทานัมโครไมท์ (LaCrO_3) โดยการเติมโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท (Sr) ลงใน A site และโลหะแทรนซิชัน (Ni หรือ Fe หรือ Mn) ลงใน B site เป็นสารประกอบ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ni}$, Fe และ Mn) ($x=0.1$, 0.2 และ $0 \leq y \leq 1$)

1.2.2 เพื่อลดอุณหภูมิในการแคลไซน์ให้ไม่เกิน 1100°C และลดอุณหภูมิในการเผาผลาญให้ไม่เกิน 1400°C ในบรรยากาศปกติ

1.2.3 เพื่อศึกษาเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุเมื่อมีการเติมโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท (Sr) และโลหะแทรนซิชัน (Ni หรือ Fe หรือ Mn) ให้ไม่ต่ำกว่า 40 S/cm ในการใช้งานในช่วงอุณหภูมิ 600-800°C

1.2.4 เพื่อศึกษาปริมาณที่แน่นอนของสารเติมแต่งของสารที่ทำการสังเคราะห์ได้ โดยวิธี Inductively Coupled Plasma (ICP)

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ni}$ Fe และ Mn) ($x=0.1, 0.2$ และ $0 \leq y \leq 1$)

1.3.2 ศึกษาลักษณะเฉพาะได้แก่ขนาดและลักษณะอนุภาคของสารที่ได้ โครงสร้างจุลภาคของวัสดุ หลังเผาผนึก

1.3.3 ศึกษาเปรียบเทียบสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุเมื่อเติมด้วย Sr และ Ni หรือ Fe และ Mn

1.3.4 ศึกษาอัตราการขยายตัวเนื่องจากความร้อนในช่วงอุณหภูมิ $50-800^\circ\text{C}$ ของวัสดุที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด

1.3.5 ศึกษาปริมาณที่แน่นอนของสารเติมแต่งของส่วนผสมที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด โดยวิธี ICP

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ทำให้ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์สารประกอบ LaCrO_3

1.4.2 ทำให้สามารถลดอุณหภูมิเผาแคลไซน์ และเผาผนึกของสารประกอบลงได้

1.4.3 ทำให้ทราบผลของการเติมด้วย Sr และ Ni หรือ Fe หรือ Mn ต่อค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ

1.4.4 ทำให้ทราบปริมาณสัดส่วนที่แน่นอนของสารประกอบ

บทที่ 2

ปรัทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 บทนำ

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) เป็นอุปกรณ์เคมีไฟฟ้าซึ่งแปลงพลังงานจากปฏิกิริยาเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้าและพลังงานความร้อนได้โดยตรงจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแก๊สเชื้อเพลิง (Fuel) กับสารออกซิแดนต์ (Oxidant) ภายในเซลล์ กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงมาจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันที่ขั้วไฟฟ้า (Electrode) ทั้งสองด้าน ได้แก่ แอโนด (Anode) และแคโทด (Cathode) หากใช้แก๊สไฮโดรเจนและอากาศเป็นสารตั้งต้น จะได้ผลผลิตเป็นไอน้ำและความร้อนจากปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic reaction) ในเซลล์เชื้อเพลิงบางชนิดอาจได้ผลผลิตเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นมา ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับเชื้อเพลิงที่ใช้ ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อเทียบกับวิธีอื่นที่ใช้ผลิตพลังงานไฟฟ้า คือ

1. ให้ประสิทธิภาพที่สูงกว่า เนื่องจากไม่ต้องสูญเสียพลังงานไปกับการเปลี่ยนเป็นพลังงานในรูปแบบอื่นก่อน เช่น พลังงานความร้อนหรือพลังงานกล ประสิทธิภาพของวิธีการต่าง ๆ ที่ใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้าแสดงในตารางที่ 2.1 โดยประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าอยู่ระหว่าง 50-60% ขึ้นอยู่กับชนิดและการออกแบบของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งประสิทธิภาพของระบบเซลล์เชื้อเพลิงอาจสูงถึง 80-85% เมื่อนำความร้อนที่เกิดขึ้นมาใช้ประโยชน์ทางด้านอื่นด้วย

2. เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ผลผลิตที่เกิดขึ้นจากเซลล์เชื้อเพลิง คือน้ำบริสุทธิ์ อาจปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาบ้างขึ้นอยู่กับเชื้อเพลิงที่ใช้ แต่เมื่อเทียบกับการเผาไหม้ตามปกติแล้ว เซลล์เชื้อเพลิงไม่ผลิต NO_x และ SO_x ออกสู่บรรยากาศ (Stambouli, A.B., and Traversa, E. 2002) นอกจากนี้ในขณะที่เซลล์กำลังทำงานจะไม่มีเสียงดังรบกวน เนื่องจากไม่มีวัสดุหรือส่วนใดของเซลล์มีการเคลื่อนที่จึงไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศและทางเสียง

3. สามารถกำหนดขนาดให้เหมาะสมกับการใช้งานได้ เพิ่มหรือลดขนาดของระบบเซลล์เชื้อเพลิงได้ตามปริมาณไฟฟ้าที่ต้องการ

4. สามารถเลือกใช้เชื้อเพลิงได้หลายประเภท เช่น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สธรรมชาติ แก๊สชีวเทน แก๊สโพรเพน หรือ เมทานอล ขึ้นอยู่กับชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

ตารางที่ 2.1 ตารางเปรียบเทียบเทคโนโลยีของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด

| ชนิด | อิเล็กโทรไลต์ | อุณหภูมิการทำงาน | ความสามารถในการผลิต | ประสิทธิภาพ |
|---|--|------------------|---------------------|---|
| เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (PAFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงรุ่นแรกของเซลล์เชื้อเพลิงสมัยใหม่ที่ใช้งานมานานและนำมาใช้งานเชิงธุรกิจ | กรดฟอสฟอริกเหลว | 150-200°C | 50kW-1MW | 37-42% แต่ถ้านำความร้อนมาใช้ร่วมด้วยจะเพิ่มถึง 80-85% |
| เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC) มีการวิจัยกันมากที่สุด น้ำหนักเบาขนาดเล็ก | โพลีเมอร์แข็งหรือกรดโพลีเมอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก | 50-100°C | <1kW-250kW | 50-60% |
| เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ (AFC) ใช้ในยุคแรกของโครงการอวกาศ เป็นพลังงานและน้ำใช้ในยานอวกาศ | โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ละลายน้ำ | 90-100°C | 10kW-100kW | 60-70% |
| เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอนเนตหลอม (MCFC) พัฒนาสำหรับโรงไฟฟ้า | สารละลายของลิเทียมโซเดียม หรือโปแตสเซียมคาร์บอนเนต | 600-700°C | <1kW-1MW | 50-60% แต่ถ้านำความร้อนมาใช้ร่วมด้วยจะเพิ่มถึง 85% |
| เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (SOFC) กำลังพัฒนาเพื่อให้ทำงานได้ดีในอุณหภูมิต่ำ | เซอร์โคเนียมออกไซด์ | 600-1000°C | 5kW-3MW | 50-60% แต่ถ้านำความร้อนมาใช้ร่วมด้วยจะเพิ่มถึง 85% |

ตารางที่ 2.1 ตารางเปรียบเทียบเทคโนโลยีของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด (ต่อ)

| ชนิด | การประยุกต์ใช้งาน | ข้อดี | ข้อเสีย |
|--|--|--|--|
| เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (PAFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงรุ่นแรก ของเซลล์เชื้อเพลิงสมัยใหม่ ที่ใช้มานานและนำมาใช้งานเชิงธุรกิจ | - โรงไฟฟ้าขนาดใหญ่ - ยานพาหนะขนาดใหญ่ (รถบัส) | - ประสิทธิภาพสูง - เหมาะสำหรับการผลิต ความร้อนและไฟฟ้าร่วมกัน - ใช้ไฮโดรเจนที่ไม่บริสุทธิ์ได้ | - สารเร่ง (คาตาไลสต์) Pt ที่ใช้ราคาสูง - ขนาดใหญ่ น้ำหนักมาก - ประสิทธิภาพต่ำ |
| เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC) มีการวิจัยกันมากที่สุด น้ำหนักเบา ขนาดเล็ก | - กำลังไฟฟ้าสำรอง - ยานพาหนะ - อุปกรณ์ไฟฟ้าแบบพกพา | - ปัญหาการกัดกร่อนน้อย - ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ - เริ่มทำงานได้เร็ว | - สารเร่งที่ใช้ราคาสูง - ตอบสนองต่อสารที่ไม่บริสุทธิ์ได้เร็ว |
| เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ (AFC) ใช้ในยุคแรกของโครงการอวกาศ เป็นพลังงานและน้ำใช้ใน ยานอวกาศ | - ทางทหาร - ยานอวกาศ | - ประสิทธิภาพสูงเนื่องจาก แคโทดทำปฏิกิริยาได้เร็ว - ใช้ตัวเร่งที่เกรดไม่สูงมากนัก ได้ | ตอบสนองต่อCO ₂ ในอากาศเร็วทำให้อายุการใช้งานสั้น ต้องทำให้ O ₂ และ H ₂ บริสุทธิ์ จึงเป็นการเพิ่มต้นทุน |
| เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอนเตลอม (MCFC) พัฒนาสำหรับ โรงไฟฟ้า | - โรงไฟฟ้าขนาดใหญ่ | - ประสิทธิภาพสูง - เชื้อเพลิงที่ใช้ยืดหยุ่นสูง - สารเร่งใช้ได้หลากหลาย - เหมาะสำหรับการผลิต ความร้อนและไฟฟ้าร่วมกัน | - อุณหภูมิสูงทำให้เกิด การกัดกร่อนได้ง่าย - อายุการใช้งานสั้น - ส่วนประกอบชำรุดง่าย - อิเล็กโทรไลต์มีความ ซับซ้อน - เริ่มทำงานได้ช้า |
| เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ ของแข็ง (SOFC) กำลัง พัฒนาเพื่อให้ทำงานได้ดี ในอุณหภูมิต่ำ | - โรงไฟฟ้าขนาดใหญ่ | - ประสิทธิภาพสูง - เชื้อเพลิงที่ใช้ยืดหยุ่นสูง - สารเร่งใช้ได้หลากหลาย - อิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็งจึง ลดปัญหาการกัดกร่อน - เหมาะสำหรับการผลิต ความร้อนและไฟฟ้าร่วมกัน | - อุณหภูมิสูงทำให้เกิด การกัดกร่อนได้ง่าย - อายุการใช้งานสั้น - ส่วนประกอบชำรุดง่าย - เริ่มทำงานได้ช้า |

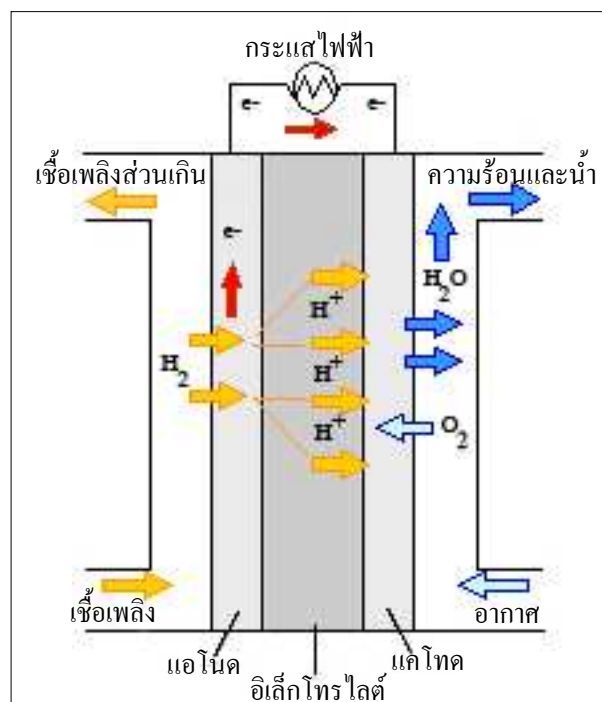
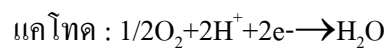
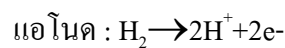
2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงมีหลายชนิดแบ่งตามอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ได้แก่

2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)

ใช้กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ โดยที่กรดฟอสฟอริกถูกบรรจุในเมทริกซ์ของซิลิคอนคาร์ไบด์ เซลล์ชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิ 160-220°C เชื้อเพลิงแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ต้องมี CO น้อยกว่า 1-2% และกำมะถันไม่เกิน 50ppm (O'Hayre, R.P., Cha, S.W., Colella, W., and Prinz, F.B., 2006) นอกจากนี้ ยังจำเป็นต้องใช้โลหะแพลตตินัมที่มีราคาสูงเป็นสารเร่งปฏิกิริยา และตัวเซลล์ยังมีขนาดใหญ่ น้ำหนักมาก มีประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าต่ำและจำเป็นต้องใช้วัสดุที่ทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดได้ดี แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก แสดงในรูปที่ 2.1

ปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก



รูปที่ 2.1 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก

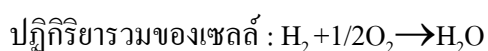
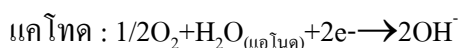
2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)

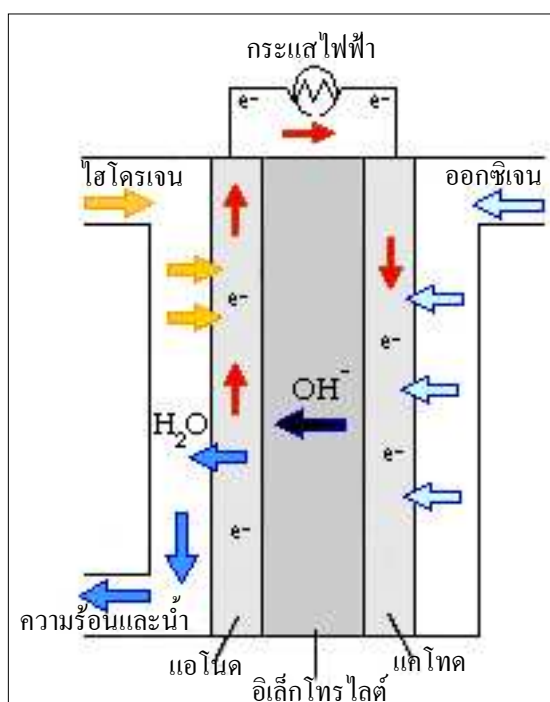
เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ในรูปแบบแผ่นโพลิเมอร์บาง เช่น ซัลโฟเนท โพลีเตตระฟลูออโรเอธิลีน (Sulphonated polytetrafluoroethylene, Nafion) เซลล์ชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิ 60-100°C และใช้สารอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็งจึงไม่มีปัญหาการรั่วซึมและเกิดการกัดกร่อนน้อย แต่แก๊สเชื้อเพลิงที่ใช้ต้องเป็นแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่มี CO ไม่เกิน 50 ppm และไม่มีกำมะถันเจือปน (สุทธิน กุหาเรืองรอง, 2544) นอกจากนี้ต้องใช้โลหะแพลตตินัม และแผ่นเมมเบรนซึ่งมีราคาสูง แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน ซึ่งจะมีแผนภาพการทำงานเหมือนกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก ดังแสดงในรูปที่ 2.1 โดยปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงนี้มีลักษณะแบบเดียวกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก

2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC)

มีอุณหภูมิใช้งานอยู่ในช่วง 100-250°C ใช้สารอิเล็กโทรไลต์เป็นโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ซึ่งมีราคาถูก แต่จำเป็นต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงมาก ทำให้ต้นทุนการผลิตของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีราคาแพง การใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จึงจำกัดอยู่เฉพาะงานในด้านอวกาศเท่านั้น แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์แสดงในรูปที่ 2.2

ปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์





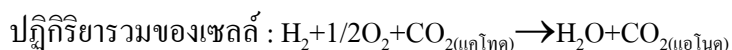
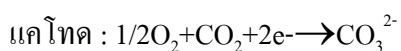
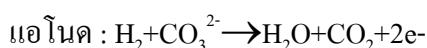
รูปที่ 2.2 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์

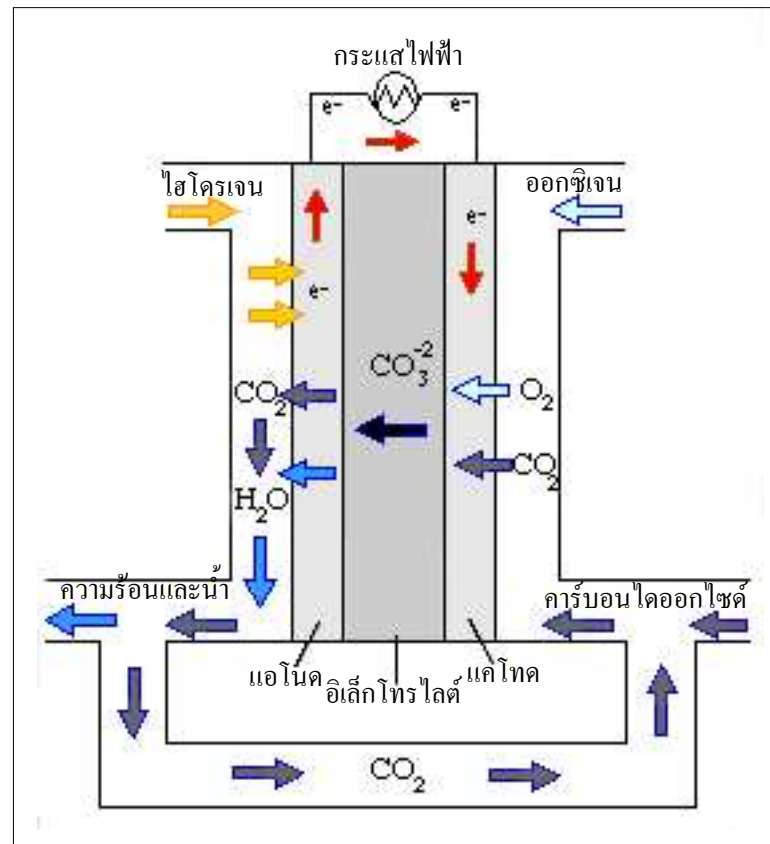
2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม

(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิ 650-700°C ใช้สารลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) ผสมกับโปแตสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) หรือโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ที่หลอมเหลว เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ (สุทิน กูหาเรื่องรอง, 2544) สามารถประยุกต์ใช้แก๊สเชื้อเพลิงได้หลายชนิด เช่น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นต้น แต่มีข้อเสีย คือ ที่สภาวะอุณหภูมิสูง จะมีการกัดกร่อนจากสารอิเล็กโทรไลต์ค่อนข้างมาก ทำให้ประสิทธิภาพและอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม แสดงในรูปที่ 2.3

ปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม



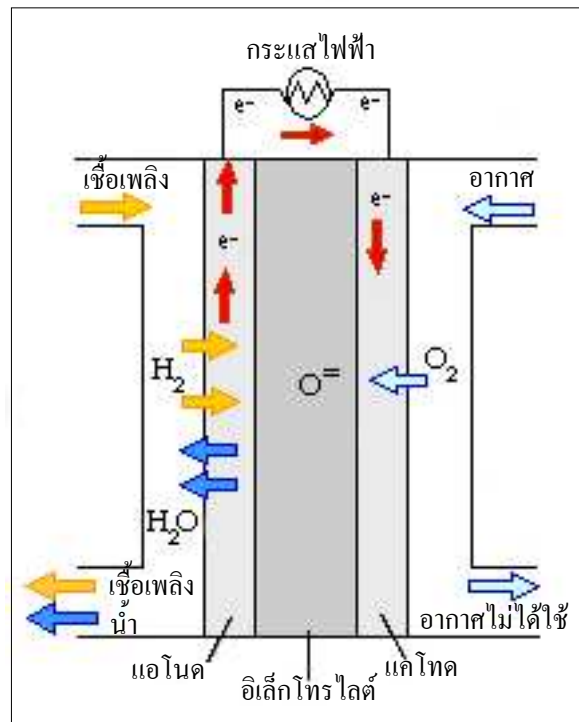
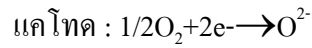
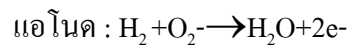


รูปที่ 2.3 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม

2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็งทำจากสารประกอบเซรามิก ซึ่งโดยทั่วไปทำงานที่อุณหภูมิสูง (800-1000°C) ทำให้มีข้อได้เปรียบกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ หลายประการ คือ สามารถใช้กับเชื้อเพลิงได้หลายประเภทโดยเฉพาะเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน เช่น แก๊สธรรมชาติ เอทานอล เมทานอล และไม่จำเป็นต้องใช้โลหะแพลตตินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ให้ประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าสูง อาจสูงถึง 80-85% เมื่อสามารถใช้ความร้อนที่เป็นผลพลอยได้จากการผลิตไฟฟ้าภายในเซลล์ร่วมกับพลังงานไฟฟ้าที่ผลิตได้ แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง แสดงในรูปที่ 2.4

ปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง



รูปที่ 2.4 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

2.2.5.1 ข้อดีและข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งมีข้อดีกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ ดังนี้

1. มีสารอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็ง จึงลดปัญหาที่สารอิเล็กโทรไลต์จะเป็นตัวกัดกร่อนวัสดุอื่น ๆ ภายในเซลล์ จึงมีอายุการใช้งานนานกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ

2. การที่เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งทำงานที่อุณหภูมิสูงทำให้สามารถใช้กับเชื้อเพลิงได้หลายชนิด เช่น แก๊สธรรมชาติ เอทานอล เมทานอลได้โดยตรงโดยไม่ต้องอาศัยอุปกรณ์อื่นในการแปลงเชื้อเพลิงให้อยู่ในรูปแก๊สไฮโดรเจนก่อนเหมือนเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ

3. มีประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าสูง

4. มีความทนทานต่อก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO) ดีเมื่อเทียบกับ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเชื้อเพลิงเปลี่ยน โพรตอน ทำให้มีทางเลือกในการใช้เชื้อเพลิงที่มีราคาถูก

5. สามารถผลิตเป็นห่อเซลล์ขนาดใหญ่ได้ง่าย

แม้เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งมีข้อดีกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ ดังที่ได้กล่าวข้างต้น แต่การที่ต้องใช้งานที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากกระบวนการและปฏิกิริยาต่าง ๆ เกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง เช่น การนำไฟฟ้าด้วยไอออนของออกซิเจนของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ ทำให้เกิดปัญหาและมีข้อจำกัด ในการนำเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งไปใช้งาน เช่น เหมาะที่จะนำไปใช้เป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้า อยู่กับที่ มากกว่าที่จะใช้ในยานพาหนะ เนื่องจาก

1. ต้องใช้วัสดุที่ทนความร้อนสูงทั้งภายในเซลล์และโครงสร้างภายนอก ทำให้ต้นทุน ค่าวัสดุสูงมาก โดยเฉพาะโลหะที่เป็นวัสดุเชื่อมต่อและวัสดุโครงสร้าง

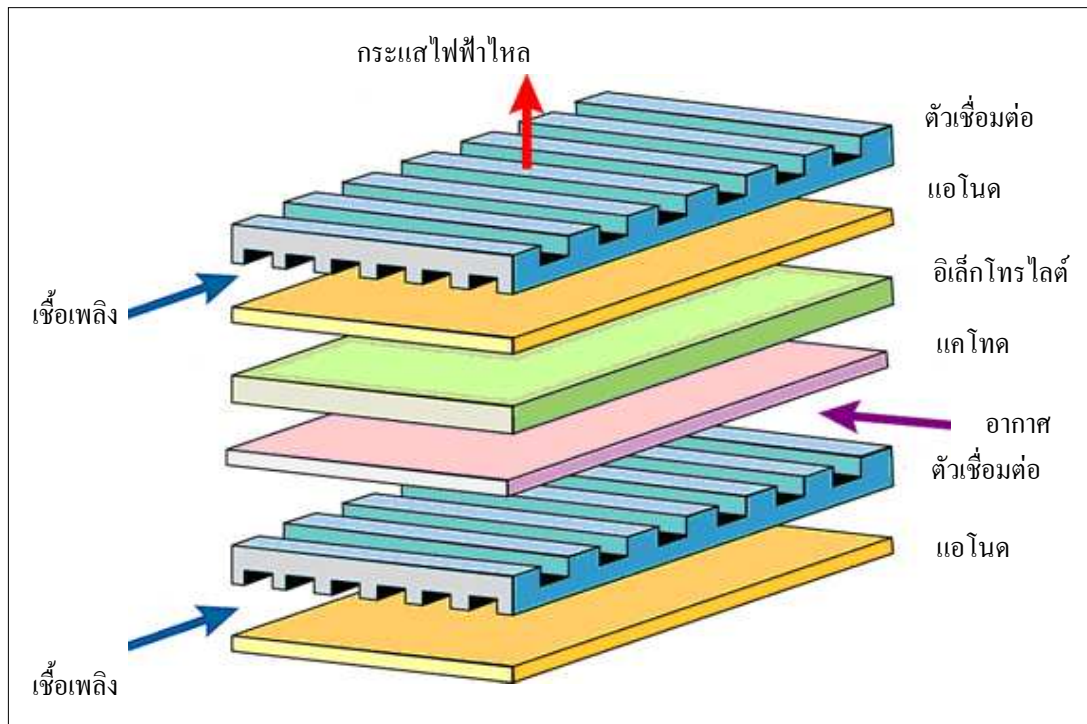
2. ต้องใช้เวลานานกว่าที่เครื่องจะมีอุณหภูมิสูงพอที่จะทำงานได้

3. ที่อุณหภูมิสูง วัสดุแต่ละส่วนเกิดการขยายตัวเนื่องจากความร้อนต่างกัน ทำให้เกิดการแยกชิ้นส่วนออกจากกัน

4. ที่อุณหภูมิสูง วัสดุมีโอกาสเกิดการทำปฏิกิริยาเคมีกันได้ง่ายขึ้น ทำให้อายุการใช้งาน ของเซลล์ลดลง เช่น วัสดุแคโทด LaMnO_3 กับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ YSZ เกิดการทำปฏิกิริยากันบริเวณ ระหว่างรอยต่อ เกิดเป็นสาร LaZr_2O_7 ซึ่งมีการนำไฟฟ้าต่ำกว่า YSZ ที่อุณหภูมิ 1000°C

5. ปัญหาการเสื่อมของวัสดุทั้งทางเคมีและทางกล จากการที่ถูกใช้งานที่อุณหภูมิสูง

ด้วยปัญหาเหล่านี้จึงมีความพยายามที่จะทำให้เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งลดอุณหภูมิ การทำงานลงมาให้สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิปานกลาง (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell, IT-SOFC) คือที่อุณหภูมิประมาณ $600\text{-}800^\circ\text{C}$ ซึ่งจะช่วยลดต้นทุนค่าวัสดุ และช่วยยืดอายุ การใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ 2.5 Stack ของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Minh, N.Q., 1993)

2.2.5.2 หลักการทำงานและส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งหนึ่งเซลล์ ประกอบด้วยวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็งคั่นอยู่ระหว่างอิเล็กโทรด 2 ขั้ว ได้แก่ แอโนดและแคโทด ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความพรุนตัวประกอบอยู่ทั้ง 2 ด้าน แก๊สเชื้อเพลิงจะถูกส่งเข้าไปยังแอโนดและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้น ปล่อยอิเล็กตรอนออกสู่วงจรภายนอก ในขณะที่สารออกซิแดนซ์ถูกส่งเข้าไปยังแคโทด และรับอิเล็กตรอนที่ส่งมาจากวงจรภายนอก ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันกลายเป็นไอออนของออกซิเจน แล้วผ่าน อิเล็กโทรไลต์ไปยังแอโนด รูปที่ 2.4 แสดงแผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง ซึ่งเป็นเพียงหนึ่งยูนิตเซลล์เชื้อเพลิงขนาดเล็ก ซึ่งโดยปกติเวลาใช้งานจะต้องประกอบกันหลายยูนิตต่อกันเป็นชั้น (Stack) โดยมีตัวเชื่อมต่อ (Interconnect) ระหว่างแอโนดของยูนิตเซลล์หนึ่งกับแคโทดของอีกยูนิตเซลล์เชื้อเพลิงชุดถัดไป ดังแสดงในรูปที่ 2.5 โดยจำนวนชั้นขึ้นอยู่กับปริมาณโวลต์ทั้งหมดที่ต้องการและพื้นที่ผิวของแต่ละชั้นเป็นตัวกำหนดปริมาณกระแสทั้งหมด ผลคูณระหว่างปริมาณโวลต์และกระแสเป็นตัวบอกลูกำลังไฟฟ้าที่เซลล์เชื้อเพลิงนี้ผลิตได้ (สุทิน คูหาเรืองรอง, 2544)

แอโนด (Anode)

เป็นส่วนที่แก๊สเชื้อเพลิงเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้น อิเล็กตรอนถูกปล่อยออกจากแอโนดวิ่งผ่านวงจรภายนอกไปยังแคโทด ดังนั้นสารที่นำมาทำเป็นแอโนดต้องมีสมบัติดังนี้

1. มีการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอน (Electron conductivity)
2. ทนสภาวะรีดิวส์ได้
3. มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางเคมี รูปร่างและขนาดไม่เปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารทั้งในขณะที่ทำการเผาหลังจากขึ้นรูปแล้ว และในขณะใช้งานที่อุณหภูมิสูง
4. สัมประสิทธิ์การขยายตัวและหดตัวเมื่อได้รับความร้อนต้องเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง
5. มีความพรุนตัวที่เหมาะสมเพื่อยอมให้แก๊สเชื้อเพลิงผ่านเข้าไปถึงบริเวณรอยต่อของแอโนดและอิเล็กโทรไลต์เพื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้น
6. ต้องมีความเป็นคาตาลิสต์ (Catalyst) ที่ไวเพียงพอให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สเชื้อเพลิงกับไอออนของออกซิเจน
7. มีความทนทานต่อการกัดกร่อนจากแก๊สเชื้อเพลิงและแก๊สที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สเชื้อเพลิง

วัสดุที่ใช้ทำแอโนดที่มีการศึกษาในช่วงแรก คือ โลหะ เช่น แพลทตินัม (Pt) และนิเกิล (Ni) แต่การใช้โลหะเหล่านี้เป็นวัสดุแอโนดก่อให้เกิดปัญหาในการใช้งาน เนื่องจากแพลทตินัมเกิดการหลุดร่อนออก และนิเกิลเกิดการรวมตัวเป็นก้อนที่อุณหภูมิสูง ทำให้ขวางกั้นการผ่านของแก๊สเชื้อเพลิง ต่อมาจึงได้มีการแก้ปัญหานี้โดยการใช้วัสดุเชิงประกอบระหว่าง YSZ (Yttria-stabilized ZrO₂) และนิเกิลทำเป็นวัสดุแอโนด (Singhal, S.C., and Kendall, K., 2003)

แคโทด (Cathode)

เป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้นในบรรยากาศของออกซิเจนหรืออากาศ ออกซิเจนในสถานะของแก๊สออกไซด์เป็นไอออนของออกซิเจนโดยการรับอิเล็กตรอนจากวงจรภายนอกของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นสารที่ใช้ทำเป็นแคโทดต้องมีสมบัติดังนี้

1. มีการนำไฟฟ้าแบบ Electronic conductivity
2. ทนสภาวะออกซิไดส์ได้
3. มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางเคมี รูปร่างและขนาดไม่เปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร ทั้งในขณะที่ทำการเผาหลังจากขึ้นรูปแล้ว และในขณะใช้งานที่อุณหภูมิสูง
4. สัมประสิทธิ์การขยายตัวและหดตัวเมื่อได้รับความร้อนต้องเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง

5. มีความพรุนตัวที่เหมาะสมเพื่อยอมให้แก๊สออกซิเจนหรืออากาศผ่านเข้าไปถึงบริเวณรอยต่อของแคโทดและอิเล็กโทรไลต์เพื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้น

6. ต้องมีความเป็นคาตาลิสต์ (Catalyst) ที่ไวเพียงพอให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจน

โดยทั่วไปวัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง คือ doped Lanthanum manganite (LaMnO_3) ซึ่งมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำแบบ p-type ปัจจุบันนิยมใช้ Sr-doped LaMnO_3 (LSM) มากที่สุด แต่การเติม Sr มีทั้งข้อดีและข้อเสีย คือ ทำให้การนำไฟฟ้าดี ขณะเดียวกันสมบัติการขยายตัวของแคโทดก็มากขึ้นด้วย ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ตรงบริเวณผิวสัมผัสระหว่างแคโทดและอิเล็กโทรไลต์ซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา และยิ่งเมื่อเวลาผ่านไปนานขึ้น การเปลี่ยนแปลงก็มากขึ้นตามไปด้วย มีผลทำให้การแพร่ผ่านของแก๊สน้อยลง จึงทำให้มีการศึกษาวิจัยเพื่อหาวัสดุอื่นทดแทนสำหรับทำเป็นแคโทด เช่น La-Sr-Cobaltite ที่นำไฟฟ้าและไอออนสามารถแพร่ซึมผ่านได้ดีกว่า LSM อย่างไรก็ตามข้อเสีย คือ มีสมบัติการขยายตัวสูงและไม่เสถียร

อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

เป็นส่วนที่อยู่ระหว่างแคโทดและแอโนด มีหน้าที่นำไอออนของออกซิเจนจากแคโทดไปยังแอโนดหรือนำไอออนของไฮโดรเจนจากแอโนดไปยังแคโทด ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวนำไฟฟ้าภายในเซลล์เชื้อเพลิง และยังเป็นตัวกั้นแยกระหว่างแก๊สเชื้อเพลิงกับสารออกซิเดนต์ในเซลล์เชื้อเพลิงอีกด้วย ดังนั้นสารที่นำมาทำเป็นอิเล็กโทรไลต์ต้องมีสมบัติดังนี้

1. มีการนำไฟฟ้าแบบไอออน (Ionic conductivity) และไม่ยอมให้อิเล็กตรอนวิ่งผ่านอิเล็กโทรไลต์ เพื่อให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุด

2. ทนได้ทั้งสภาวะรีดิวซ์และออกซิไดส์

3. มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางเคมี รูปร่างและขนาดไม่เปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร ทั้งในขณะทำการเผาหลังจากขึ้นรูปแล้ว และในขณะใช้งานที่อุณหภูมิสูง

4. สมบัติการขยายตัวและหดตัวเมื่อได้รับความร้อนต้องเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง

5. มีความหนาแน่นสูงเพื่อป้องกันแก๊สเชื้อเพลิงหรือสารออกซิเดนต์แพร่ผ่านไปยังอิเล็กโทรดอีกด้านหนึ่ง

สารที่นิยมใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ คือ YSZ (Yttria-stabilized ZrO_2) ซึ่งมีโครงสร้างฟลูออไรต์ (Fluorite) และมีการศึกษาสาร CeO_2 ที่โด๊ปด้วยไอออนบวกตัวอื่นเพื่อใช้เป็นวัสดุ

อิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่มีอุณหภูมิการใช้งานลดลงอยู่ในช่วง 500-700°C

ตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์เชื้อเพลิง (Interconnect)

มีหน้าที่หลัก คือ เชื่อมระหว่างแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงหนึ่งกับแอโนดของอีกเซลล์เชื้อเพลิงถัดไป และเป็นตัวกั้นแยกระหว่างแก๊สเชื้อเพลิงกับสารออกซิเดนต์ของแต่ละเซลล์ ดังนั้นสารที่นำมาทำเป็นตัวเชื่อมต่อต้องมีคุณสมบัติดังนี้

1. มีการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอน เพื่อให้อิเล็กตรอนจากแอโนดวิ่งผ่านเข้าไปสู่แคโทดของอีกเซลล์หนึ่งได้

2. ทนได้ทั้งสภาวะรีดิวซ์และออกซิไดส์

3. มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางเคมี รูปร่างและขนาดไม่เปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟสของสาร ทั้งในขณะทำการเผาหลังจากขึ้นรูปแล้ว และในขณะใช้งานที่อุณหภูมิสูง

4. สัมประสิทธิ์การขยายตัวและหดตัวเมื่อได้รับความร้อนต้องเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง

5. มีความหนาแน่นสูงเพื่อป้องกันไม่ให้แก๊สวิ่งผ่านตัวเชื่อมต่อ

6. มีความแข็งแรงเชิงกลสูงในระหว่างที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูง

วัสดุที่มีการศึกษาเพื่อใช้เป็นตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงมีทั้งวัสดุเซรามิกในระบบแรเอิร์ทโครไมท์ (Rare earth chromite) สำหรับใช้งานที่อุณหภูมิในช่วง 900-1000°C และโลหะผสม (Metallic alloy) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้งานที่อุณหภูมิต่ำลง (Singhal, S.C., and Kendall, K., 2003)

วัสดุเชื่อมปิดรอยต่อ

ทำหน้าที่เชื่อมปิดรอยต่อระหว่างเซลล์ ป้องกันการรั่วซึมของแก๊สเข้าสู่เซลล์ หรือออกจากเซลล์ คุณสมบัติที่ต้องการได้แก่

1. ไม่มีรูพรุน เพื่อป้องกันการรั่วซึมเข้าหากันของแก๊สเชื้อเพลิงและอากาศ

2. เป็นฉนวนไฟฟ้าเพื่อป้องกันการลัดวงจร

3. มีค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ

4. มีความเสถียรทางเคมี ไม่ทำปฏิกิริยากับวัสดุอื่น

5. มีความเสถียรทางรูปร่างและขนาดในอุณหภูมิและสภาวะการทำงาน

6. สามารถทนทั้งสภาวะรีดิวซ์และออกซิไดส์ได้ดี

7. สามารถทนต่ออุณหภูมิ ขึ้น-ลง ของการทำงานได้หลายรอบ

วัสดุเชื่อมปัดรอยต่อสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่ใช้ในปัจจุบัน ได้แก่ แก้วที่ทนอุณหภูมิสูง และกลาสเซรามิก (Glass-ceramic) อย่างไรก็ตาม การออกแบบเซลล์พยายามที่จะลดจำนวนและพื้นที่ที่ต้องใช้วัสดุเชื่อมปัดรอยต่อให้น้อยที่สุด หรือไม่ต้องใช้วัสดุเชื่อมปัดรอยต่อเลยเช่น เซลล์เชื้อเพลิงที่ออกแบบเซลล์เป็นรูปท่อ (Tubular)

2.3 การพัฒนาวัสดุตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง มีการวิจัยเพื่อมุ่งเน้นหาแนวทางที่ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำลง เพื่อลดต้นทุนการผลิตส่วนประกอบต่าง ๆ ของเซลล์ให้สามารถทำงานได้ที่ต่ำกว่า 800°C วัสดุที่ใช้ในส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่มีการศึกษากัน หรือการวิจัยอีกแนวทางหนึ่ง คือ พัฒนาวัสดุตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์ที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงและทนทานต่อการกัดกร่อนในทุกช่วงอุณหภูมิ เช่น LaCrO_3 , เดิมโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท (Sr) ลงใน A site และโลหะทรานซิชัน (Ni หรือ Fe หรือ Mn) ลงใน B site

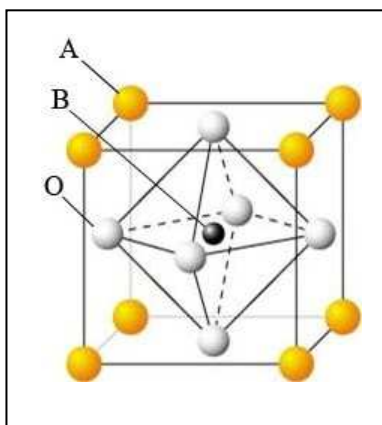
วัสดุตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์ที่ใช้กัน เช่น สารโลหะอัลลอยด์ ได้แก่ โครเมียมและนิกเกิล แต่เกิดปัญหาค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวไม่เข้ากับส่วนอื่น และเกิดออกซิเดชันของโลหะอัลลอยด์ที่อุณหภูมิการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง ปัจจุบันมีการใช้สารประกอบแลนทานัมโครไมท์ (LaCrO_3) เป็นสารที่นิยมใช้ทำเป็นตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์ใน SOFC โดยมีการเติมด้วยสารบางตัวเข้าไปใน LaCrO_3 และทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนหรือเป็นตัว Acceptor ช่วยเพิ่มความสามารถในการทนต่อสภาวะต่าง ๆ รวมถึงการเปลี่ยนแปลงความร้อนและโครงสร้างตามสมบัติของตัวเชื่อมต่อเซลล์ ปริมาณที่เพิ่มขึ้นของสารชนิด Acceptor ช่วยทำให้ความแข็งแรง (Strength) ที่อุณหภูมิต่ำเพิ่มขึ้นทั้งนี้เพราะความหนาแน่นหลังการเผาเพิ่มขึ้นในกรณีเติม Sr และ Ca ไปใน LaCrO_3 ทำให้ความแข็งแรงที่อุณหภูมิต่ำลงทั้งนี้อาจเป็นเพราะสัมประสิทธิ์การขยายตัวที่เพิ่มขึ้นเมื่อเติมสารเหล่านี้ลงไป

LaCrO_3 เป็นสารประกอบออกไซด์ประเภทเพอโรฟสไกต์หลอมตัวที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 2500°C มีโครงสร้างเป็นออร์โทโรมบิกที่อุณหภูมิต่ำ และเปลี่ยนไปเป็นรอมโบฮีดรัลที่อุณหภูมิในช่วง $240\text{-}290^{\circ}\text{C}$ สัมประสิทธิ์การขยายตัวก่อนเปลี่ยนเป็นรอมโบฮีดรัล มีค่าเป็น $6.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ หลังการเปลี่ยนเป็นรอมโบฮีดรัล ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพิ่มขึ้นเป็น $9.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (Srilomsak, S., Schilling, D.P., and Anderson, H.U., 1989) ที่อุณหภูมิประมาณ 1000°C โครงสร้างถูกเปลี่ยนไปเป็นเฮกซะโกนัล และที่อุณหภูมิ 1650°C จะเปลี่ยนไปเป็นคิวบิก การเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิต่าง ๆ มีผลต่อการเปลี่ยน ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวและค่าการนำไฟฟ้า แคทไอออนที่ใช้เติมเข้าไปมีผลต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของ LaCrO_3 เช่น การเติมแคทไอออน

ของสตรอนเทียม และอลูมิเนียมแทนในบางส่วนของแลนทานัมที่ตำแหน่งอะตอม A ทำให้ช่วยลดอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ทั้งยังทำให้ ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นหลังการเผาผนึก แต่จะทำให้สัมประสิทธิ์การขยายตัวเพิ่มขึ้น ส่วนนิเกิลและแคลเซียมเพิ่มอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากออร์โทโรมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรัลและเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัว นอกจากสารที่เดิมเข้าไปในสาร LaCrO_3 (Ding, X., Liu, Y., Gao, L., and Guo, L., 2007) แล้วการเตรียมสารบริสุทธิ์ LaCrO_3 ที่ไม่เป็นไปตามสัดส่วนของ $\text{La} : \text{Cr} : \text{O}$ (1 : 1 : 3) ก็มีผลกระทบต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเช่นกัน (Srilomsak, S., Schilling, D.P., and Anderson, H.U., 1989)

LaCrO_3 ที่มีปริมาณของแลนทานัมมากเกินไปจะส่งผลให้เกิด La_2O_3 ปนอยู่ด้วยซึ่งจะถูกเปลี่ยนไปเป็น $\text{La}(\text{OH})_3$ และทำให้ LaCrO_3 เปลี่ยนสภาพไปได้ ถึงแม้ว่า LaCrO_3 มีความเสถียรทางเคมีทั้งในบรรยากาศออกซิไดส์และรีดิวส์ในระหว่างใช้งานเซลล์เชื้อเพลิง แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1600°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ใช้เผาในการเตรียม LaCrO_3 จะเกิดการกลายเป็นไอของโครเมียมออกไซด์ (CrO_3) และกลายเป็น Cr_2O_3 เมื่ออยู่ในบรรยากาศออกซิไดส์ ทำให้ไม่สามารถเผา LaCrO_3 ให้ได้ความหนาแน่นที่สูง (Bilger, S., Blaß, G., and Förthmann, R., 1997) ดังนั้นการเผาสารประเภทนี้ต้องควบคุมความดันของออกซิเจนให้มีปริมาณที่ต่ำที่เหมาะสมเพื่อไม่ให้เกิดการโตของเกรน นอกจากนี้การเตรียมสังเคราะห์ห่ออนุภาคที่มีความละเอียดเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาหรือการเตรียมสารอื่นเดิมเข้าไปทำให้เกิดเฟสของเหลว (Liquid phase) ขึ้น รวมไปถึงการเลือกใช้วิธีการเผาที่เหมาะสม เช่น ไมโครเวฟ หรือ ใช้การอัดขึ้นรูปที่ให้ความดันเท่ากันทุกทิศทางพร้อมกับการให้อุณหภูมิสูงขึ้นตามไปด้วย (Hot Isostatic Press) จะช่วยให้อุณหภูมิการเผาได้ความหนาแน่นที่สูงขึ้นโดยใช้อุณหภูมิเผาที่ต่ำกว่า 1500°C ได้

แลนทานัมโครไมท์เป็นสารประเภทเพอโรฟสไกต์ (Perovskite) ซึ่งมีสูตรทั่วไปเป็น ABO_3 โดยอะตอม A อยู่ที่ตำแหน่งมุม (Corner) ทั้งแปดมุมของลูกบาศก์ อะตอม B อยู่ที่กึ่งกลางลูกบาศก์ (Body center) และอะตอม O อยู่ที่กึ่งกลางหน้า (Face center) ทั้งหมดนี้ตามรูปที่ 2.6 ที่มีการนำไฟฟ้าแบบ p-type โดยการเปลี่ยน Cr^{+3} ไปเป็น Cr^{+4} โดยการเติมแคทไอออนที่มีเวเลนซ์ต่ำกว่าบวก 3 เช่น สตรอนเทียม แคลเซียม และแมกนีเซียม เข้าไปแทนที่แลนทานัม หรือ โครเมียมประจุบวกที่ขาดหายไปจากการเติมสารที่มีวาเลนซ์ต่ำ จะมีการชดเชยประจุของโครเมียมโดยเปลี่ยนจาก บวก 3 ไปเป็น บวก 4 ดังนั้นปริมาณสารที่เดิมเข้าไปจึงมีผลให้การนำไฟฟ้าของสารประกอบแลนทานัมโครไมท์เพิ่มขึ้น โดยมีโฮลเป็นตัวนำประจุไฟฟ้า (Hole Hopping Conduction)



รูปที่ 2.6 แสดงการจัดเรียงอะตอมของโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Materials Research Center, Indian Institute of Science, www, 2009)

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการค้นคว้าพบว่า มีนักวิจัยหลายกลุ่มที่ได้ทำการวิจัยในเรื่องการสังเคราะห์สารแลนทานัมโครไมท์ที่มีสมบัติเหมาะกับการพัฒนาเพื่อนำมาใช้เป็นตัวเชื่อมต่อเซลล์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง ทางด้านการสังเคราะห์ การนำไฟฟ้า ความหนาแน่น อุณหภูมิที่ใช้เผา และค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัว ซึ่งงานวิจัยที่เกี่ยวกับแลนทานัมโครไมท์มีดังนี้

Bilger, S., Blaß, G., and Förthmann, R. (1997) ศึกษาการสังเคราะห์แลนทานัมโครไมท์ด้วยวิธี Sol-gel และวิธี Nitrate solutions พบว่าเมื่อนำผงอนุภาคที่เตรียมได้จากทั้งสองวิธีไปเผาแคลไซน์ที่ 800°C จะได้ผงอนุภาคที่มีขนาดเฉลี่ย $3\text{-}4\ \mu\text{m}$ ใกล้เคียงกันและมีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ หลังจากนั้นนำผงอนุภาคทั้งสองไปบดเปียกเพื่อลดขนาดจะได้ขนาดอนุภาคเฉลี่ย $0.6\ \mu\text{m}$ แล้วนำไปอัดขึ้นรูปและเผาที่ 1400°C ในบรรยากาศปกติเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้วัสดุที่มีความหนาแน่นเชิงทฤษฎีเป็น 97-98% เมื่อเผาในบรรยากาศ $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ จะมีความหนาแน่นเชิงทฤษฎีเป็น 98-99%

Chakraborty, A., Basu, R.N., and Maiti, H.S. (2000) ศึกษาการเผาผนึกวัสดุ $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_3$ ที่ทำการสังเคราะห์โดยวิธี autoignition ของ citrate-nitrate gel ทำให้ได้อนุภาคขนาด $0.57\ \mu\text{m}$ หลังจากนั้นไปเผาแคลไซน์ที่ 650°C และอัดขึ้นรูป แล้วนำไปเผาผนึกที่ 1250°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะทำให้ได้วัสดุที่มีความหนาแน่น 99% แต่ถ้าเผาที่อุณหภูมิที่สูงกว่านี้จะทำให้ความหนาแน่นลดลง ซึ่งจากการศึกษาค่าการนำไฟฟ้าพบว่าวัสดุมีค่าการนำไฟฟ้าที่ 1000°C เป็น $43\ \text{S/cm}$

ค่าพลังงานกระตุ้น 0.296 eV และค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนในช่วง 30-1000°C เป็น $10.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

Rivas-Vázquez, L.P., Rendón-Angeles, J.C., Rodríguez-Galicia, J.L., Zhu, K., and Yanagisawa, K. (2004) ศึกษาการสังเคราะห์ LaCrO_3 , $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ โดยใช้วิธี Hydrothermal ทำให้ได้ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 300 nm และเมื่อนำผงที่ได้จากการสังเคราะห์ไปอัดขึ้นรูปและเผาที่ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ พบว่า LaCrO_3 มีความหนาแน่น 85% และมีขนาดเกรนเฉลี่ย 4 μm และวัสดุ $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$ มีความหนาแน่น 96.75% ส่วนวัสดุ $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ มีความหนาแน่น 97.66% และมีขนาดเกรนเฉลี่ย 6 μm ซึ่งจะเห็นได้ว่าเกรนของวัสดุ LaCrO_3 มีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อมีการเติมแคลเซียมเข้าไป 20%

Lee, G.-Y., et al. (2006) ศึกษาสมบัติของ LaCrO_3 เมื่อเติม Cu, Ni และ V ใช้เป็นวัสดุตัวเชื่อมต่อกันโดยเตรียมด้วย 3 วิธี คือ Pechini, ultrasonic spray pyrolysis และ glycine nitrate โดยทำการสังเคราะห์ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.15}\text{Cr}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_3$ (LSCCCu), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ (LSCCNi) และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$ (LSCCV) โดยใช้วิธี Pechini แล้วนำไปเผาแคลเซินที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ได้โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ มีอนุภาคเฉลี่ย 0.45-0.6 ไมโครเมตร สำหรับวิธี ultrasonic spray pyrolysis (USP) นำไปเผาแคลเซินที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ได้โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ มีอนุภาคเฉลี่ย 1.45-1.65 μm และ เตรียมโดยวิธี glycine nitrate (GNP) ทำการเผาแคลเซินที่อุณหภูมิ 600°C โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ มีอนุภาคเฉลี่ย <10 nm นำผงที่ได้จากการสังเคราะห์นำไปอัดขึ้นรูปโดยให้ความดันที่ 70 MPa นำไปเผาที่ 1400 และ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาขึ้น และเมื่อเติม Cu หรือ Ni การสังเคราะห์ด้วยวิธี Pechini และวิธี USP ของ LSCCCu และ LSCCNi จะเห็นได้ว่าความหนาแน่นสูงและการนำไฟฟ้าดีขึ้นด้วย การสังเคราะห์ LSCCCu, LSCCNi และ LSCCV จะได้ค่าการนำไฟฟ้าเป็น 34, 48 และ 22 S/cm ที่ 800°C ในบรรยากาศปกติ และค่าการนำไฟฟ้าของตัวที่มีค่ามากที่สุด คือ LSCCNi มีการวัดค่าการนำไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิ 600-950°C เป็น 35-54 S/cm และพลังงานกระตุ้น (E_a) เท่ากับ 0.179 eV การวัดส่วนประกอบทางเคมีโดย ICP ทำให้ทราบสัดส่วนที่แน่นอนโดยเปรียบเทียบการเตรียมสองวิธี ของ LSCCCu ตามทฤษฎีมีจำนวนเปอร์เซ็นต์โมลเป็น 16.0:1.0:3.0:19.6:0.4 ผลที่วัดด้วยวิธี Pechini เป็น 16.0:1.02:3.06:19.50:0.42 วิธี GNP เป็น 15.99:1.02:3.07:19.50:0.42 LSCCNi ตามทฤษฎีมีจำนวนเปอร์เซ็นต์โมลเป็น 16.0:1.0:3.0:18.0:2.0 ผลที่วัดด้วยวิธี Pechini เป็น 16.04:1.01:3.05:17.91:1.99 วิธี GNP เป็น 15.98:1.02:3.06:17.95:1.99 LSCCV ตามทฤษฎี

มีจำนวนเปอร์เซ็นต์โมลเป็น 16.0:1.0:3.0:19.0:1.0 ผลที่วัดด้วยวิธี Pechini เป็น 16.12:1.03:3.07:18.89:0.89 วิธี GNP เป็น 16.13:1.02:3.07:18.88:0.9

Ghosh, S., Sharma, A.D., Basu, R.N., and Maiti, H.S. (2007) ศึกษาอิทธิพลของการแทนที่ในตำแหน่ง B site ของ LaCrO_3 โดยทำการสังเคราะห์ $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.1$ และ $M = \text{Al}$, Co หรือ Mg) ด้วยวิธี auto-combustion ทำให้ได้อนุภาคขนาด 10-50 nm แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำผงอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ไปอัดขึ้นรูป และเผาที่ $1200-1450^\circ\text{C}$ ในบรรยากาศปกติ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่า $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_{3-\delta}$ เผาที่อุณหภูมิ 1450°C มีความหนาแน่นเป็น 95.8% ส่วน $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ เผาที่อุณหภูมิ 1300°C มีความหนาแน่นเป็น 99.5% และ $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ เผาที่อุณหภูมิ 1250°C มีความหนาแน่นเป็น 95.4% ในขณะที่ $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ เผาที่อุณหภูมิ 1400°C มีความหนาแน่นเป็น 96.8% นอกจากนี้ยังพบว่าค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุที่ 1000°C เป็น 19.49 S/cm, 10.66 S/cm, 42.99 S/cm และ 24.5 S/cm ตามลำดับ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวในช่วง $100-1000^\circ\text{C}$ เป็น $9.69 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, $11.29 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, $12.27 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ และ $10.41 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเติมโคบอลต์ใน B site ทำให้วัสดุมีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด แม้ความหนาแน่นจะต่ำที่สุด แต่จะทำให้วัสดุมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนสูงที่สุดเช่นกัน ส่วนการเติมอลูมิเนียม นั้นจะทำให้วัสดุมีความหนาแน่นสูงที่สุด และเกรนมีขนาดเล็ก แต่จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าต่ำที่สุด

Ding, X., Liu, Y., Gao, L., and Guo, L. (2007) ศึกษาการเผาผลาญ และลักษณะเฉพาะของ $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ (LSCNC) จากการเตรียมสารด้วยวิธี EDTA-citrate complexing โดยใช้สัดส่วนของ EDTA, citric acid และ total metal ions เป็น 1 : 1.5 : 1 โดยการควบคุมค่า pH ของสารละลายหลังจากผสมเข้ากันเรียบร้อยแล้วที่ 4.9 และ 6.9 พบว่าสารที่เตรียมจากการควบคุม pH 6.9 เผาแคลไซน์ที่ 800°C จะทำให้ได้เฟสที่ต้องการ ส่วนสารที่เตรียมจากการควบคุม pH 4.9 ต้องเผาแคลไซน์ที่ 1350°C จึงจะทำให้ได้เฟสที่ต้องการและขนาดอนุภาคเฉลี่ยของสารที่เตรียมจากทั้งสองสภาวะอยู่ในช่วง 0.2-0.5 μm หลังจากนั้นนำผงอนุภาคที่ได้มาอัดขึ้นรูป แล้วนำไปเผาที่ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าสารประกอบที่เตรียมได้จาก pH 4.9 จะมีความหนาแน่นสูงกว่า pH 6.9 และเมื่อนำไปศึกษาการนำไฟฟ้า พบว่าวัสดุที่เตรียมได้จาก pH 4.9 และ 6.9 มีการนำไฟฟ้าที่ 800°C เท่ากับ 15.6 และ 9.2 S/cm ตามลำดับ ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวในช่วง $20-900^\circ\text{C}$ ในบรรยากาศปกติ ของสารที่เตรียมจากทั้งสองสภาวะมีค่าใกล้เคียงกันโดยมีค่าประมาณ $10.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$

Wang, S., et al. (2008) ศึกษาอิทธิพลของโครเมียมที่ไม่สมบูรณ์ ต่อการเผาผลาญและสมบัติของวัสดุ $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06$ และ 0.09 ที่ใช้เป็นตัวเชื่อมต่อ

สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง โดยสังเคราะห์ด้วยวิธี auto-ignition เเผาที่ 1400°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ความหนาแน่น เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนจากค่า $x=0-0.02$ เพิ่มจาก 67-95.8 เปอร์เซ็นต์ และ $x=0.03-0.09$ เพิ่มประมาณ 97 เปอร์เซ็นต์ ค่าการนำไฟฟ้า $x=0.03$ จะได้สูงสุดที่ 850°C ในบรรยากาศปกติเป็น 61.7 S/cm และจะลดลงไปถึง 47.4 S/cm ที่ $x=0.09$ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัว $x=0$ ได้เป็น $13.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ และที่ $x=0.03$ ได้เป็น $10.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ และเพิ่มขึ้นที่ $x=0.09$ ได้ $11.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

Nair, S.R., Purohit, R.D., Tyagi, A.K., Sinha, P.K., and Sharma, B.P. (2008) ศึกษาการเผาผลาญของ $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_3$ ที่เตรียมโดยวิธี glycine-nitrate gel combustion ซึ่งทำให้ได้อนุภาคขนาดเล็กประมาณ 70-290 nm แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่ 700°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำผงอนุภาคอัดขึ้นรูปและเผาที่ 1200°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะทำให้ได้วัสดุที่มีความหนาแน่นประมาณ 98% จากการศึกษาค่าการนำไฟฟ้าพบว่าค่าการนำไฟฟ้าที่ 1000°C มีค่า 57 S/cm โดยมีพลังงานกระตุ้นประมาณ 0.06 eV ซึ่งการเติมแคลไซน์เข้าไปจะทำให้ลดอุณหภูมิการเผาผลาญได้

Liu, M., et al. (2008) ศึกษาการเผาผลาญและค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_3$ ที่สังเคราะห์โดยวิธี auto-ignition แล้วนำผงที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปอัดขึ้นรูปโดยใช้แรงดัน 360 MPa และนำไปเผาที่ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ ทำให้วัสดุมีความหนาแน่น 98.7% เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุ $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_3$ ที่เมื่อนำไปเผาที่ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะมีความหนาแน่นเพียง 78.8% และเมื่อนำไปศึกษาค่าการนำไฟฟ้า พบว่าค่าการนำไฟฟ้าในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 800°C มีค่าเป็น 45.7 S/cm และที่อุณหภูมิ 500°C มีค่าเป็น 34.5 S/cm ส่วนค่าการนำไฟฟ้าในบรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 800°C มีค่าเป็น 6.1 S/cm และที่อุณหภูมิ 500°C มีค่าเป็น 2.06 S/cm และค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนในช่วง $200-1000^{\circ}\text{C}$ มีค่า $11.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

Wang, S., et al. (2009) ศึกษาการเผาผลาญและสมบัติของวัสดุ $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ ที่ใช้เป็นตัวเชื่อมต่อสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง โดยสังเคราะห์ด้วยวิธี auto-ignition และเผาผลาญในช่วง $1050-1300^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ ทำให้ได้วัสดุที่มีความหนาแน่น 76.9-97.7% จากการศึกษาพบว่าค่าการนำไฟฟ้าในบรรยากาศปกติที่ 700°C ของวัสดุซึ่งเผาผลาญที่อุณหภูมิ 1150 1200 1250 และ 1300°C มีค่าเป็น 46.5 54.7 59.4 และ 57.3 S/cm ตามลำดับ ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน มีค่าเป็น 11.76, 11.66, 11.38 และ 11.38 ตามลำดับ โดยขนาดของเกรนจะใหญ่ขึ้นตามอุณหภูมิการเผาผลาญที่เพิ่มขึ้น ซึ่งชิ้นงานที่เผาผลาญที่ 1250°C ในบรรยากาศปกติ จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่ 850°C สูงที่สุดเป็น 62 S/cm

Ding, X., Liu, Y., Gao, L., and Guo, L. (2006) ศึกษาผลการแทนที่ของไอออนบวกต่อค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน และค่าการนำไฟฟ้าของแลนทานัมโครไมท์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state เมื่อเติม Mg Ca Sr ลงในตำแหน่ง La และเติม Ni Cu Co ลงในตำแหน่ง Cr เหนือแคลเซียมที่ 1000°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ ผลของการเติม Mg Ca Sr แล้วทำการเผาผลาญที่อุณหภูมิที่ 1300 1350 1400 1450 และ 1500°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง Ca จะมีความหนาแน่น จากมากไปน้อย $\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Mg}$ แต่ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนเป็น 9.5×10^{-6} 10.4×10^{-6} $11.1 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$ ตามลำดับ Sr จะมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนเท่ากับ อิเล็กโทรไลต์ 8YSZ มากที่สุด แล้วทำการเติม Ni Cu และ Co ลงในตำแหน่ง Cr ของสารประกอบ $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ ในปริมาณ 0.05 จะทำให้ได้ความหนาแน่น จากมากไปน้อย $\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{undoped}$ มีค่าการนำไฟฟ้าเป็น 3.052 2.127 และ 0.34 S/cm ตามลำดับ จากนั้น ทำการเติม Ni Co และ Ni กับ Co ลงตำแหน่ง Cr ได้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนเป็น 9.9×10^{-6} 11.5×10^{-6} $10.9 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$ ตามลำดับ

Zhang, L.L. (2004) ศึกษาการแทนที่ของ Sr ในตำแหน่ง La ของสารประกอบ LaCrO_3 เป็นตัวเชื่อมต่อการเชื่อมประสานของแข็ง ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state โดยทำการเติมในปริมาณ 0.1-0.3 เหนือแคลเซียมที่ 1200°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ เมื่อตรวจสอบด้วย XRD จะพบเฟส SrCrO_4 ที่เป็นเฟสสองเมื่อเติม Sr เข้าไปในปริมาณ 0.3 และมีการเปลี่ยนโครงสร้างจากออร์โทโรมบิกเป็นรอมโบฮีดรัล เมื่อศึกษาการนำไฟฟ้าในบรรยากาศปกติจากมากไปน้อย ดังนี้ $0.3 > 0.2 > 0.1$ บรรยากาศ H_2 จากมากไปน้อยดังนี้ $0.2 > 0.3 > 0.1$ จากนั้นศึกษา ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนเมื่อเติม Sr 0.1 บรรยากาศปกติและ H_2 เป็น 9.2×10^{-6} และ $10.3 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$ เมื่อเติม Sr 0.2 บรรยากาศปกติและ H_2 เป็น 10.2×10^{-6} และ $12.2 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$

Zhong, Z. (2006) ศึกษาปริมาณสารสัมพัทธ์แลนทานัมโครไมท์เป็นตัวเชื่อมต่อการเผาผลาญที่อุณหภูมิต่ำ โดยสังเคราะห์ด้วยวิธี glycine nitrate $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.92-x}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$ เมื่อ $x=0.02$ 0.06 0.09 และ 0.12 เมื่อเผาผลาญที่ 1400°C แล้วจะมีความหนาแน่นตามทฤษฎี เป็น 95% และค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติม Al ลงไปสูงสุดอยู่ที่ 0.12 ในบรรยากาศปกติจะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าในบรรยากาศ H_2 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนในช่วง $20-1000^{\circ}\text{C}$ เป็น $10.6 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$ เมื่อ $x=0.02$ จะใกล้เคียงกับ 8YSZ ($10.5 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$)

Ong, K.P., Wu, P., Liu, L., and Jiang, S.P. (2007) ศึกษาการนำไฟฟ้าของการเติม Ca Sr และ Ba ในตำแหน่ง La ของสารประกอบ LaCrO_3 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state เหนือแคลเซียมที่ 1500°C จะได้สารประกอบที่สังเคราะห์ได้ดังนี้ LaCrO_3 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{CrO}_3$ และ $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_3$ มีค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 800°C ในบรรยากาศปกติเป็น 0.34 26.03 2.27 และ

35.10 S/cm ตามลำดับ จากค่าการนำไฟฟ้าพบว่าเมื่อมีการเติม Ca Sr และ Ba ในตำแหน่ง La ของสารประกอบ LaCrO_3 สามารถปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ LaCrO_3 ได้ โดยการเติม Ca นั้นจะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด

จากตัวอย่างงานวิจัยข้างต้นสาร LaCrO_3 มีความเป็นไปได้ที่จะปรับปรุง ค่าการนำไฟฟ้าให้ดีขึ้น และลดอุณหภูมิการเผาผลาญให้ต่ำลง โดยการเติมสารเติมแต่งชนิดโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท และโลหะทรานซิชัน เข้าไปในโครงสร้างของ LaCrO_3

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง วิเคราะห์และทดสอบแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

| อุปกรณ์ | ผู้ผลิต | แบบ/รุ่น |
|---------------------------------------|-----------------|---------------|
| เครื่องชั่ง | Denver | TC-254 |
| Hot plate, ชุดหัววัดและควบคุมอุณหภูมิ | IKA | C-MAG HS7 |
| เครื่องขัดผิวตัวอย่าง | Struers | Roto Pol-15 |
| Hot plate และ Magnetic stirrer | PMC | |
| pH Meter | Sartorius | Docu-pH Meter |
| Vacuum pump | GAST | DAA-V515A-ED |
| Inductively Coupled Plasma (ICP-OES) | Perkin Elmer | Optima 3000 |
| Simultaneous Thermal Analyzer (STA) | TA Instruments | SDT 2960 |
| X-Ray Diffractometer (XRD) | Bruker | D5005 |
| Hydraulic Press | Carver | 2702 |
| Cold Isostatic Press (CIP) | Kobelco | Dr CIP |
| Scanning Electron Microscope (SEM) | JEOL | JSM-6400 |
| Ion sputtering | JEOL | JFC-1100E |
| Dilatometer | Netzsch | DIL 402EP |
| DC Power supply | Agilent | E3620A |
| Multimeter (สำหรับอ่านค่าอุณหภูมิ) | Hewlett Packard | HP 973A |
| Multimeter (สำหรับวัดความต่างศักย์) | Fluke | 189 |
| Multimeter (สำหรับวัดกระแส) | Agilent | 3458A |

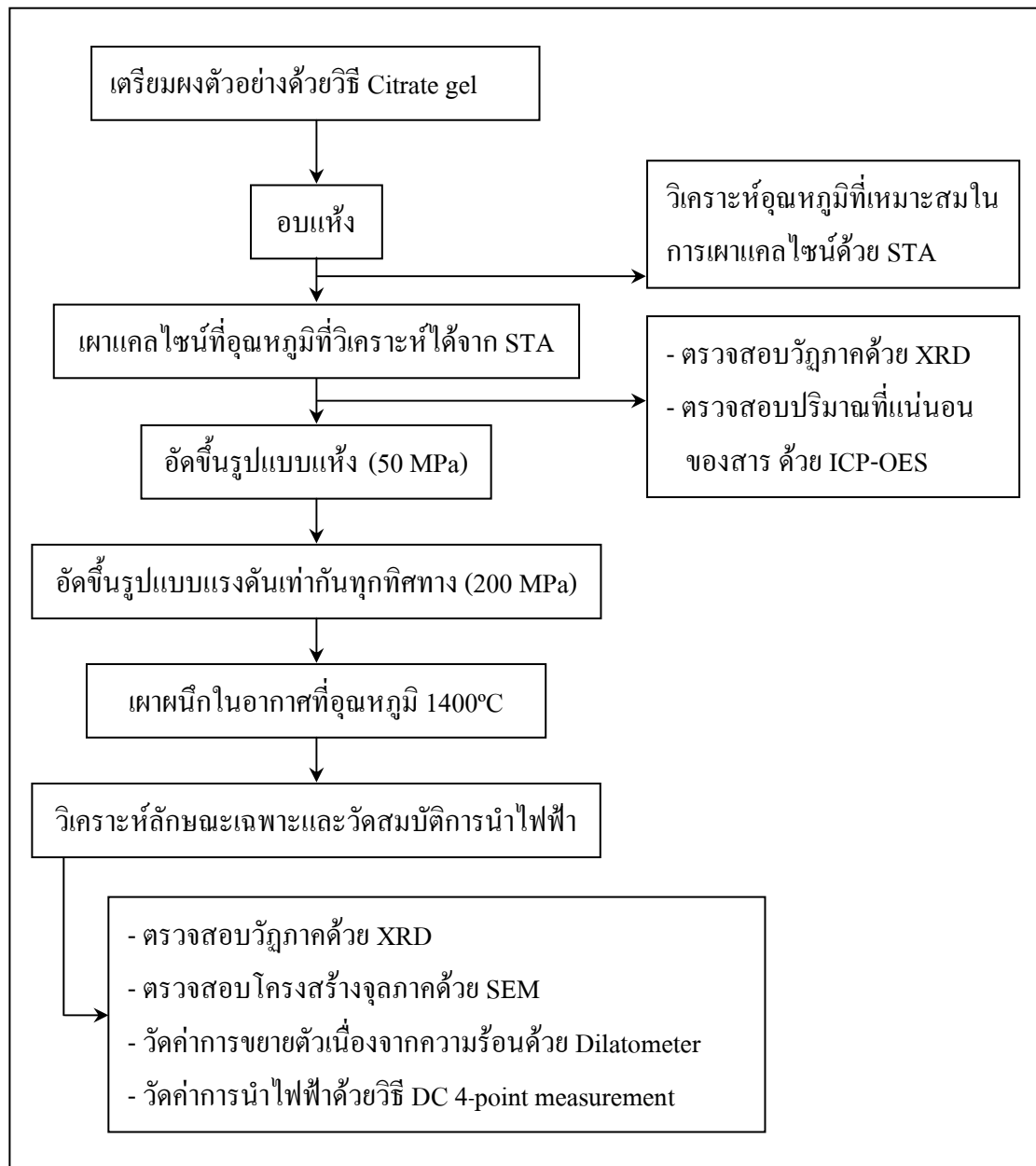
ในงานวิจัยนี้ ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}$) โดยใช้วิธีการเตรียมผงตัวอย่างด้วยวิธี Citrate gel สารเคมีที่ใช้ในการทดลองแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

| ประเภทสาร | ชื่อการค้า | สูตรเคมี | ความบริสุทธิ์ | ผู้ผลิต |
|-------------------------|-------------------------------------|---|---------------|---------|
| สารตั้งต้น (Oxidant) | Lanthanum (III) nitrate hexahydrate | $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 99.99% | Kanto |
| | Nickel (II) nitrate hexahydrate | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 99.0% | AnalaR |
| | Strontium (II) nitrate | $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ | 99.5% | Kanto |
| | Manganese (II) nitrate 4-hydrate | $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 97.0% | Panreac |
| | Chromium (III) nitrate enneahydrate | $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 98.0% | Kanto |
| | Iron (III) nitrate enneahydrate | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 99.0% | Kanto |
| สารเชื้อเพลิง (Fuel) | Citric acid | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 99.7% | AnalaR |
| ตัวทำละลาย | Deionized water | H_2O | | |

3.2 วิธีการทดลอง

ขั้นตอนและวิธีการทดลอง แสดงในรูปที่ 3.1



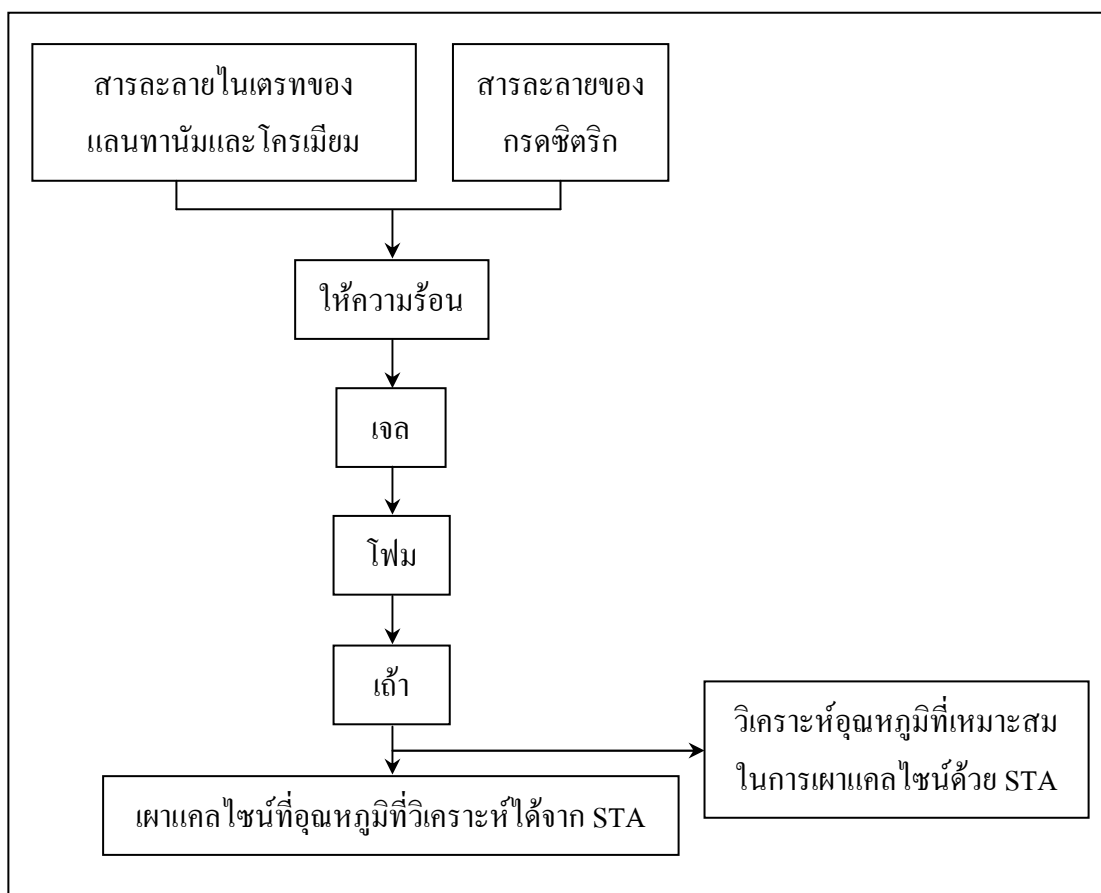
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนและวิธีการทดลอง

จากรูปสามารถแบ่งเป็นขั้นตอนและวิธีการทดลองโดยละเอียด ดังนี้ ซึ่งจะยกตัวอย่างเฉพาะการเตรียม LaCrO_3 โดยการเตรียมตัวอย่างสูตรอื่น ๆ ด้วยวิธีเดียวกันนั้น ใช้ขั้นตอนเช่นเดียวกัน

3.2.1 การเตรียมผงตัวอย่าง

ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค LaCrO_3 ด้วยวิธี Citrate gel แสดงใน รูป ที่ 3.2 โดยอธิบายขั้นตอนการเตรียมได้ดังนี้

1. ชั่งน้ำหนักและละลายแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต และโครเมียมไนเตรท เฮกซะไฮเดรตในน้ำปราศจากไอออน (Deionized Water)
2. ชั่งน้ำหนักกรดซิตริก โดยทดลองเปรียบเทียบเมื่อกรดซิตริกมีน้ำหนักโมลเป็น 1 1.5 2 หรือ 3 เท่า ของน้ำหนักโมลรวมของไอออนบวกในสารไนเตรท และละลายกรดซิตริกในน้ำปราศจากไอออน
3. เติมสารละลายกรดซิตริกลงในสารละลายไนเตรทในข้อ 1 พร้อมกับการกวนผสมด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) เป็นเวลา 5 นาที
4. นำแท่งกวนแม่เหล็กออก และให้ความร้อนกับสารละลายบนแผ่นความร้อน (Hot plate) เพื่อระเหยตัวทำละลายออก ซึ่งจะทำให้สารละลายกลายเป็นเจล (Gel)
5. ให้ความร้อนต่อไปจนกระทั่งเจลนั้นเริ่มแห้งและพองฟูเป็นโฟม (Foam) และเกิดการเผาไหม้ด้วยตนเอง (Self combustion หรือ Auto ignition) จนกลายเป็นเถ้า (Ash)
6. นำผงเถ้าไปบดด้วยโกร่ง และนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่วิเคราะห์จาก STA



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค LaCrO_3 ด้วยวิธี Citrate gel

3.2.2 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของผงตัวอย่าง

3.2.2.1 การตรวจสอบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ผงตัวอย่าง

ตรวจวิเคราะห์อุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ผงตัวอย่าง ที่สังเคราะห์ได้หลังจากอบแห้งแล้วด้วยเครื่อง Simultaneous Thermal Analyzer (STA) โดยใช้วิธีการทดสอบ ดังนี้

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

3.2.2.2 การตรวจสอบวิฤภาคของผงอนุภาค

การตรวจวิเคราะห์วิฤภาคของผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้หลังเผาแคลไซน์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) โดยใช้ $\text{Cu K}\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดรังสี โดยใช้วิธีการทดสอบ ดังนี้

1. ใส่ผงตัวอย่างลงในช่องใส่ผงตัวอย่าง (Sample holder)
2. ใช้แผ่นกระจกกดผงตัวอย่างที่อยู่ในช่องใส่ผงตัวอย่างให้เรียบและแน่น
3. นำไปตรวจวิเคราะห์ในช่วง $2\theta=20^\circ-60^\circ$ Step size= 0.02° Time per step= 0.5 วินาที สักย์ไฟฟ้า= 40 kV และกระแสไฟฟ้า= 40 mA

3.2.3 การขึ้นรูป

3.2.3.1 การขึ้นรูปโดยการอัดแห้ง (Dry press)

นำผงอนุภาคที่ผ่านการเผาแคลไซน์มาซึ่งด้วยเครื่องชั่ง แล้วบรรจุในแม่แบบ (Die) Stainless steel แล้วทำการอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic press) โดยใช้แม่แบบชนิดอัดขึ้นงานเป็นแผ่นกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร สำหรับขึ้นงานที่จะนำไปตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค และใช้แม่แบบชนิดอัดขึ้นงานเป็นแท่งสี่เหลี่ยมขนาดกว้าง 6.5 มิลลิเมตร ยาว 30 มิลลิเมตร สำหรับขึ้นงานที่จะนำไปวัดค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อน และวัดค่าการนำไฟฟ้า ใช้แรงดันในการอัด 50 MPa และเวลาอัดแช่ 10 วินาที

3.2.3.2 การอัดขึ้นรูปแบบแรงดันเท่ากันทุกทิศทาง (Cold Isostatic Press, CIP)

นำขึ้นงานที่ได้จากการขึ้นรูปโดยการอัดแห้ง มาอัดขึ้นรูปด้วยเครื่อง CIP เพื่อเพิ่มความหนาแน่นและความแข็งแรงให้กับขึ้นงาน โดยเตรียมตัวอย่างสำหรับการอัด ดังนี้

1. นำขึ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปโดยการอัดแห้งในข้อ 3.2.3.1 มาห่อหุ้มด้วยถุงยางอนามัยเพื่อป้องกันไม่ให้ขึ้นงานถูกปนเปื้อนจากของเหลวที่อยู่ภายในภาชนะความดันของเครื่อง CIP
2. ใช้เครื่องปั๊ม (Vacuum pump) ดูดอากาศออก ให้ภายในถุงยางอนามัยเป็นสุญญากาศ เพื่อป้องกันการแตกของถุงยางขณะได้รับแรงอัด
3. นำตัวอย่างในข้อ 2 ไปอัดขึ้นรูปด้วยเครื่อง CIP โดยใช้แรงดันในการอัด 200 MPa และเวลาอัดแช่ 5 นาที

3.2.4 การเผาผนึก (Sintering)

นำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยการอัดแบบแรงดันเท่ากันทุกทิศทาง มาเผาผนึก เพื่อให้ชิ้นงานเกิดความหนาแน่นสูงสุด โดยเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 1400°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $4^{\circ}\text{C}/\text{นาที่}$ และเวลาเผาแซ่ 5 ชั่วโมง

3.2.5 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน

ศึกษาลักษณะ โครงสร้างจุลภาคของตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) โดยใช้ขั้นตอนในการทดสอบ ดังนี้

1. เตรียมตัวอย่างโดยการหักชิ้นงานชนิดเม็ดกลมแบนตามขวาง
2. นำตัวอย่างจากข้อ 1. มาขัดด้วยกระดาษทราย เบอร์ 100-1200 หลังจากนั้นขัดด้วย Diamond Abrasive Film 30 6 และ 1 ไมโครเมตร ตามลำดับ
3. นำตัวอย่างที่ขัดแล้วไปทำ Thermal etching โดยใช้ความร้อนต่ำกว่า จุดเผาผนึก 100°C ที่ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้เห็นเกรนชัดเจน
4. นำตัวอย่างจากข้อ 3. มาติดลงบนแท่นติดตัวอย่างด้วยกาวเงิน (Silver paste) แล้วนำไปนาบทอง (Gold sputtering) เป็นเวลา 8 นาที่จากนั้นจึงนำตัวอย่างไปศึกษาโครงสร้างจุลภาค โดยใช้ศักย์ไฟฟ้า 20 kV กำลังขยาย 1000-10000 เท่า

3.2.6 การตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน

ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกด้วยวิธี DC 4-point measurement โดยใช้ขั้นตอนในการทดสอบ ดังนี้

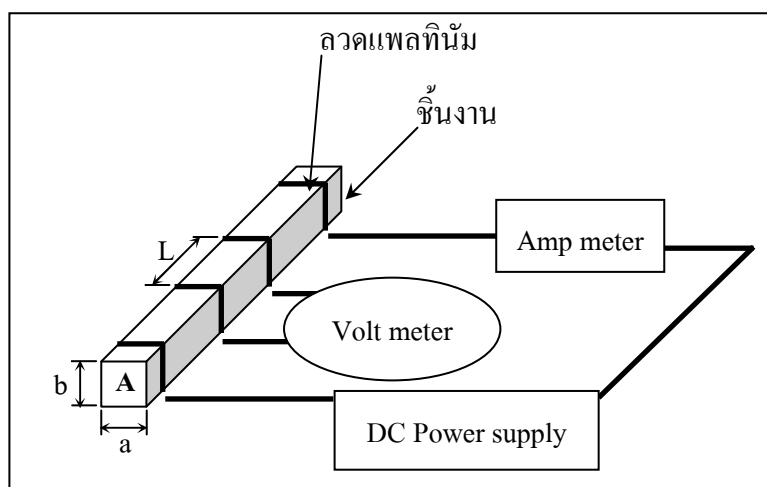
1. ใช้ชิ้นงานแบบแท่งสี่เหลี่ยม โดยไม่ต้องใช้ทองทาเพื่อเป็นขั้วไฟฟ้า
2. วัดขนาดหน้าตัดของชิ้นงาน (พื้นที่ $A=ab$ ตามรูปที่ 3.3)
3. นำชิ้นงานมาพันติดกับปลายลวดแพลทินัมที่อยู่บนฐานวางตัวอย่าง (Sample holder) โดยพันลวดแพลทินัมเป็น 4 ตำแหน่ง และวัดระยะระหว่างลวดคู่ใน (ระยะ L ตามรูปที่ 3.3)
4. ใส่ฐานวางตัวอย่างพร้อมตัวอย่างเข้าไปในเตาท่อ (Tube furnace) โดยเหลือปลายด้านที่ไม่ใส่ตัวอย่างยื่นออกมานอกปลายท่อเตาเพื่อต่อวงจร
5. ต่อปลายลวดแพลทินัมอีกด้านหนึ่งเข้ากับเครื่องจ่ายพลังงานกระแสตรง (DC power supply) และมัลติมิเตอร์ (Multimeter) เป็นวงจรตามรูปที่ 3.3
6. เปิดเครื่อง DC Power supply เพื่อจ่ายพลังงานกระแสตรงให้กับชิ้นงาน โดยใช้ค่าแรงดัน 1.5 V

7. ให้ความร้อนกับชิ้นงานในเตา ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $4^{\circ}\text{C}/\text{นาที่}$ วัดค่าความต่างศักย์ (Voltage, V) และค่ากระแสไฟฟ้า (Current, I) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ทุก ๆ 5°C จากอุณหภูมิห้อง จนถึงอุณหภูมิ 800°C

8. และนำค่า A, L, V และ I มาคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้า ตามสมการที่ (3.1)

$$\sigma = (IL)/(VA) \quad (3.1)$$

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



รูปที่ 3.3 การต่อวงจรแบบ DC 4-point

3.2.7 การตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน

วัดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกด้วย Dilatometer โดยใช้ขั้นตอนในการทดสอบ ดังนี้

1. เตรียมตัวอย่างชนิดแท่งสี่เหลี่ยม โดยการตัดด้วยกระดาษทรายให้ระนาบแต่ละคู่ขนานกัน
2. นำไปวัดค่าการขยายตัวในอากาศ ในช่วงอุณหภูมิห้อง ถึงอุณหภูมิ 1000 °C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3 °C/นาที

3.2.8 การตรวจสอบปริมาณที่แน่นอนของสาร

ศึกษาปริมาณที่แน่นอนของสารประกอบด้วยวิธี Inductively Coupled Plasma (ICP-OES) โดยใช้ขั้นตอนในการทดสอบ ดังนี้

1. นำผงตัวอย่างที่ได้จากขั้นตอน 3.2.1 มาชั่งน้ำหนักประมาณ 0.1 กรัม จดบันทึกน้ำหนักที่แน่นอน นำผงตัวอย่างที่ชั่งแล้วใส่ในหลอดทดลองที่มีฝาปิด
2. เติมกรดไนตริก และกรดไฮโดรคลอริก อย่างละ 5 มิลลิลิตร ใส่ในหลอดเปล่า และหลอดที่มีตัวอย่าง แล้วปิดฝาให้แน่น
3. นำหลอดทดลองจากข้อ 2. ทั้งหมดใส่ในกระเบาะทรายที่ตั้งอยู่บน Hot plate โดยให้ความร้อนที่ 210 °C ให้ผงตัวอย่างละลายหมด
4. นำสารละลาย ข้อ 3. ที่ได้มาเติมน้ำปราศจากไอออน ให้ครบ 100 ml แล้วนำไปตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP-OES ค่าที่ตรวจวัดได้ต้องอยู่ในช่วงกราฟสารมาตรฐาน
5. นำค่าที่วัดได้มาคำนวณตามสูตรดังนี้

$$\text{ปริมาณของสาร} = \frac{\text{ค่าที่วัดได้จากเครื่อง (ppm)} \times \text{ปริมาณน้ำ DI ที่เจือจาง}}{\text{น้ำหนักสาร}}$$

6. กรณีที่ความเข้มข้นสารเกินกราฟสารมาตรฐาน ต้องเจือจางสารลงหรือเพิ่มความเข้มข้นของสารมาตรฐาน

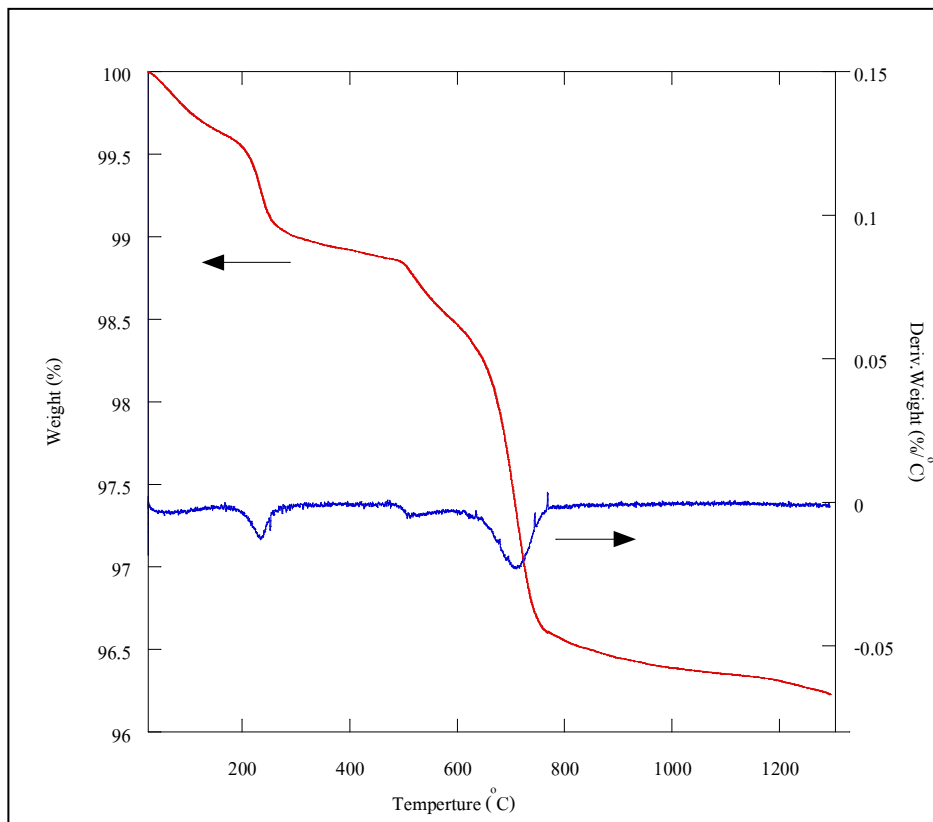
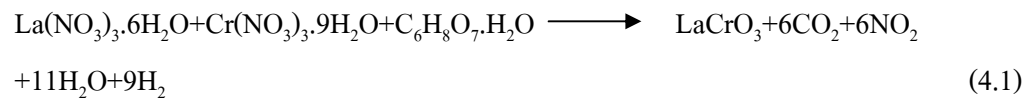
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

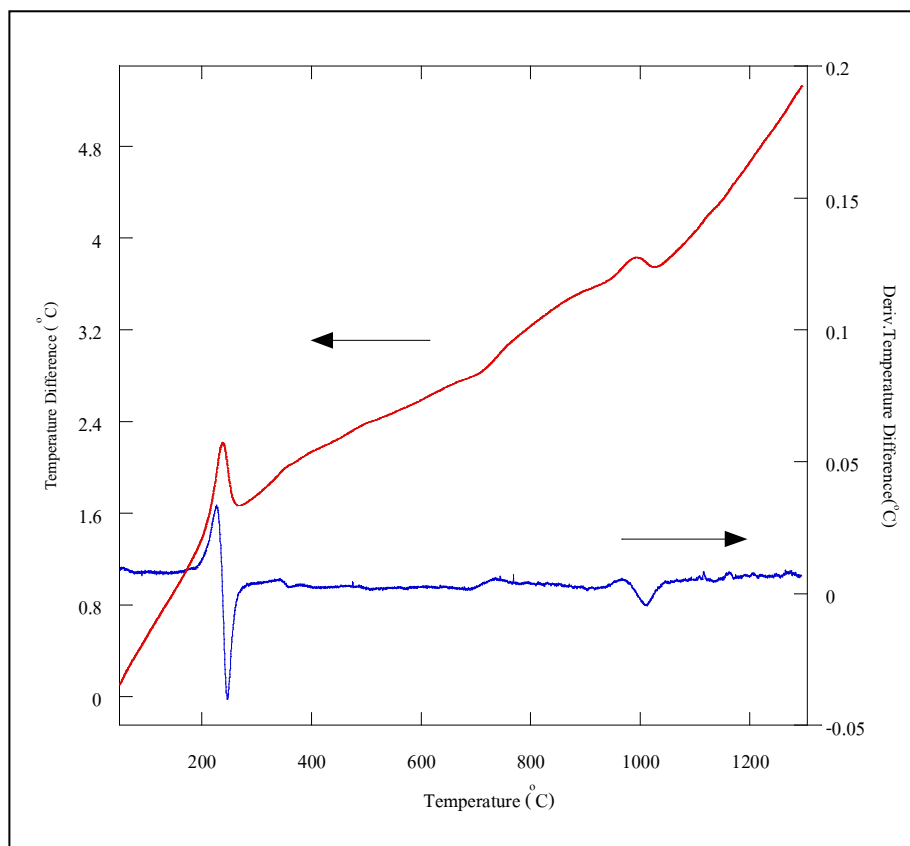
4.1 การวิเคราะห์เชิงความร้อนเพื่อศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซต์ สารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3

ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเชิงความร้อนของสาร โดยวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิของสารตัวอย่างเปรียบเทียบกับสารอ้างอิง และน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเมื่อได้รับความร้อนของสารตั้งต้น คือ แลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต โครเมียมไนเตรต เอนนะไฮเดรต และกรดซัลฟริก ซึ่งได้ศึกษาในช่วงอุณหภูมิห้อง ถึง 1300°C ซึ่งแสดงตามรูปที่ 4.1 จากกราฟของ TGA พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักระหว่างการเกิดปฏิกิริยา โดยมีการเปลี่ยนแปลงอยู่ 2 ช่วง คือในช่วงแรกจะมีการเปลี่ยนแปลงที่ช่วงอุณหภูมิห้อง ถึง 300°C ซึ่งจะมีการสลายตัวของน้ำและน้ำในโครงสร้างของสารประกอบน้ำหนักหายไป 1.15% ช่วงที่สองจะมีการเปลี่ยนแปลงที่ช่วงอุณหภูมิ 500°C ถึง 800°C ซึ่งจะมีการสลายตัวของสารประกอบที่มีอยู่ในโครงสร้างสารประกอบ ซึ่งน้ำหนักจะหายไป 2.55% รวมน้ำหนักที่หายไปทั้งหมดเป็น 3.7% จากรูปที่ 4.2 แสดงกราฟ DTA ศึกษาอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของตัวอย่างเปรียบเทียบกับสารอ้างอิง จากกราฟ DTA พบพีคตำแหน่งแรกเกิดปฏิกิริยาการดูดความร้อนของสาร สามารถมองเห็นได้อย่างชัดเจนที่อุณหภูมิ 225°C มีจุดเริ่มปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 190°C และจุดสิ้นสุดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 280°C ตำแหน่งที่สองมีการเกิดปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อยที่อุณหภูมิ 700°C มีจุดเริ่มปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 650°C และจุดสิ้นสุดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 750°C ที่สามารถสังเกตได้จากกราฟ Derivative Temperature Difference และตำแหน่งที่สามซึ่งเป็นตำแหน่งสุดท้ายที่อุณหภูมิ 975°C มีจุดเริ่มเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 950°C และจุดสิ้นสุดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 1050°C โดยสารประกอบ LaCrO_3 จะมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกที่อุณหภูมิห้อง มีโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอลที่อุณหภูมิ $240\text{-}290^\circ\text{C}$ มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลที่อุณหภูมิ 1000°C และที่อุณหภูมิ 1650°C มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก (สุทิน คูหาเรื่องรอง, 2544) เมื่อสังเกตเปรียบเทียบกับกราฟ TGA ที่อุณหภูมิ 1000°C น้ำหนักไม่มีการเปลี่ยนแปลงนั้นทำให้ทราบว่าที่อุณหภูมินี้ไม่มีการแตกตัวของสารประกอบอื่นจึงสันนิษฐานว่าเป็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฮกซะโกนอลของ LaCrO_3 จากการศึกษาเชิงความร้อนของสารประกอบ LaCrO_3 ในเบื้องต้นนั้น ทำให้ทราบอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมดของสารผสมไนเตรต และสามารถกำหนดอุณหภูมิที่เหมาะสม

ในการเผาแคลไซน์เพื่อใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบรวมไปถึงการเผาเซ็ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ที่เกิดปฏิกิริยา ถ้ามีการเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่งใดชัดเจนมากก็ต้องใช้เวลาในการเผาเซ็มาก และมีการเกิดปฏิกิริยาตามสมการที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แสดงผล TGA ของสารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์ LaCrO_3

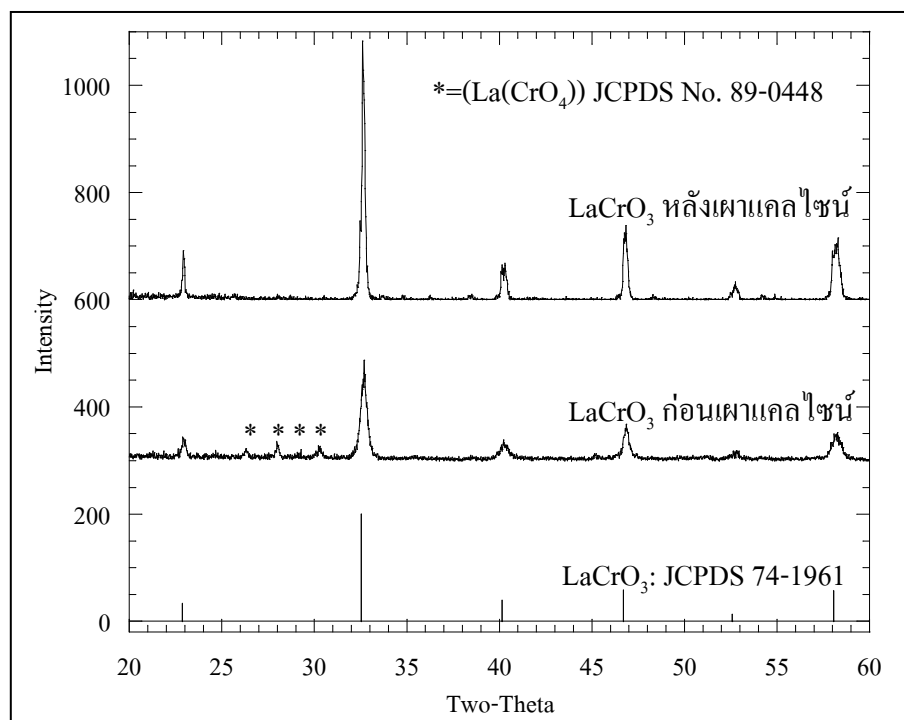


รูปที่ 4.2 แสดงผล DTA ของสารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์ LaCrO₃

4.2 การศึกษาวัฏภาคของสารประกอบหลังการเผาแคลไซน์

4.2.1 สารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3

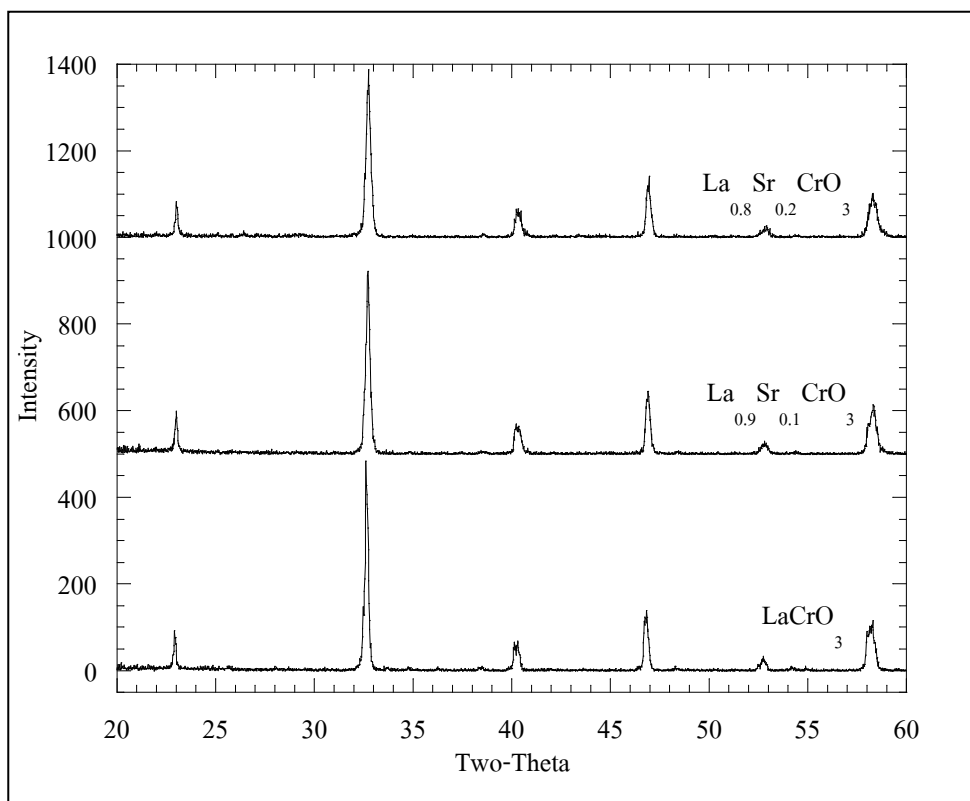
รูปที่ 4.3 แสดงผลการศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของสารประกอบ LaCrO_3 ที่ได้จากการสังเคราะห์ก่อนเผาแคลไซน์ และหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากกราฟ XRD ที่ได้จะพบว่าวัฏภาคของสารประกอบที่ได้จากเด็านั้นจะมีโครงสร้างลักษณะใกล้เคียงกับเฟสหลักที่เป็นสารประกอบออกไซด์เดี่ยวแบบเพอโรฟสไกต์ แต่ยังมีเฟสอื่นเจือปนอยู่เล็กน้อย ซึ่งเฟสที่เจือปนอยู่นั้นเป็นสารประกอบ Lanthanum Chromium Oxide ($\text{La}(\text{CrO}_4)$) JCPDS No. 89-0448 (ในภาคผนวก ก.) ที่แสดงตำแหน่งด้วยเครื่องหมายดอกจัน ที่อยู่ร่วมกับเฟสหลัก และเมื่อเผาแคลไซน์สารประกอบที่ได้ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้สารประกอบออกไซด์เดี่ยวแบบเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก ซึ่งจากการเปรียบเทียบนั้นจะมีพีคตรงกับ Pattern ของ Lanthanum Chromium Oxide (LaCrO_3) JCPDS No. 74-1961 (ในภาคผนวก ก.) แสดงว่าการเผาแคลไซน์นั้น สามารถกำจัดองค์ประกอบอื่นที่ไม่ต้องการออกไป และเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของสารประกอบตามที่ต้องการได้



รูปที่ 4.3 แสดงผล XRD ของสารประกอบ LaCrO_3 ก่อนเผาแคลไซน์ และหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.2.2 สารประกอบ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ เมื่อ $x=0.1$ และ 0.2

เมื่อทำการเติม Sr ในตำแหน่งของ La จากรูปที่ 4.4 แสดงผลการศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของสารประกอบ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ เมื่อ $x=0.1$ และ 0.2 ที่ได้จากการสังเคราะห์ หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากกราฟ XRD ที่ได้จะเห็นว่าวัฏภาคของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ สามารถเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมินี้ได้สารประกอบออกไซด์เดี่ยวแบบเพอโรฟสไกต์และมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิกคล้ายกับ LaCrO_3 เมื่อเปรียบเทียบกัน ซึ่งจะได้สารประกอบตามที่ต้องการได้ จากการทดลองของ Zhang, L.L. (2004) ที่ได้ทำการทดลองเติม Sr เข้าไปในตำแหน่ง La ตั้งแต่ 0.1-0.3 ได้รายงานว่าจากการเติม Sr ในปริมาณ 0.1-0.2 นั้นยังได้สารประกอบออกไซด์เดี่ยวอยู่ แต่เมื่อเติมในปริมาณ 0.3 นั้นจะทำให้มีเฟสอื่นปนกับโครงสร้างหลักอยู่ ซึ่งเฟสอื่นที่ปนอยู่คือ เฟสของ SrCrO_4 และถ้ามีการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้มีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากออร์โทโรมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอลอีกด้วย

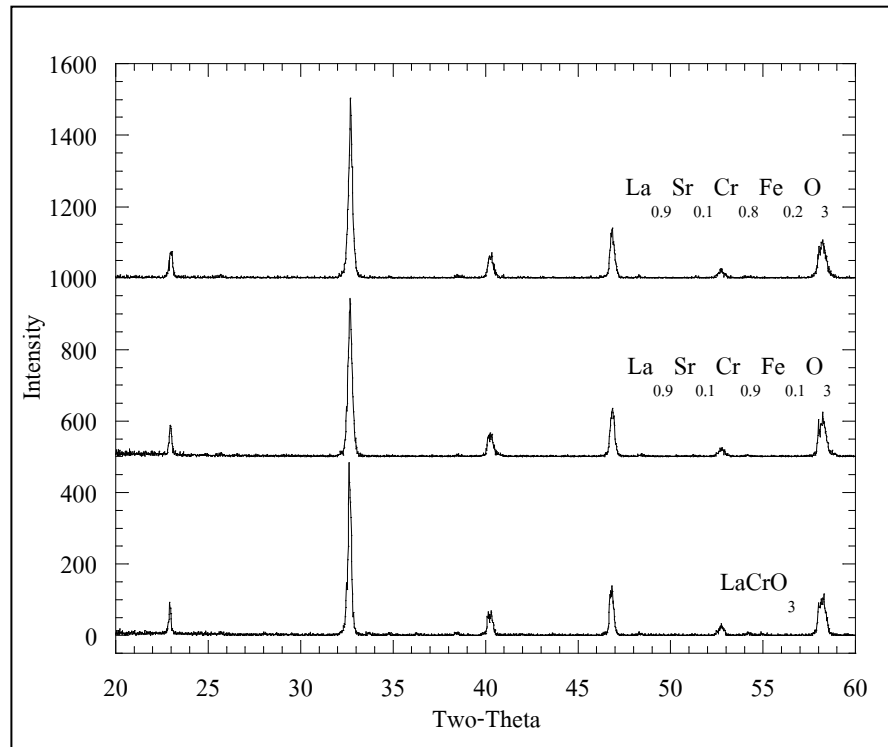


รูปที่ 4.4 แสดงผล XRD ของสารประกอบ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ เมื่อ $x=0.1$ และ 0.2 หลังเผาแคลไซน์ที่ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.2.3 สารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2

รูปที่ 4.5 แสดงผลการศึกษาวัฏภาคของสารประกอบที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วย XRD จากการเติม Fe ลงในตำแหน่งของ Cr ของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ ที่ได้เป็นสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 ที่ได้หลังจากการสังเคราะห์ แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากกราฟ XRD ที่ได้จะพบว่าวัฏภาคของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ และ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ สามารถเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมินี้ได้สารประกอบออกไซด์เดี่ยวแบบเพอโรฟสไกต์ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกเหมือนกับสารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3 แสดงว่าการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมินี้ของสารประกอบที่เติมด้วย Sr ในปริมาณ 0.1 พร้อมกับ Fe ในปริมาณ 0.1 และ 0.2 ซึ่งสามารถเกิด Solid solution กับ LaCrO_3 ได้โดยไม่เกิดเฟสอื่นเจือปน

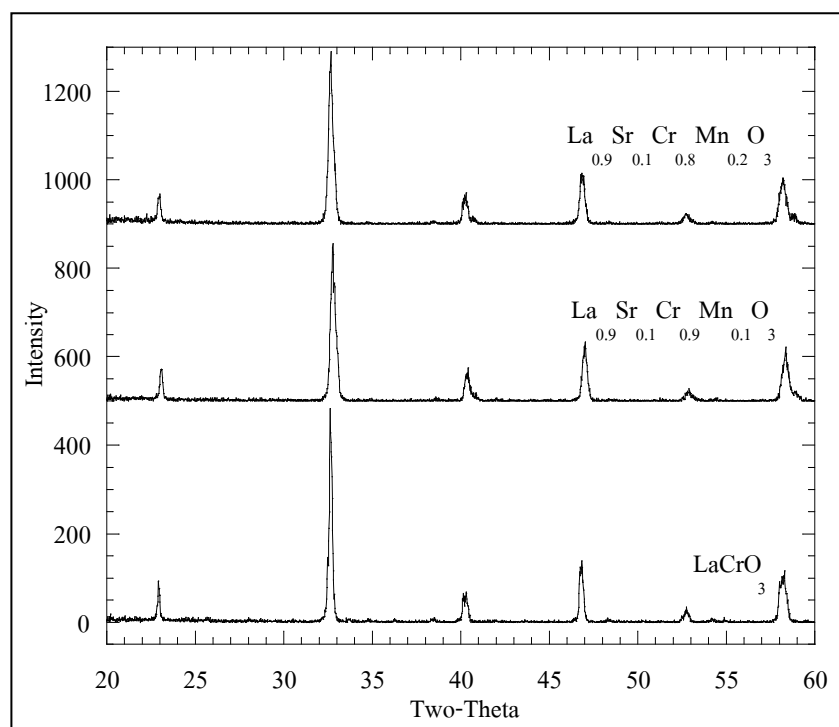
ในการศึกษาเบื้องต้นของการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ ที่ได้จากการเติมที่ตำแหน่งของ Cr ด้วย Fe หรือ Mn หรือ Ni ลงไปปริมาณ 0.1 และ 0.2 ก่อน แล้วนำไปขึ้นรูปชิ้นงานแล้วนำไปเผาผืนิกที่ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปวัดค่าการนำไฟฟ้า ถ้าชิ้นงานใดหลังจากการเติม Fe หรือ Mn หรือ Ni มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าก็จะเพิ่มปริมาณการเติมเข้าไปอีก



รูปที่ 4.5 แสดงผล XRD ของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 หลังเผาแคลไซน์ที่ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.2.4 สารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2

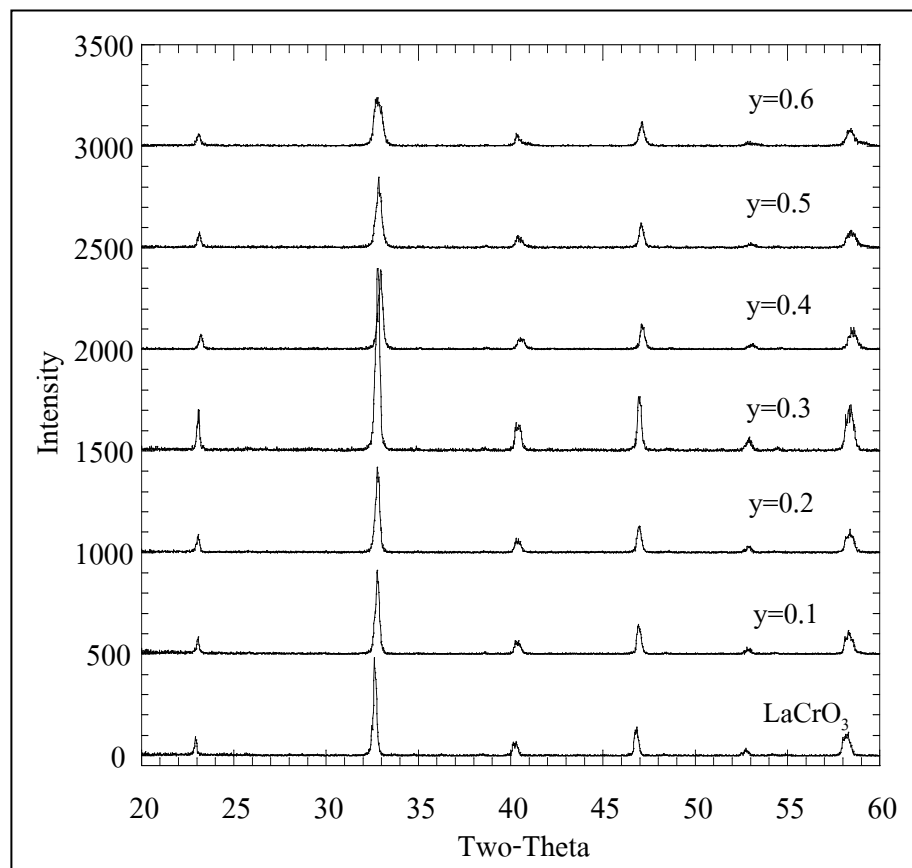
จากการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อทำการเติม Mn ปริมาณ 0.1 และ 0.2 รูปที่ 4.6 จากผลการศึกษาวงศาการสสารประกอบหลังการสังเคราะห์ด้วย XRD เพื่อให้ได้สารประกอบตามต้องการนั้น หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง กราฟ XRD ที่ได้ พบว่าวงศาของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ และ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมินี้แล้วยังได้สารประกอบออกไซด์เดี่ยวแบบเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก เช่นเดียวกับกรณีการเติม Fe อยู่



รูปที่ 4.6 แสดงผล XRD ของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 หลังเผาแคลไซน์ที่ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.2.5 สารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1-0.6$

หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ 0.2 0.3 0.4 0.5 และ 0.6 ที่ได้จากการสังเคราะห์ จากการศึกษาเบื้องต้นได้ทำการเติม Ni ลงในตำแหน่งของ Cr ปริมาณ 0.1-0.2 ก่อนแล้วนำไปขึ้นรูปแล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นนำไปศึกษาค่าการนำไฟฟ้าแล้วค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบที่เติมด้วย Ni จะมีค่าการนำไฟฟ้าดีกว่าการเติมด้วย Fe และ Mn จากรูปที่ 4.7 แสดงผลการศึกษาวงศาด้วย XRD สารประกอบทั้งหมดหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมินี้แล้วจะได้สารประกอบออกไซด์เดี่ยวแบบเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก เช่นเดียวกันกับการเติม Fe และ Mn



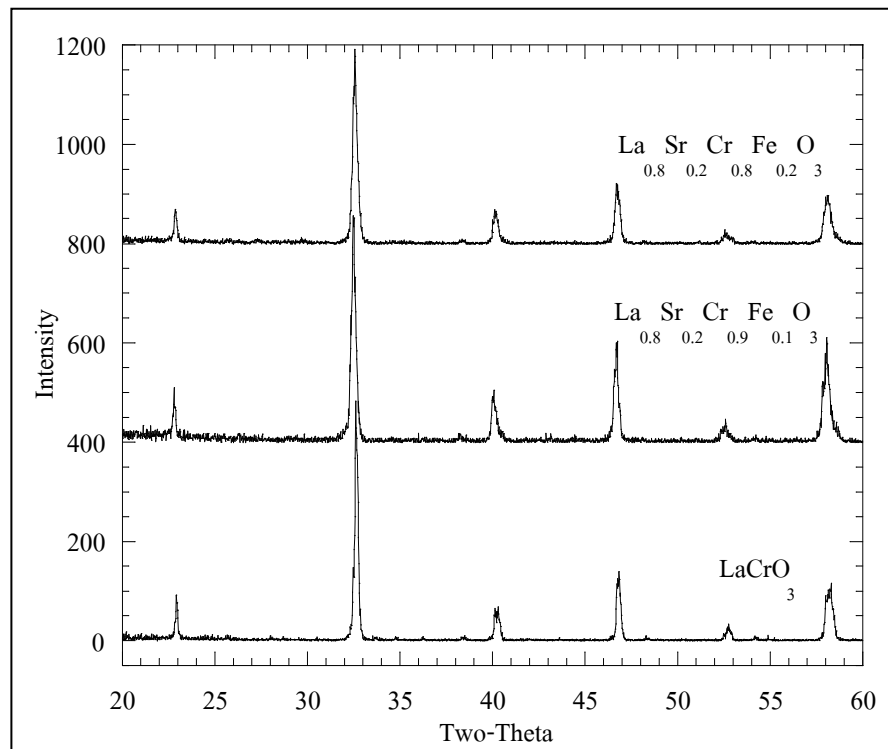
รูปที่ 4.7 แสดงผล XRD ของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1-0.6$ หลังเผาแคลไซน์ที่ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

สารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3 หลังจากการเติมเฉพาะ Sr ปริมาณ 0.1 และการเติม Sr ปริมาณ 0.1 พร้อมกับการเติม Fe หรือ Mn หรือ Ni แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อนำไปศึกษาวิฤภาคด้วย XRD ของสารประกอบ พบว่าสารประกอบที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดจะเป็นสารประกอบออกไซด์เดี่ยวแบบเพอโรฟสไกต์ ที่มีโครงสร้างผลึกคิวบิกทั้งหมด

4.2.6 สารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2

รูปที่ 4.8 แสดงผลการศึกษาวิฤภาคด้วย XRD ของสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 ที่ได้จากการสังเคราะห์ หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สารประกอบตั้งแต่จุดนี้เป็นต้นไปได้ทำการเติม Sr ปริมาณ 0.2 จากกราฟ XRD ที่ได้ จะเห็นว่าวิฤภาคของสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ เป็นสารประกอบออกไซด์เดี่ยวแบบเพอโรฟสไกต์ สารประกอบทั้งสองมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก เช่นเดียวกันกับสารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3

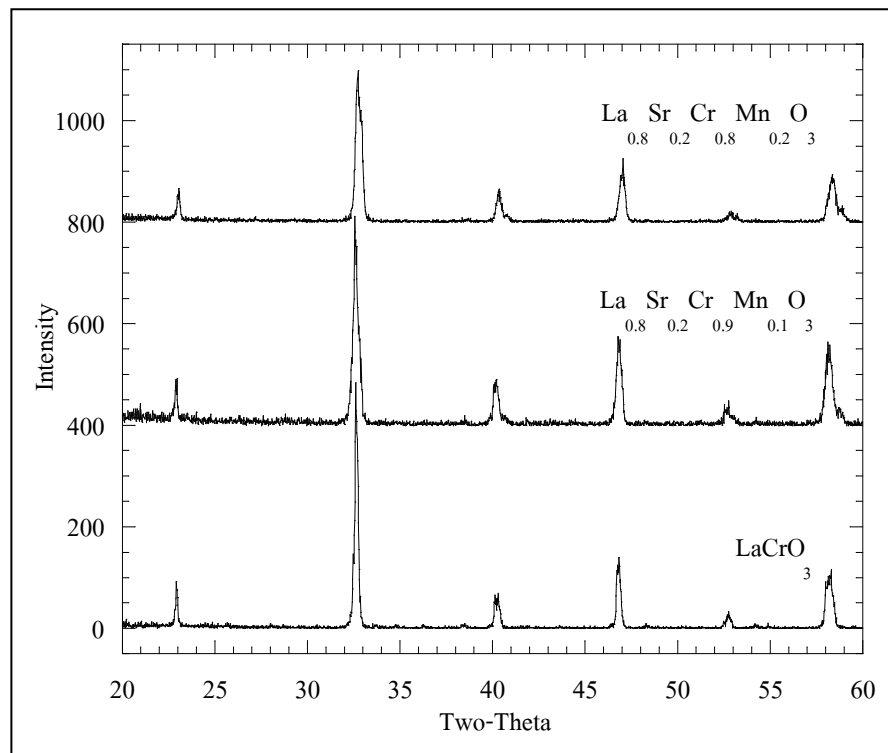
จากผล XRD ที่ได้เมื่อเปรียบเทียบกับการเติม Fe ในปริมาณที่เท่ากับชุดสารประกอบที่เติม Sr ปริมาณ 0.1 นั้น พบว่าเมื่อเติม Sr เข้าไปถึง 0.2 พร้อมกับ Fe ปริมาณ 0.1 และ 0.2 หลังเผาแคลไซน์จะทำให้สารประกอบที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกเหมือนกัน และการศึกษาเบื้องต้นนี้จะทำการเติม Fe ลงไปเพียง 0.1 และ 0.2



รูปที่ 4.8 แสดงผล XRD ของสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 หลังเผาแคลไซน์ที่ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.2.7 สารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2

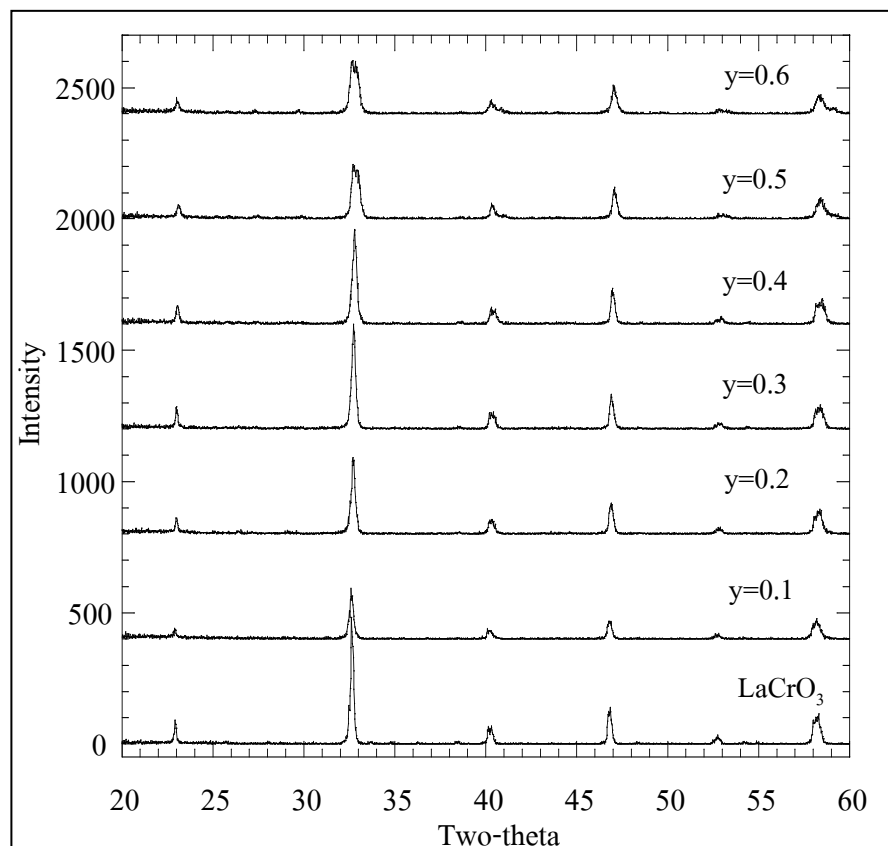
รูปที่ 4.9 แสดงผลการศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 ที่ได้จากการสังเคราะห์ หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากกราฟ XRD ที่ได้จะเห็นว่าวัฏภาคของสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ หลังเผาแคลไซน์จะได้สารประกอบออกไซด์เดี่ยวแบบเพอโรฟสไกต์ การเติม Mn ปริมาณ 0.1 และ 0.2 ลงไป สารประกอบที่ได้มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก เช่นเดียวกับชุดสารประกอบเมื่อเติม Sr ปริมาณ 0.1



รูปที่ 4.9 แสดงผล XRD ของสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 หลังเผาแคลไซน์ที่ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.2.8 สารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1-0.6$

รูปที่ 4.10 แสดงผลการศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ และ 0.6 ที่ได้จากการสังเคราะห์ หลังการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากกราฟ XRD ที่ได้จะเห็นว่าวัฏภาคของสารประกอบ สามารถเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมินี้ได้สารประกอบออกไซด์เดี่ยวแบบเพอโรฟสไกต์ โครงสร้างผลึกแบบคิวบิก ซึ่งจะคล้ายกับสารประกอบในชุดที่เติม Sr 0.1 และ Ni ในปริมาณ 0.1-0.6



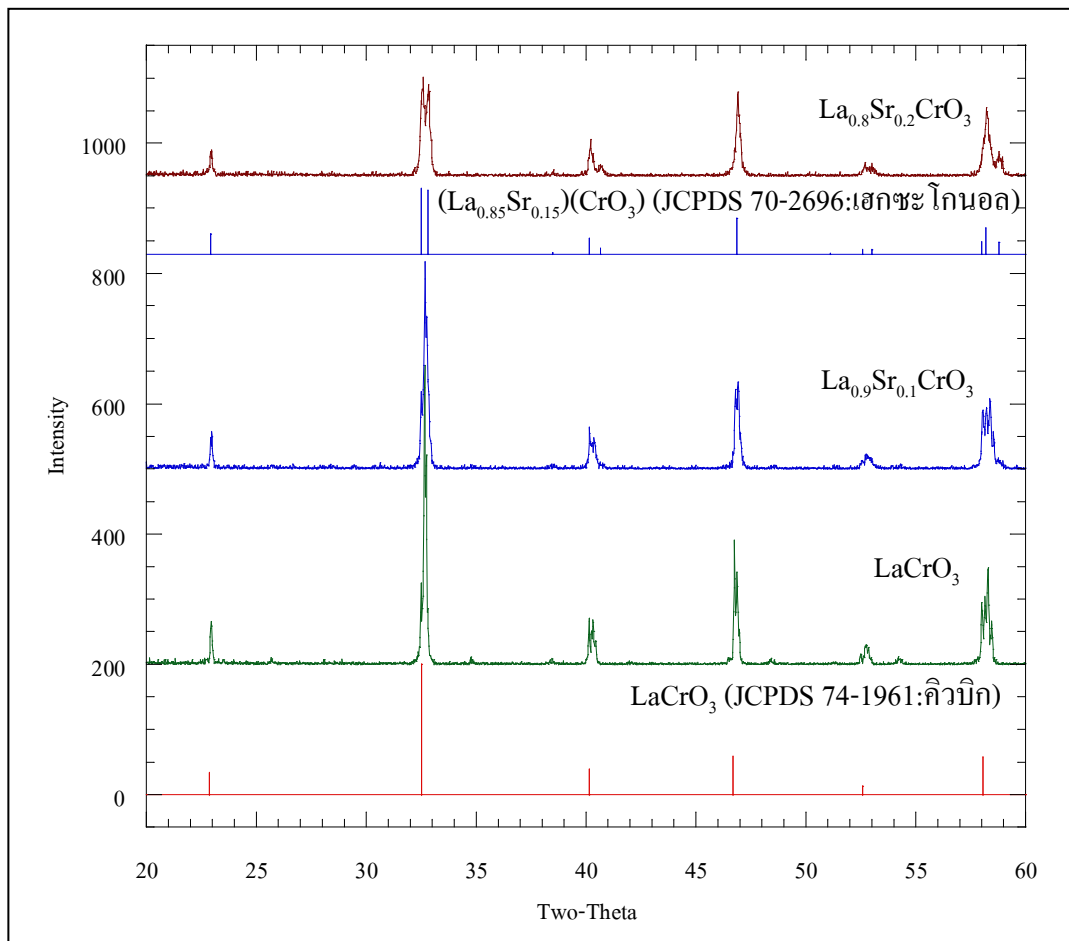
รูปที่ 4.10 แสดงผล XRD ของสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1-0.6$ หลังเผาแคลไซน์ ที่ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากผล XRD ของสารประกอบทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้หลังเผาแคลไซน์ จากการเปรียบเทียบ พบว่าวัฏภาคของสารประกอบทั้งหมดเป็นสารประกอบประเภทออกไซด์เดี่ยวแบบเพอโรฟสไกต์ และมีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก

4.3 การศึกษาวัฏภาคของชิ้นงานสารประกอบหลังการเผาผลาญ

4.3.1 ชิ้นงานสารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3 และ สารประกอบ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ เมื่อ $x=0.1$ และ 0.2

รูปที่ 4.11 แสดงผลการศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของชิ้นงานสารประกอบ LaCrO_3 และสารประกอบ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ เมื่อ $x=0.1$ และ 0.2 หลังการเผาผลาญที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าวัฏภาคของชิ้นงานสารประกอบ LaCrO_3 หลังเผาผลาญสารประกอบที่ได้ยังเป็นสารประกอบออกไซด์เดี่ยวแบบเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก ซึ่งมีฟิสิกตรงกับ Pattern ของ Lanthanum Chromium Oxide (LaCrO_3) JCPDS No. 74-1961 (ในภาคผนวก ก.) สำหรับ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ เมื่อ $x=0.1$ และ 0.2 ที่ได้จากการสังเคราะห์ในสถานะเดียวกัน จากกราฟ XRD ที่ได้จะเห็นว่าวัฏภาคของชิ้นงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ หลังเผาผลาญได้สารประกอบออกไซด์เดี่ยวแบบเพอโรฟสไกต์ ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก แต่สารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ หลังเผาผลาญนั้นมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากคิวบิกไปเป็นเฮกซะโกนอลอย่างชัดเจนที่สามารถสังเกตได้จากพีคหลักที่ตำแหน่ง 2-Theta 32.67 ที่มีการแยกออกจากกันอย่างชัดเจนเป็น 32.604 และ 32.889 โดยการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากคิวบิกไปเป็นเฮกซะโกนอลนั้นสามารถเปรียบเทียบได้ตรงกับ Pattern ของ Lanthanum Strontium Chromium Oxide ($(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})(\text{CrO}_3)$) JCPDS No. 70-2696 (ในภาคผนวก ก.) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอล



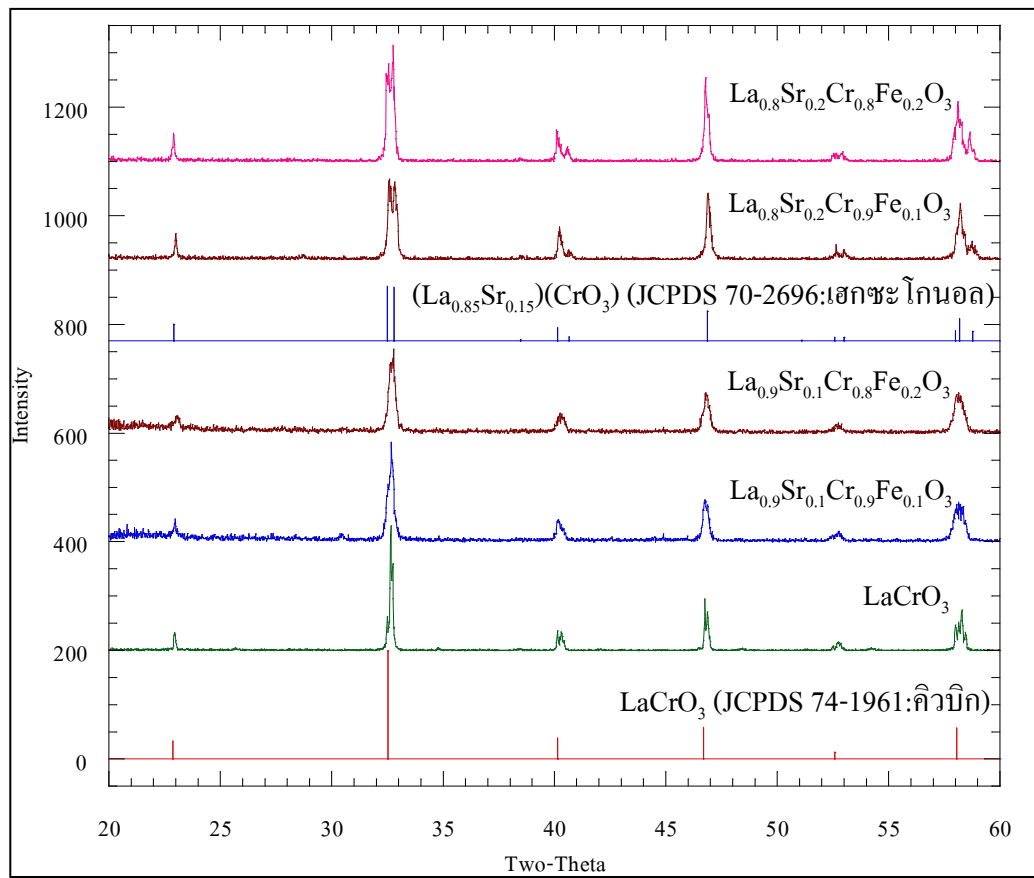
รูปที่ 4.11 แสดงผล XRD ของชิ้นงานสารประกอบ LaCrO_3 และ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ เมื่อ $x=0.1$ และ 0.2 หลังเผาที่ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

4.3.2 ซึ่่งงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2

รูปที่ 4.12 แสดงผลการศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของซึ่่งงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 แล้วนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าวัฏภาคของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ และ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ สามารถเผาผนึกที่อุณหภูมินี้ได้สารประกอบออกไซด์เดี่ยวแบบเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกเหมือนกับสารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3 ในซุดของการเติม Sr ปริมาณ 0.1 พร้อมกับ Fe ปริมาณ 0.1 และ 0.2 นั้นจะไม่ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกทั้งหลังเผาแคลไซน์และหลังเผาผนึก

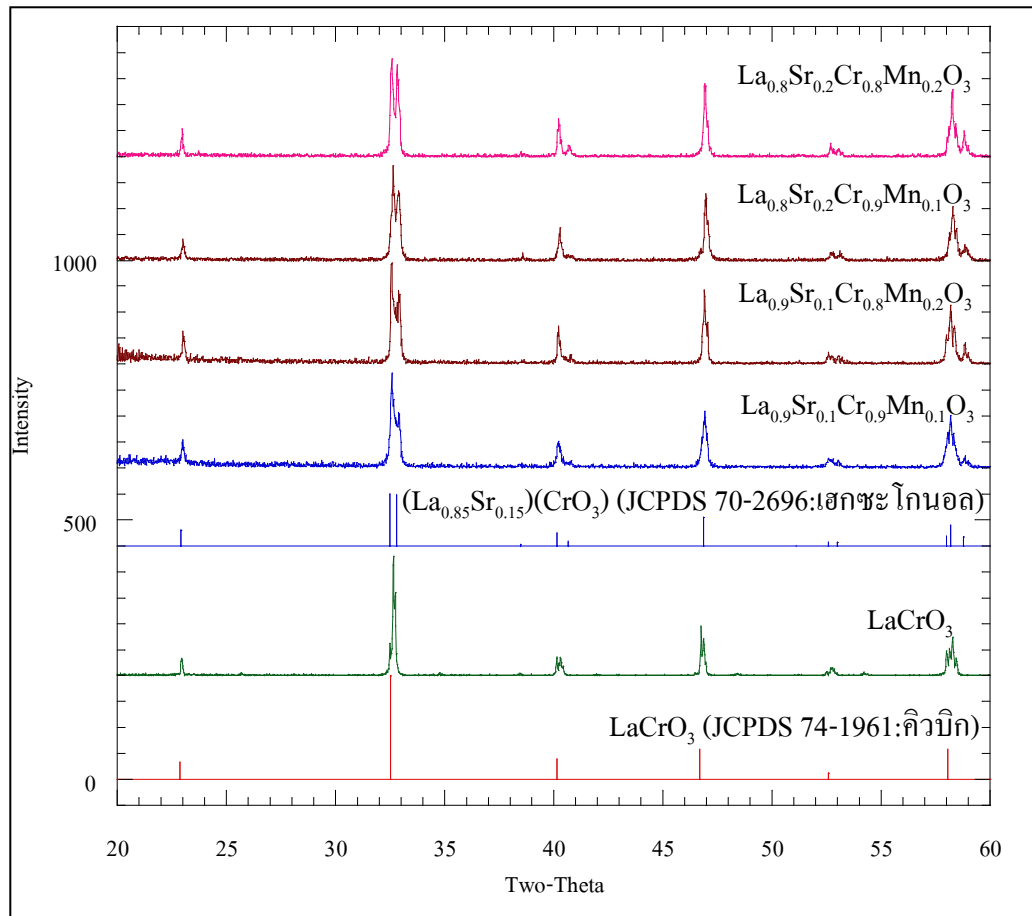
แต่ในสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 ทั้งสองซึ่่งงานสารประกอบมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากคิวบิกไปเป็นเฮกซะโกนอล โดยเริ่มมีการแยกของพีคออกเป็น 32.617 กับ 32.836 และ 40.254 กับ 40.678 และ 52.651 กับ 53.02 และ 58.218 กับ 58.726 ซึ่่งเหมือนกับ $(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})(\text{CrO}_3)$ JCPDS 70-2696 แสดงว่าเมื่อเติม Sr ปริมาณ 0.1 พร้อมกับ Fe ปริมาณ 0.1-0.2 นั้นเมื่อนำไปเผาผนึกแล้วไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารประกอบ แต่เมื่อเติม Sr ปริมาณ 0.2 พร้อมกับ Fe ที่เติมเข้าไปตั้งแต่ 0.1-0.2 แล้วหลังนำไปเผาผนึกแล้วจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกเป็นเฮกซะโกนอล ซัดเจนมากกว่า



รูปที่ 4.12 แสดงผล XRD ของชิ้นงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 หลังเผาผนึกที่ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

4.3.3 ชิ้นงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2

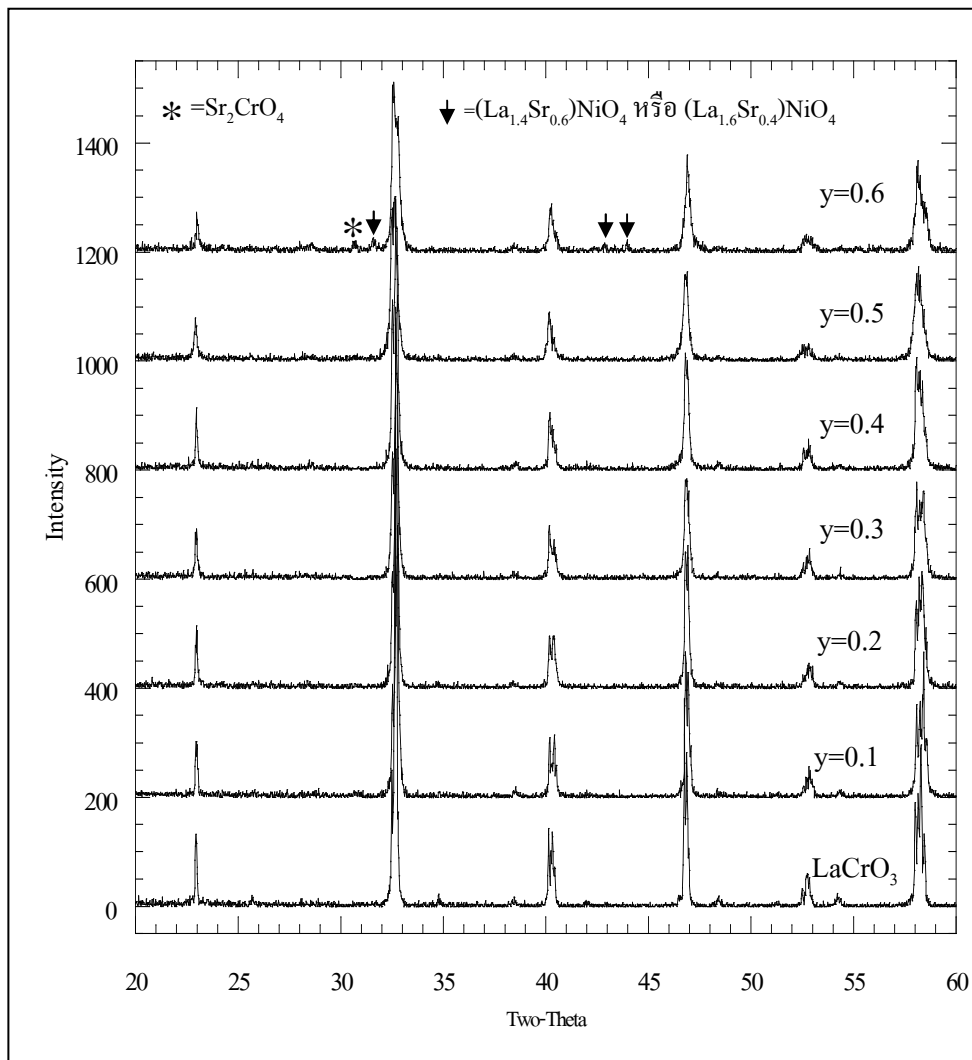
รูปที่ 4.13 แสดงผลการศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของชิ้นงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 หลังการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าวัฏภาคของสารประกอบทุกตัว ได้สารประกอบออกไซด์เดี่ยวแบบเพอโรฟสไกต์ และมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากคิวบิกไปเป็นเฮกซะโกนอลเหมือนกันทั้ง 4 ชิ้นงาน จะสังเกตว่าหลังเผาผนึกมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกที่ชัดเจนมากกว่าหลังเผาแคลไซน์ สันนิษฐานว่าเกิดจากความร้อนที่สูงขึ้นของการเผาผนึก จึงทำให้เกิดมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก จากการแยกของพีคชัดเจนยิ่งขึ้นที่ตำแหน่ง 2-Theta 32.604 กับ 32.845 40.232 กับ 40.77 และ 58.194 กับ 58.83 ที่สามารถเปรียบเทียบพีคที่ได้ตรงกับ Pattern ของ Lanthanum Strontium Chromium Oxide ($(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})(\text{CrO}_3)$) JCPDS No. 70-2696 (ในภาคผนวก ก.) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลของทุกสารประกอบ จากการเติม Mn หลังเผาผนึก ทำให้การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของสารประกอบเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลง ถ้าปริมาณของ Mn ที่เติมเข้าไปมากขึ้นก็จะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกชัดเจนยิ่งขึ้น



รูปที่ 4.13 แสดงผล XRD ของชิ้นงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 หลังเผาที่ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

4.3.4 ชีงงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1-0.6$

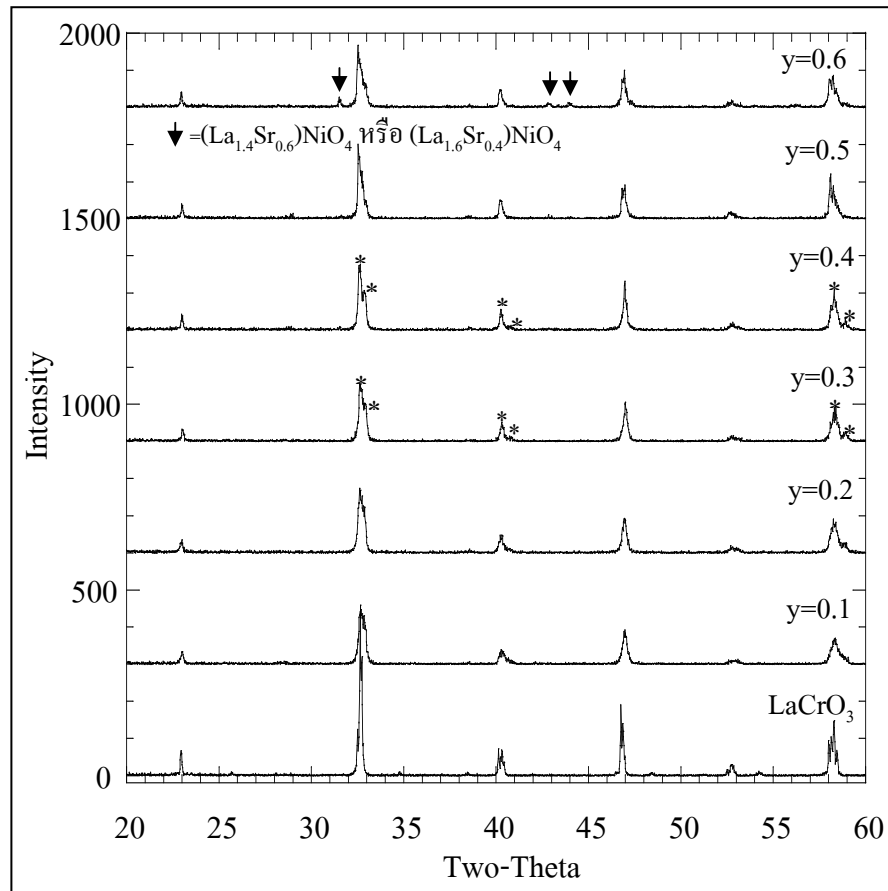
รูปที่ 4.14 แสดงผลการศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของชีงงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1-0.6$ หลังการเผาพริกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าวัฏภาคของชีงงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 สามารถเผาพริกที่อุณหภูมินี้ได้สารประกอบออกไซด์เดี่ยวแบบเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกที่ต้องการได้ แต่ในชีงงานที่เติมปริมาณ 0.6 มีเฟสอื่นเจือปนอยู่ด้วย สามารถสังเกตได้จากตำแหน่งพีคที่ 2-Theta ตำแหน่ง 30.684 เป็น Sr_2CrO_4 ดังแสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน ส่วนที่ตำแหน่ง 31.594 42.856 และ 43.972 อาจจะเป็น $(\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6})\text{NiO}_4$ หรือ $(\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4})\text{NiO}_4$ ดังแสดงด้วยลูกศรชี้ลง แสดงว่าความสามารถในการเข้าแทนที่ของ Ni ในตำแหน่ง Cr จะต้องไม่เกิน 0.5 จึงจะเหมาะสม ถ้าปริมาณของ Ni ที่เติมเข้าไปเป็น 0.6 จะมีแนวโน้มทำให้มีสารอื่นเจือปน



รูปที่ 4.14 แสดงผล XRD ของชิ้นงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1-0.6$ หลังเผาผนึกที่ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

4.3.5 ซึ่่งงานสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1-0.6$

ผลการศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของซึ่่งงานสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1-0.6$ หลังการเผาผนึ่กที่อุณหภูมิ $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากรูปที่ 4.15 พบว่า เมื่อ $y=0.1$ 0.2 และ 0.5 วัฏภาคซึ่่งงานสารประกอบหลังเผาผนึ่กจะเป็นสารประกอบออกไซด์เดี่ยวแบบเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างผลึ่กแบบคิวบิก เช่นเดียวกันกับสารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3 แต่ในซึ่่งงานสารประกอบ เมื่อ $y=0.3$ และ 0.4 สารประกอบเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึ่กจากคิวบิกไปเป็นเฮกซะโกนอล ที่สังเกตได้จากการแยกของพีคที่ตำแหน่ง 2-Theta 32.604 และ 32.845 ดังแสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน ส่วนในกรณีของ $y=0.5$ นั้นมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึ่กกลับไปเป็นแบบคิวบิกเหมือนเดิมสันนิษฐานว่าน่าจะเกิดจากการที่ปริมาณของ Sr และ Ni นั้นไม่ได้ช่วยลดอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสลง และ เมื่อ $y=0.6$ จะเริ่มมีเฟสอื่นเจือปนร่วมอยู่ด้วยตามตำแหน่งที่แสดงด้วยลูกศรชี้ลง สามารถสังเกตได้จากพีคที่ตำแหน่งที่ 2-Theta 31.535 42.859 และ 43.97 ซึ่งอาจจะเป็น $(\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6})\text{NiO}_4$ หรือ $(\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4})\text{NiO}_4$ แสดงว่าการเติม Sr ปริมาณ 0.2 พร้อมกับ Ni ในปริมาณ 0.3-0.4 ซึ่่งไปก็จะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึ่กชัดเจนยิ่งขึ้นตามปริมาณ Ni เพิ่มขึ้น และจะพบเฟสอื่นเจือปน



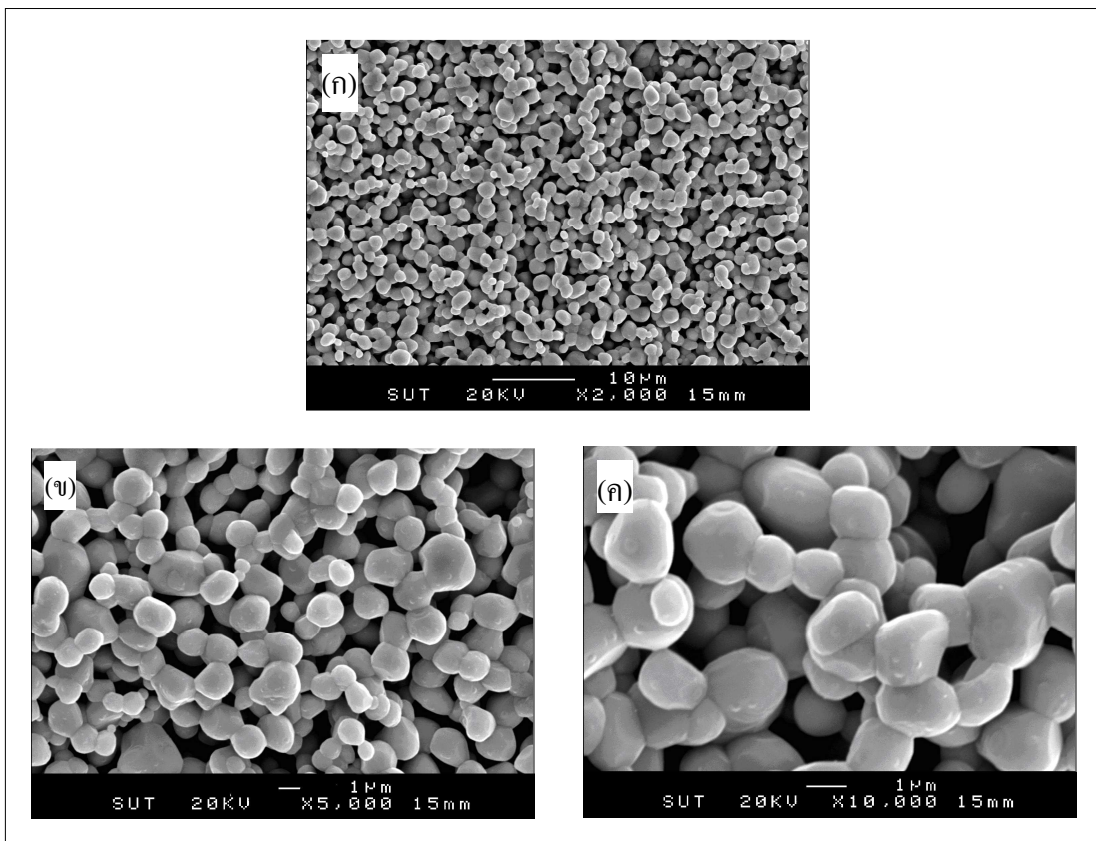
รูปที่ 4.15 แสดงผล XRD ของชิ้นงานสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1-0.6$ หลังเผาผนึกที่ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

จากกราฟ XRD ที่ได้ทั้งหมด พบว่าหลังการเผาผนึกที่ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทำให้สารประกอบส่วนใหญ่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากคิวบิกไปเป็นเฮกซะโกนอล ที่สามารถมองเห็นได้ชัดเจนยิ่งขึ้น แสดงว่าเมื่อชิ้นงานสารประกอบได้รับความร้อนสูงขึ้นจะทำให้การเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างผลึกของเฮกซะโกนอลมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบและชัดเจนมากขึ้น

4.4 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบหลังการเผาผลาญ

4.4.1 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3

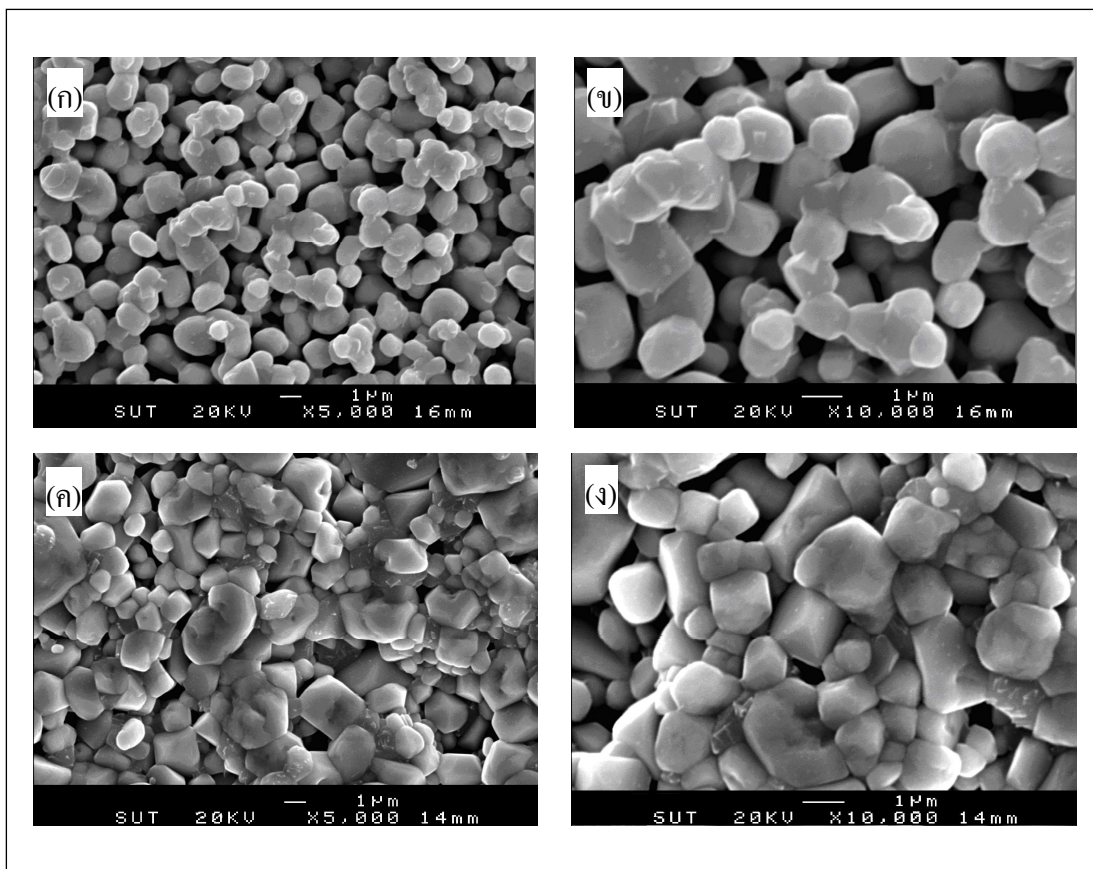
เนื่องจากสารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3 มีจุดหลอมตัวที่อุณหภูมิประมาณ 2500°C (สุทิน คูหาเรืองรอง, 2544) ในการเผาผลาญที่ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จึงไม่ทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นสูงได้ จากรูปที่ 4.16 (ก) (ข) และ (ค) แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยายต่างกัน พบว่าผงอนุภาคจะมีการเชื่อมต่อกันบริเวณผิวสัมผัสระหว่างเม็ดผงอนุภาคที่อยู่ติดกันอย่างห่าง ๆ ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 1.35 ไมโครเมตร และชิ้นงานจะมีรูพรุนอยู่มาก



รูปที่ 4.16 (ก) (ข) และ (ค) แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของชิ้นงาน LaCrO_3 หลังเผาผลาญที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ที่กำลังขยายต่างกัน

4.4.2 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ เมื่อ $x=0.1$ และ 0.2

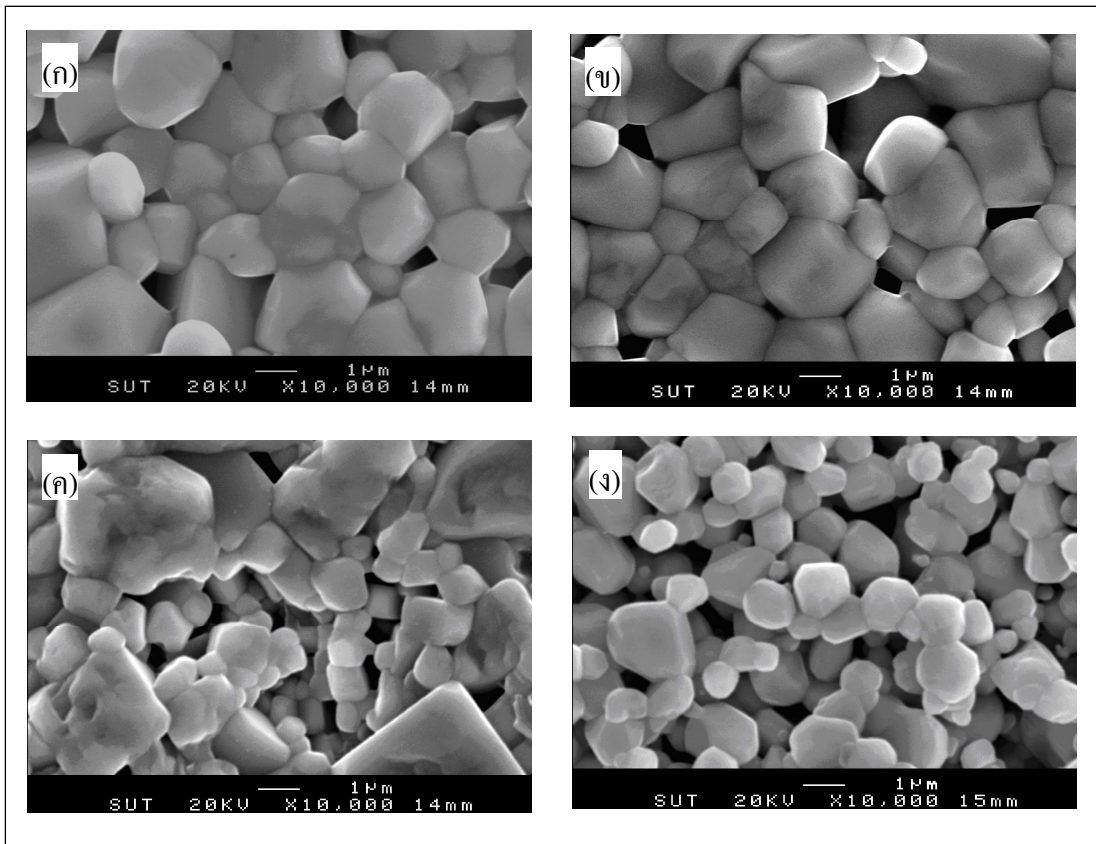
จากรูปที่ 4.17 แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ เมื่อ $x=0.1$ และ 0.2 ที่กำลังขยายต่างกัน จากภาพ (ก) และ (ข) พบว่าเมื่อเติม Sr เข้าไป 0.1 ในตำแหน่ง La จะมีขนาดเกรนใกล้เคียงกับชิ้นงานสารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3 ซึ่งเกรนจะมีขนาดใกล้เคียงกันเฉลี่ยอยู่ที่ 1.14 ไมโครเมตร และมีรูพรุนอยู่มาก แต่เมื่อเปรียบเทียบกับความหนาแน่นจากตารางที่ 4.1 ค่าความหนาแน่นของ LaCrO_3 ที่มีค่าเป็น 3.81 g.cm^{-3} เมื่อเติม Sr ในปริมาณ 0.1 ความหนาแน่นจะเพิ่มเป็น 4.4 g.cm^{-3} และเปรียบเทียบกับภาพ (ค) และ (ง) การเติม Sr ปริมาณ 0.2 ทำให้มีความหนาแน่นสูงกว่าเป็น 5.41 g.cm^{-3} และปริมาณรูพรุนน้อยลง เกรนมีการเชื่อมต่อกันมากขึ้นแต่เกรนจะมีทั้งขนาดเล็กและใหญ่กระจายอยู่ทั่วไปมีขนาด 1.07 ไมโครเมตร ซึ่งขนาดเกรนที่ได้จากการศึกษาในงานวิจัยนี้ได้จากการใช้โปรแกรมวิเคราะห์ภาพวัดขนาดเกรน จากผลดังกล่าวแสดงว่า Sr ช่วยลดอุณหภูมิการเผาปนิกของ LaCrO_3 ลงได้ ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นและการเชื่อมต่อระหว่างเกรนของ LaCrO_3 ดีมากขึ้น



รูปที่ 4.17 แสดงภาพ โครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
 ของชิ้นงาน $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ เมื่อรูป (ก) (ข) $x=0.1$ และ (ค) (ง) $x=0.2$
 หลังเผาที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

4.4.3 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2

จากรูปที่ 4.18 แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 จากภาพ (ก) และ (ข) พบว่าเมื่อเติม Fe ปริมาณ 0.1 และ 0.2 ทำให้มีความหนาแน่นเป็น 5.29 และ 5.58 g.cm^{-3} ตามลำดับ มีขนาดของเกรนใกล้เคียงกันเฉลี่ยอยู่ที่ 1.48 และ 1.22 ไมโครเมตร เกรนมีการเชื่อมต่อกัน มีปริมาณรูพรุนน้อยลง จากรูปภาพ (ค) และ (ง) สารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 พบว่าการเติม Fe ปริมาณ $y=0.1$ มีความหนาแน่นเป็น 4.73 g.cm^{-3} ขนาดของเกรนนั้นจะมีขนาดเล็กและใหญ่ปะปนกันอยู่เฉลี่ยประมาณ 1.04 ไมโครเมตร มีรูพรุนอยู่เล็กน้อย และเมื่อปริมาณของ Fe เพิ่มขึ้น $y=0.2$ พบว่าความหนาแน่นลดลงเป็น 4.51 g.cm^{-3} เกรนจะมีขนาดเกรนใกล้เคียงกันเฉลี่ย 0.93 ไมโครเมตร และปริมาณรูพรุนเพิ่มขึ้น แสดงว่าการเติม Sr และ Fe นั้นสามารถปรับปรุงให้สารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3 มีปริมาณรูพรุนน้อยลงและเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นได้ปริมาณของ Sr ที่เพิ่มขึ้นจะทำให้เกรนมีขนาดเล็กลงและมีขนาดใกล้เคียงกัน ส่วนปริมาณของ Fe ที่เพิ่มขึ้นนั้นจะทำให้ความหนาแน่นลดลงเพียงเล็กน้อย ซึ่งสามารถสังเกตได้จากภาพโครงสร้างจุลภาครูปที่ 4.18

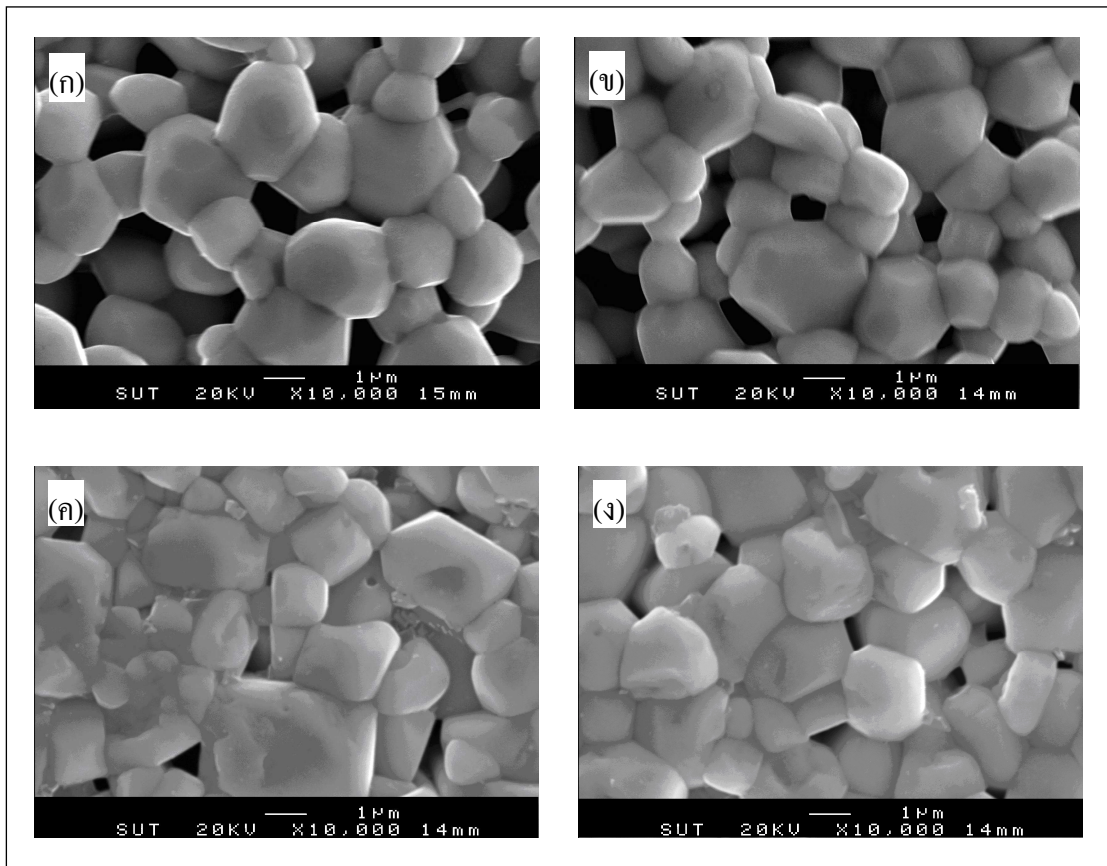


รูปที่ 4.18 แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชี้นำงาน $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ (ก) $y=0.1$ (ข) $y=0.2$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ เมื่อ (ค) $y=0.1$ (ง) $y=0.2$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

4.4.4 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2

จากรูปที่ 4.19 แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ จากรูป (ก) และ (ข) พบว่าชั้นงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 มีความหนาแน่นเป็น 5.47 และ 5.12 g.cm^{-3} เกรนมีการเชื่อมต่อกันเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ Mn มีขนาดของเกรนเฉลี่ยเป็น 1.64 และ 1.34 ไมโครเมตร มีรูพรุนอยู่พอสมควร จากรูป (ค) และ (ง) สารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ และ 0.2 เกรนมีการเชื่อมต่อกันมากขึ้น มีความหนาแน่นเป็น 5.89 g.cm^{-3} และ 5.41 g.cm^{-3} มีขนาดของเกรนประมาณ 1.44 และ 1.29 ไมโครเมตร มีปริมาณรูพรุนใกล้เคียงกัน จากภาพโครงสร้างจุลภาคพบว่าจากการเติม Sr และ Mn สามารถลดปริมาณรูพรุนของสารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3 และเมื่อปริมาณของ Sr เพิ่มขึ้นชั้นงานจะมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น การเติม Mn เพิ่มขึ้นจะทำให้ความหนาแน่นของชั้นงานลดลงเล็กน้อย

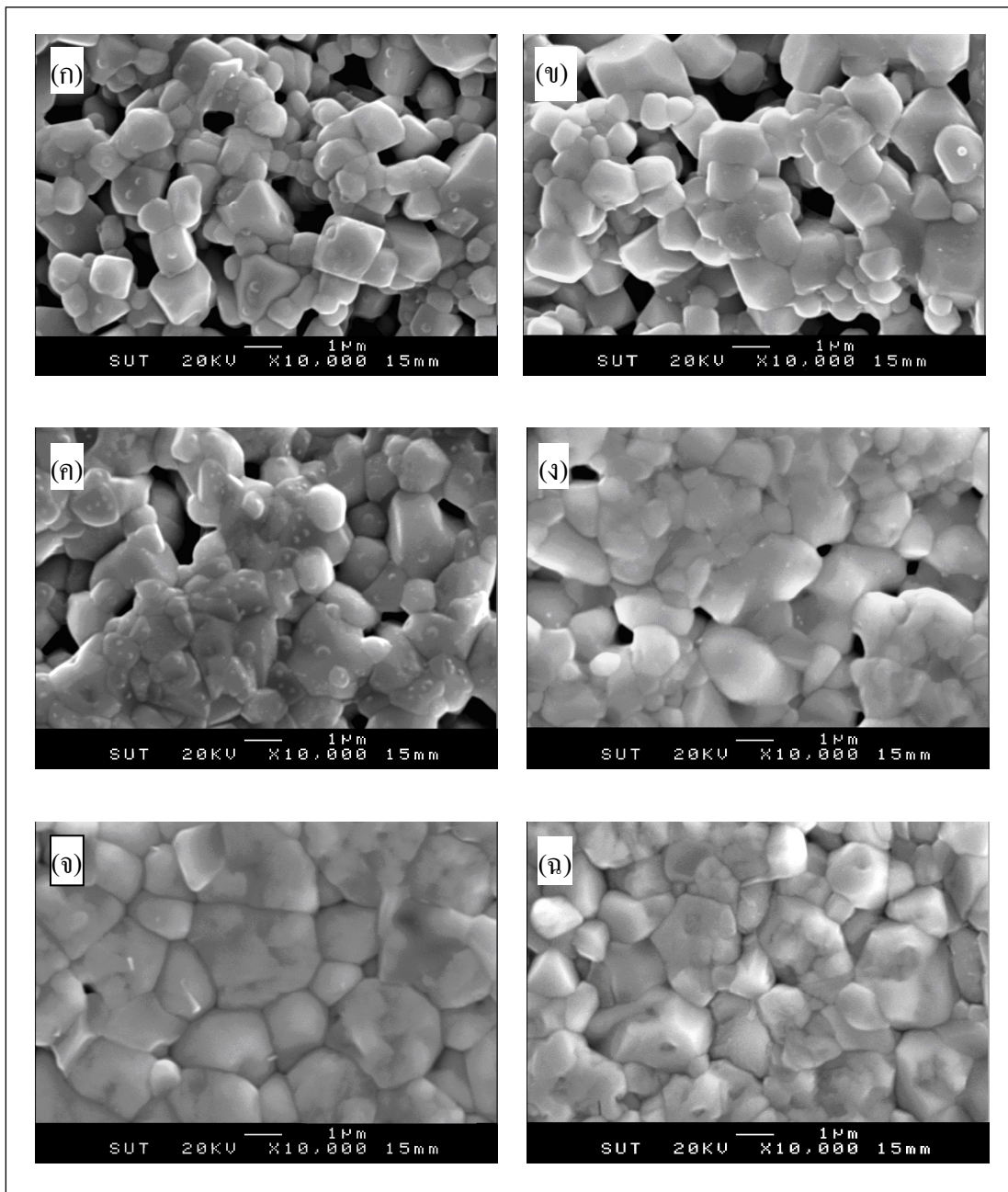
เนื่องจากชั้นงานสารประกอบที่เติม Mn ลงไป หลังเผาผนึกแล้วทำให้ชั้นงานข้างต้นเมื่อมีการเก็บรักษาตัวอย่างไว้สักพักหนึ่งตัวอย่างจะเกิดการพองขยายและแตกตัว แสดงว่าชั้นงานที่มีส่วนผสมของ Mn ปนอยู่จะมีการดูดความชื้นจากบรรยากาศได้เช่นเดียวกับ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ จึงไม่เหมาะสมในการใช้งานเป็นตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์เชื้อเพลิง ถึงแม้จะมีความหนาแน่นสูงก็ตาม



รูปที่ 4.19 แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชิ้นงาน $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อ (ก) $y=0.1$ (ข) $y=0.2$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ เมื่อ (ค) $y=0.1$ (ง) $y=0.2$ หลังเผาที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

4.4.5 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1-0.6$

จากรูปที่ 4.20 (ก) (ข) (ค) (ง) (จ) (ฉ) แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1$ 0.2 0.3 0.4 0.5 และ 0.6 พบว่าความหนาแน่นและขนาดเกรนมีแนวโน้มในทิศทางเดียวกันดังนี้ 4.61 4.8 5.2 5.6 6.36 และ 6.16 ตามลำดับ เกรนจะมีการเชื่อมต่อกันเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อปริมาณ Ni เพิ่มขึ้นตั้งแต่ 0.1-0.6 จากปริมาณของ Ni ที่เพิ่มขึ้นขนาดของเกรนเฉลี่ยอยู่ที่ 0.74 0.89 0.98 1.03 1.54 และ 1.1 ไมโครเมตร จากภาพโครงสร้างจุลภาค พบว่าเมื่อทำการเติม Sr ลงไปปริมาณ 0.1 พร้อมกับการเติม Ni ปริมาณ 0.1-0.6 จะทำให้ชิ้นงานสารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3 มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นได้ แต่จากการสังเกตเมื่อเติม Ni ปริมาณ 0.6 จะทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นลดลง เนื่องจากปริมาณที่มากเกินไปของ Ni ทำให้เกิดมีเฟสอื่นเจือปนอยู่ร่วมกับเฟสหลัก สังเกตได้จากผลของ XRD ที่แสดงข้างต้นในรูปที่ 4.15 และอาจไปยับยั้งการโตของเกรน จากค่าความหนาแน่นที่ได้ชิ้นงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ จะเป็นชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นมากที่สุด เหมาะสำหรับการใช้เป็นตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงมากที่สุดเพราะจะสามารถกั้นแยกระหว่างแก๊สเชื้อเพลิงกับสารออกซิเดนต์ของแต่ละเซลล์ได้ แสดงว่าการเติม Sr ปริมาณ 0.1 พร้อมกับ Ni สามารถช่วยทำให้ชิ้นงานสารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3 มีรูพรุนลดลง ความหนาแน่น และขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้น โดยปริมาณของ Ni ที่เติมต้องไม่เกิน 0.5

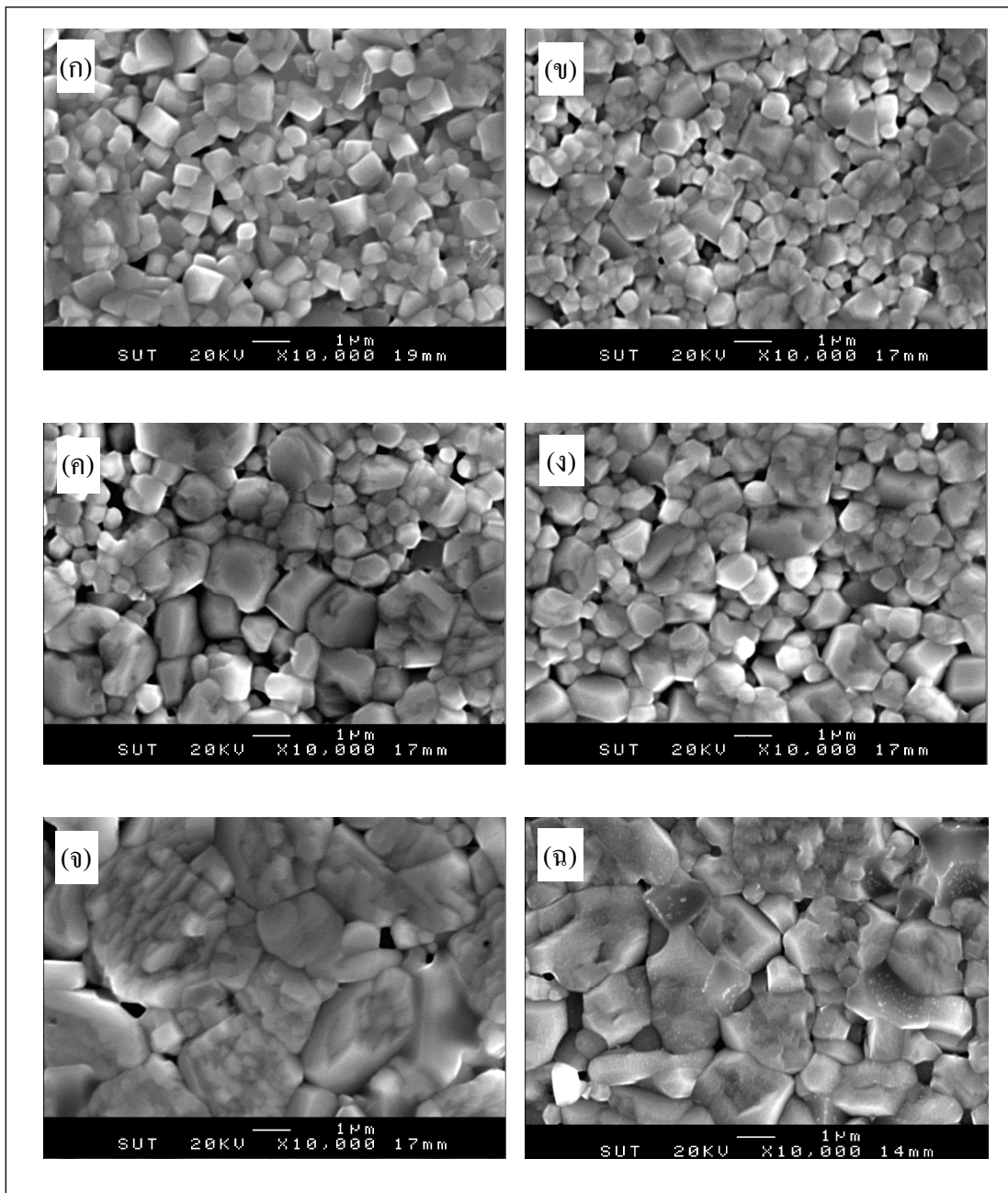


รูปที่ 4.20 แสดงภาพ โครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของชิ้นงาน $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ (ก) $y=0.1$ (ข) $y=0.2$ (ค) $y=0.3$ (ง) $y=0.4$ (จ) $y=0.5$ (ฉ) $y=0.6$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

4.4.6 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1-0.6$

ในทำนองเดียวกันภาพโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ (ก) $y=0.1$ (ข) $y=0.2$ (ค) $y=0.3$ (ง) $y=0.4$ (จ) $y=0.5$ และ (ฉ) $y=0.6$ จากรูปที่ 4.21 พบว่าเมื่อปริมาณ Ni เพิ่มขึ้นตั้งแต่ 0.1-0.6 ความหนาแน่นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นใกล้เคียงกัน ดังนี้ 5.51 5.83 6.05 5.83 6.02 และ 5.75 ตามลำดับ เกรนมีขนาดประมาณ 0.45 0.44 0.62 0.66 1.43 และ 1.27 ไมโครเมตร ตามลำดับ เกรนจะมีการเชื่อมต่อกันเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อ $y=0.1$ มีลักษณะของเกรนเป็นรูปเหลี่ยม มีรูพรุนอยู่เล็กน้อย ตั้งแต่ $y=0.2-0.6$ เกรนจะมีการหลอมรวมตัวมากขึ้นจึงทำให้มีเกรนบางเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น พบว่าโครงสร้างจุลภาคนั้นมีการผสมกันอยู่ระหว่างเกรนเล็กและเกรนใหญ่ อนุภาคสารประกอบมีการหลอมตัวเชื่อมต่อกันจึงทำให้ปริมาณรูพรุนลดลง และขนาดของเกรนใหญ่ที่สุดที่พบประมาณ 4.0 ไมโครเมตร จากภาพโครงสร้างจุลภาค แสดงว่าเมื่อทำการเติม Sr ปริมาณ 0.2 พร้อมกับการเติม Ni ปริมาณ 0.1-0.4 จะทำให้เกรนมีขนาดเล็กลงเมื่อเปรียบเทียบกับกรเติม Ni ในปริมาณที่เท่ากันตามข้อ 4.4.5 แต่แตกต่างกันเฉพาะปริมาณ Sr เป็น 0.1 จากการเติม Sr และ Ni นั้นสามารถปรับปรุงความหนาแน่นของชิ้นงานสารประกอบ LaCrO_3 ได้ เมื่อ $y=0.6$ จะพบเฟสอื่นเจือปนอยู่ร่วมกับเฟสหลักอยู่ ที่เกิดจาก Ni ที่เหลืออยู่ในปริมาณที่มากเกินไป ทำให้เกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบอื่นที่สามารถสังเกตได้จากผลของ XRD ที่แสดงในข้างต้นในรูปที่ 4.19 และจากการเปรียบเทียบผลของการเติม Sr ปริมาณ 0.1 และ Sr ปริมาณ 0.2 พร้อมกับ Ni ปริมาณ 0.1-0.6 โดยรวมแล้ว Sr ปริมาณ 0.1 จะมีขนาดเกรนที่สม่ำเสมอใกล้เคียงกันทั้งหมดและมีการเชื่อมต่อระหว่างเกรนดีกว่า Sr ปริมาณ 0.2

จากรูปแสดงภาพโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจากชิ้นงานทั้งหมด พบว่าเมื่อมีการเติม Sr และ Fe หรือ Mn หรือ Ni ลงไปในสารประกอบ LaCrO_3 แล้วนั้น จะทำให้เพิ่มความหนาแน่นของชิ้นงานได้ รูพรุนลดน้อยลง เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งสารประกอบ ที่เหมาะสำหรับการใช้เป็นตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงที่มีความหนาแน่นที่ดีคือ สารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ จากการเติม Sr พร้อมกับ Fe หรือ Mn ปริมาณ 0.1 และ 0.2 หรือ Ni ในปริมาณ 0.1-0.5 จะช่วยปรับปรุงสารประกอบ LaCrO_3 ให้มีคุณสมบัติในการเผาผนึกลดลง เกรนมีการหลอมตัวและเชื่อมต่อระหว่างเกรนเป็นได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ที่ทำให้เพิ่มขนาดเกรนและความหนาแน่นเพิ่มขึ้นมาก



รูปที่ 4.21 แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชิ้นงาน

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ (ก) $y=0.1$ (ข) $y=0.2$ (ค) $y=0.3$ (ง) $y=0.4$ (จ) $y=0.5$

(ฉ) $y=0.6$ หลังเผาที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าความหนาแน่นของสารประกอบหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C
เวลา 5 ชั่วโมง

| ชื่อตัวอย่าง | ค่าความหนาแน่น (g.cm ⁻³) | ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm) |
|--|--------------------------------------|---------------------|
| LaCrO ₃ | 3.81 | 1.35 |
| La _{0.9} Sr _{0.1} CrO ₃ | 4.4 | 1.14 |
| La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.9} Fe _{0.1} O ₃ | 5.29 | 1.48 |
| La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.8} Fe _{0.2} O ₃ | 5.58 | 1.22 |
| La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.9} Mn _{0.1} O ₃ | 5.47 | 1.64 |
| La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.8} Mn _{0.2} O ₃ | 5.12 | 1.34 |
| La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.9} Ni _{0.1} O ₃ | 4.61 | 0.74 |
| La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.8} Ni _{0.2} O ₃ | 4.8 | 0.89 |
| La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.7} Ni _{0.3} O ₃ | 5.2 | 0.98 |
| La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.6} Ni _{0.4} O ₃ | 5.6 | 1.03 |
| La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.5} Ni _{0.5} O ₃ | 6.36 | 1.54 |
| La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.4} Ni _{0.6} O ₃ | 6.16 | 1.1 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} CrO ₃ | 5.41 | 1.07 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.9} Fe _{0.1} O ₃ | 4.76 | 1.04 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.8} Fe _{0.2} O ₃ | 4.51 | 0.93 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.9} Mn _{0.1} O ₃ | 5.89 | 1.44 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.8} Mn _{0.2} O ₃ | 5.41 | 1.29 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.9} Ni _{0.1} O ₃ | 5.51 | 0.45 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.8} Ni _{0.2} O ₃ | 5.83 | 0.44 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.7} Ni _{0.3} O ₃ | 6.05 | 0.62 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.6} Ni _{0.4} O ₃ | 5.83 | 0.66 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.5} Ni _{0.5} O ₃ | 6.02 | 1.43 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.4} Ni _{0.6} O ₃ | 5.75 | 1.27 |

4.5 การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบหลังการเผาผนึก

ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานเป็นอีกสมบัติหนึ่งที่ต้องการศึกษาสำหรับตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็ง จากชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแบบแรงดันเท่ากันทุกทิศทาง ด้วยแรงดัน 200 MPa และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยศึกษาค่าการนำไฟฟ้าตั้งแต่ 100-800°C นำมา Plot ดังแสดงในรูปที่ 4.22 4.23 และ 4.24 และคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy, E_a) โดยจากค่าความชันของกราฟ Arrhenius plots ของชิ้นงาน คำนวณตามสูตรดังนี้

$$E_a = m_c \times 1000 \times k_B$$

m_c = ความชันกราฟ Arrhenius plots

E_a = Activation energy

k_B = Boltzmann constant ($8.617 \times 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$)

4.5.1 ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ และ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$

จากตารางที่ 4.2 จะพบว่าสารประกอบ LaCrO_3 มีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำมาก แต่เมื่อนำ Sr มาเติมลงในตำแหน่ง La สามารถทำให้เพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุได้ แสดงว่าการเติม Sr ทำให้โครงสร้างของ LaCrO_3 มีความไม่สมบูรณ์ของผลึก จากอะตอมหรือไอออนในโครงสร้างถูกแทนที่ด้วยอะตอมหรือไอออนชนิดอื่น จึงช่วยทำให้เพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ LaCrO_3 สูงขึ้นตามปริมาณ Sr ที่เพิ่มขึ้นด้วย

4.5.2 ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ เมื่อ $\text{M}=\text{Fe Mn}$ ($y=0.1-0.2$) และ Ni ($y=0.1-0.6$)

จากการศึกษาค่าการนำไฟฟ้าสารประกอบ พบว่าเมื่อเติม Ni จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นมากกว่า Fe และ Mn จึงทำการศึกษาเพิ่มเติมโดยการเพิ่มปริมาณ Ni มากขึ้นเป็น 0.3-0.6 ปรากฏว่าค่าการนำไฟฟ้าจะเพิ่มมากขึ้นเรื่อย ๆ แต่ที่อุณหภูมิ 800°C ค่าการนำไฟฟ้าจะลดลงเมื่อ $\text{Ni}=0.6$ ซึ่ง สารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่ 800°C มากที่สุด จากผลการศึกษาวัฏภาคด้วย XRD และ โครงสร้างจุลภาคด้วย SEM ที่ผ่านมาสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ จะมีความเหมาะสมที่จะใช้เป็นตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงที่สุด เพราะหลังการสังเคราะห์ได้เฟสของชิ้นงานสารประกอบตามที่ต้องการ มีความหนาแน่นที่ดีที่สุด และมีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีที่สุดด้วย

4.5.3 ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ เมื่อ $\text{M}=\text{Fe Mn}$ ($y=0.1-0.2$) และ Ni ($y=0.1-0.6$)

เมื่อเติม Sr ปริมาณ 0.2 พร้อมกับ Fe หรือ Mn ปริมาณ 0.1-0.2 หรือ Ni ปริมาณ 0.1-0.6 ลงไปที่ตำแหน่ง Cr ที่เป็นสารประกอบ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ช่วยให้วัสดุในชุดนี้มีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น เมื่อเติม Fe หรือ Mn หรือ Ni โดยค่าการนำไฟฟ้าแสดงตามตารางที่ 4.2 พบว่าสารประกอบที่เติมด้วย Ni จะมีค่าการนำไฟฟ้าดีกว่าการเติมด้วย Fe หรือ Mn โดยการเติม Ni ในปริมาณ 0.1-0.5 ที่เพิ่มขึ้นค่าการนำไฟฟ้าก็จะเพิ่มตาม

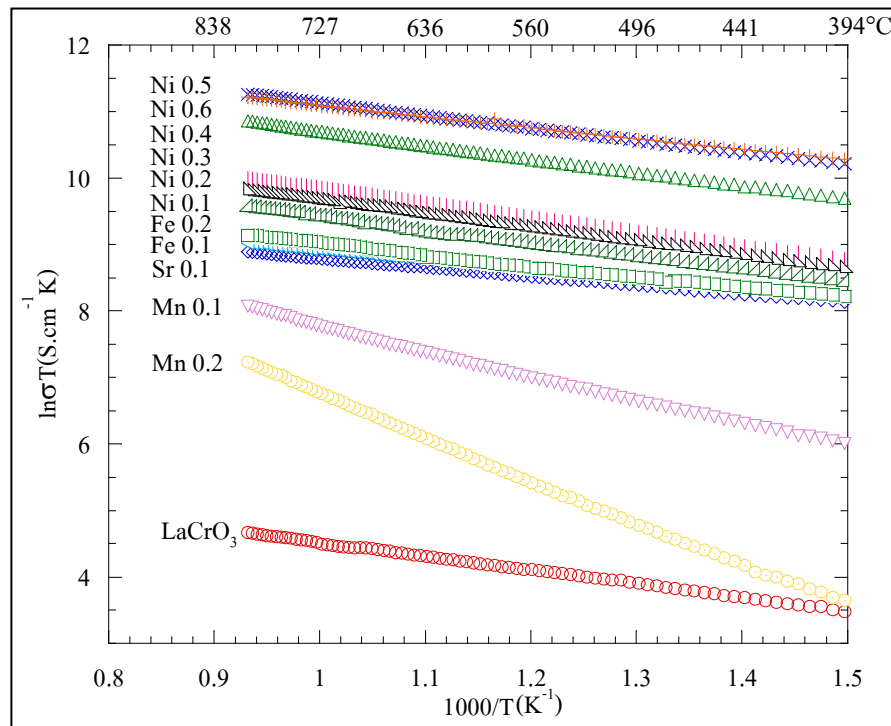
จากค่าการนำไฟฟ้าที่ได้เมื่อมีการเติม Fe หรือ Mn หรือ Ni ในตำแหน่ง Cr ด้วยนั้น ช่วยทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นได้อีก จะเห็นได้ว่าเมื่อเราเติม Sr ลงใน La และการเติม Fe และ Ni พร้อมกันนั้นสามารถช่วยปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าของ LaCrO_3 ให้ดีขึ้น ส่วนการเติม Mn นั้นสามารถเพิ่มการนำไฟฟ้าได้น้อยมาก

Ong, K.P., Wu, P., Liu, L. and Jiang, S.P. (2007) ได้รายงานค่าการนำไฟฟ้าของ LaCrO_3 ที่อุณหภูมิ 600°C และ 800°C เป็น 0.26 และ 0.34 S/cm และ $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ ที่อุณหภูมิ 600°C และ 800°C เป็น 24.64 และ 26.03 S/cm ตามลำดับ แต่เนื่องจากใช้วิธี Solid-state ในการสังเคราะห์และจากการใช้อุณหภูมิในการเผาที่ 1500°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่า จึงทำให้ได้ชิ้นงานมีความหนาแน่นที่มากกว่าค่าการนำไฟฟ้าที่ได้จึงสูงกว่าตามไปด้วย โดยแนวโน้มค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็นในทิศทางเดียวกัน การเติม Ni ทุกสารประกอบส่วนใหญ่ จะมีค่าพลังงานกระตุ้นที่ใกล้เคียงกันที่ ประมาณ 0.17 eV แต่ค่าการนำไฟฟ้าเมื่อเปรียบเทียบกับในสารประกอบที่เติมด้วย Ni เหมือนกันนั้นค่าการนำไฟฟ้าจะเพิ่มตามปริมาณของ Ni ที่เพิ่มด้วย ทั้งนี้อาจเป็นเพราะความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเปรียบเทียบกับ Fe และ Mn สังเกตได้ว่าเมื่อค่าพลังงานกระตุ้นสูง จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าต่ำ แต่ในกรณีของ Fe นั้นค่าพลังงานกระตุ้นจะอยู่ในช่วงใกล้เคียงกันที่ 0.14 eV ที่ต่ำกว่า Ni หรือมากกว่าเล็กน้อย จะพบว่าค่าการนำไฟฟ้าของ Ni จะสูงกว่า Fe มากยกเว้น $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ และ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ ที่มีค่ามากกว่าคือ 0.27 และ 0.47 eV ตามลำดับ ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า ค่าพลังงานกระตุ้นจะขึ้นอยู่กักับชนิดของสารที่เติมมากกว่าแต่ไม่ขึ้นอยู่กักับปริมาณที่เติม ของสารประกอบส่วนใหญ่ ยกเว้น Mn

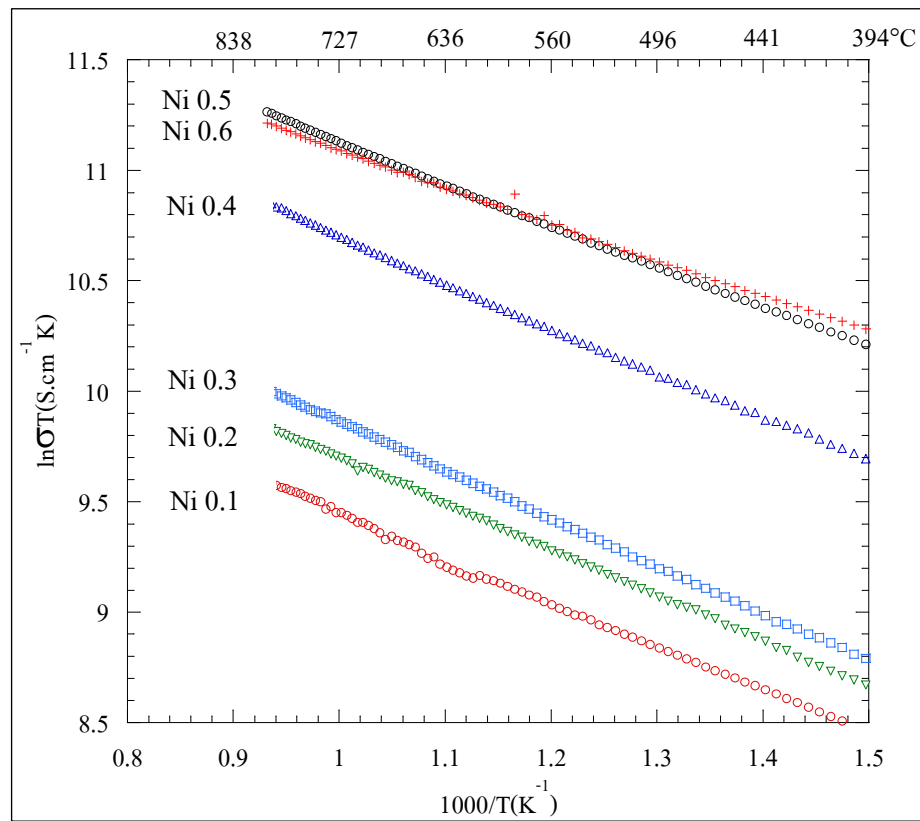
จากผลการศึกษาที่ผ่านมาทำให้ทราบได้ว่าค่าการนำไฟฟ้าที่ดีนั้นขึ้นอยู่กักับโลหะแทรนซิชันที่เติมเข้าไปมากกว่าความหนาแน่น ซึ่งสามารถเปรียบเทียบได้อย่างชัดเจนระหว่างการเติม Mn กักับ Ni ในปริมาณการเติมที่เท่ากัน Mn มีความหนาแน่นมากกว่า Ni แต่มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่า Ni

ตารางที่ 4.2 ค่าการนำไฟฟ้า และค่า Activation energy (E_a) ของชิ้นงาน
หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

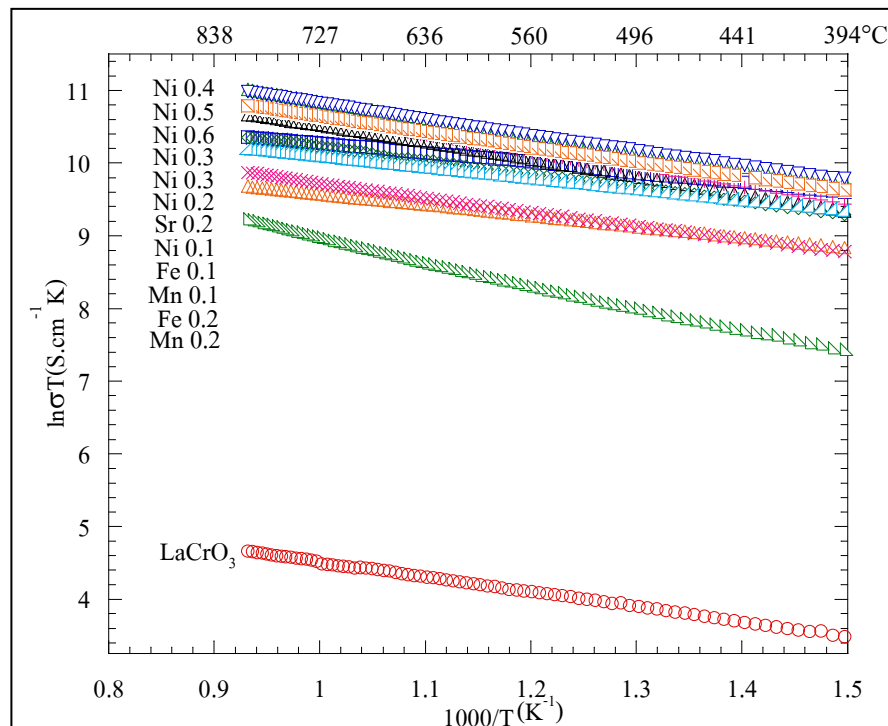
| ชื่อตัวอย่าง | ค่าการนำไฟฟ้า | | |
|--|---------------|--------------|------------|
| | 600°C(S/cm) | 800°C(S/cm) | E_a (eV) |
| LaCrO ₃ | 0.08 | 0.10 | 0.21 |
| La _{0.9} Sr _{0.1} CrO ₃ | 6.17 | 6.73 | 0.12 |
| La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.9} Fe _{0.1} O ₃ | 7.04 | 7.69 | 0.14 |
| La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.8} Fe _{0.2} O ₃ | 7.16 | 8.66 | 0.14 |
| La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.9} Mn _{0.1} O ₃ | 1.53 | 2.99 | 0.27 |
| La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.8} Mn _{0.2} O ₃ | 0.37 | 1.28 | 0.47 |
| La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.9} Ni _{0.1} O ₃ | 10.72 | 13.63 | 0.17 |
| La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.8} Ni _{0.2} O ₃ | 13.78 | 17.54 | 0.18 |
| La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.7} Ni _{0.3} O ₃ | 16.00 | 20.68 | 0.18 |
| La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.6} Ni _{0.4} O ₃ | 37.23 | 48.40 | 0.16 |
| La_{0.9}Sr_{0.1}Cr_{0.5}Ni_{0.5}O₃ | 58.74 | 72.76 | 0.15 |
| La_{0.9}Sr_{0.1}Cr_{0.4}Ni_{0.6}O₃ | 58.80 | 69.20 | 0.13 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} CrO ₃ | 27.55 | 29.37 | 0.13 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.9} Fe _{0.1} O ₃ | 22.40 | 25.12 | 0.14 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.8} Fe _{0.2} O ₃ | 13.32 | 14.94 | 0.13 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.9} Mn _{0.1} O ₃ | 14.18 | 18.09 | 0.16 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.8} Mn _{0.2} O ₃ | 5.53 | 9.54 | 0.24 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.9} Ni _{0.1} O ₃ | 23.90 | 29.17 | 0.17 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.8} Ni _{0.2} O ₃ | 30.32 | 40.08 | 0.17 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.7} Ni _{0.3} O ₃ | 34.16 | 43.83 | 0.17 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.6} Ni _{0.4} O ₃ | 41.81 | 56.36 | 0.18 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.5} Ni _{0.5} O ₃ | 41.56 | 54.98 | 0.17 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.4} Ni _{0.6} O ₃ | 35.20 | 44.94 | 0.17 |



รูปที่ 4.22 แสดงกราฟ Arrhenius plots ของชิ้นงาน $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$
 (M=Fe Mn (y=0-0.2) Ni (y=0-0.6))



รูปที่ 4.23 แสดงกราฟ Arrhenius plots ของชิ้นงาน $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($y=0.1-0.6$)



รูปที่ 4.24 แสดงกราฟ Arrhenius plots ของชิ้นงาน $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$
(M=Fe Mn (y=0-0.2) Ni (y=0-0.6))

4.6 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของชิ้นงานหลังการเผาผนึก

เพื่อให้ทราบถึงพฤติกรรมการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุที่นำมาใช้เป็นตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง ที่เป็นส่วนประกอบหนึ่งในเซลล์เชื้อเพลิงที่ต้องใช้งานร่วมกันและต้องมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนที่ใกล้เคียงกันเพื่อป้องกันการแตกของเซลล์ระหว่างการทำงาน จากผลการศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานในงานวิจัยนี้ที่ผ่านมา ชิ้นงาน $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$ มีค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิปานกลาง 600°C สูงสุด จึงต้องมีการศึกษา ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (TEC) ของชิ้นงานในช่วงอุณหภูมิ $200\text{-}800^\circ\text{C}$ โดยเปรียบเทียบระหว่างชิ้นงานสารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3 , $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ และ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1\text{-}0.6$ ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของชิ้นงานมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นมากกว่าชิ้นงานสารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3 เมื่อเติมด้วย Sr ปริมาณ 0.1 และการเติมด้วย Sr ปริมาณ 0.1 พร้อมกับ Ni ปริมาณ 0.1-0.6 ซึ่งค่า TEC นั้นจะขึ้นอยู่กับการเติม Ni เข้าไปในกรณีของ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ นั้นมีค่า TEC มากกว่า $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ สันนิษฐานว่าอาจเกิดจากขนาดเกรนและรูพรุนของ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ จะมีขนาดใหญ่กว่า $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ โดยการศึกษา

เปรียบเทียบจากภาพโครงสร้างจุลภาคของทั้งสองชิ้นงานที่ได้ ซึ่งชิ้นงานสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$ จะมีค่า TEC สูงสุดในช่วงอุณหภูมิ 200-800°C ดังแสดงในตารางที่ 4.3

จากงานวิจัยที่ผ่านมามีการสังเคราะห์ตัวเชื่อมต่อมุ่งเน้นให้ TEC ใกล้เคียงกับอิเล็กโทรไลต์ที่ทำจากสารประกอบ 8YSZ จากการรายงานของ Zhong, Z. (2006) พบว่าค่า TEC ของ 8YSZ และ LaCrO_3 จะมีค่า 10.5×10^{-6} และ $8.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

ตารางที่ 4.3 สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (TEC) ของชิ้นงานหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

| ชื่อตัวอย่าง | ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัว เนื่องจากความร้อนที่ 200-800°C ($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) |
|--|---|
| LaCrO_3 | 8.81 |
| LaCrO_3^* | 8.8 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ | 9.82 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3^{**}$ | 9.2 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3^{***}$ | 9.5 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ | 9.11 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ | 10.48 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ | 10.52 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ | 11.98 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ | 12.51 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$ | 12.86 |

หมายเหตุ * สังเคราะห์ด้วยวิธี Combustion (Zhong, Z. (2006))

** สังเคราะห์ด้วยวิธี Spontaneous combustion (Zhang, L.L. (2004))

*** สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state (Ding, X., Liu, Y., Gao, L. and Guo, L. (2006))

จากผลการศึกษาในตารางที่ 4.3 พบว่าเมื่อเราเติม Sr และ Ni มากขึ้นยิ่งจะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของชิ้นงานเพิ่มมากขึ้นด้วย ซึ่ง (Ding, X., Liu, Y., Gao, L. and Guo, L., 2006) ได้รายงานไว้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ Sr มากขึ้นจะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของชิ้นงานเพิ่มมากขึ้นด้วย และการเติม Sr นั้นจะมีพฤติกรรมการขยายตัวใกล้เคียงกับ ส่วนประกอบอื่นของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้งานที่อุณหภูมิปานกลางที่ต้องใช้งานที่อุณหภูมิประมาณ 500-700°C ที่จะสามารถยืดอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงได้

4.7 การศึกษาปริมาณที่แน่นอนของสารประกอบ

จากผงอนุภาคหลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยเลือกมาเฉพาะสารประกอบที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูง สารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3 และตัวใกล้เคียงกันนำมาศึกษาด้วยวิธี Inductively Coupled Plasma แล้วได้ผลการศึกษาดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงสัดส่วนปริมาณที่แน่นอนของสารประกอบ

| สารประกอบ | La(mol%) | Sr(mol%) | Cr(mol%) | Ni(mol%) | สารประกอบที่ได้ |
|--|----------|----------|----------|----------|--|
| LaCrO_3 | 21.77 | - | 18.22 | - | $\text{La}_{1.09}\text{Cr}_{0.91}\text{O}_3$ |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ | 18.22 | 1.78 | 11.11 | 8.89 | $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{Cr}_{0.55}\text{Ni}_{0.44}\text{O}_3$ |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ | 17.14 | 2.04 | 8.57 | 12.24 | $\text{La}_{0.86}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.43}\text{Ni}_{0.61}\text{O}_3$ |
| $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ | 15.95 | 3.45 | 10.77 | 9.91 | $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.17}\text{Cr}_{0.54}\text{Ni}_{0.49}\text{O}_3$ |

จากตารางที่ 4.4 พบว่าสารประกอบที่สังเคราะห์ได้นั้นมีความใกล้เคียงและมีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกันกับการคำนวณสารประกอบตั้งต้นเพื่อเตรียมชิ้นงานของสารประกอบตามที่ต้องการได้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาการสังเคราะห์และปรับปรุงตัวเชื่อมต่อสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง เพื่อให้วัสดุมีค่าการนำไฟฟ้าดีขึ้น จากสารประกอบพื้นฐานแลนทานัมโครไมท์ (LaCrO_3) ที่มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำ เนื่องจากงานวิจัยที่ผ่านมาได้ศึกษาตัวเชื่อมต่อสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง ที่ใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และเผาผนึกค่อนข้างสูง งานวิจัยนี้จึงต้องการลดอุณหภูมิเผาแคลไซน์ไม่เกิน 1100°C และเผาผนึกไม่เกิน 1400°C โดยการเติม Sr ลงในตำแหน่ง La และโลหะแทรนซิชัน ลงในตำแหน่ง Cr เพื่อให้วัสดุมีค่าการนำไฟฟ้าดีขึ้นและยังมีความหนาแน่นดีขึ้นโดยใช้อุณหภูมิต่ำกว่าที่ผ่านมาได้อีกด้วย สรุปผลงานวิจัยดังนี้

5.1.1 สถานะในการสังเคราะห์

1. การสังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel สามารถใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ไม่เกิน 1100°C และการเผาผนึกไม่เกิน 1400°C ได้
2. การเติม Sr ลงที่ตำแหน่ง La ปริมาณ 0.1 และ 0.2 และโลหะแทรนซิชัน (Fe หรือ Mn ปริมาณ 0.1-0.2 หรือ Ni ปริมาณ 0.1-0.6) ลงในตำแหน่ง Cr ของสารประกอบ LaCrO_3 สารประกอบทุกตัวหลังเผาแคลไซน์จะเป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกทั้งหมด แต่จะมีสารประกอบบางตัวหลังการเผาผนึกมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากแบบคิวบิกไปเป็นเฮกซะโกนอล แต่ในการเติมของ Ni ปริมาณ 0.6 นั้น พบว่ามีเฟสอื่นเจือปนอยู่ด้วยหลังการเผาผนึก แสดงว่าการเติม Ni เข้าไปนั้น จำกัดการเติมไม่เกิน 0.5 จึงจะได้เป็นเฟสเดียว
3. การเติม Sr และ Mn ลงไป หลังเผาผนึก พบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากคิวบิกไปเป็นเฮกซะโกนอลชัดเจนที่สุด แสดงว่า Sr และ Mn มีผลทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกลดลงและอุณหภูมิการเผาผนึกต่ำลงได้
4. การเติม Sr และ Fe ไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก ทั้งหลังเผาแคลไซน์และเผาผนึก
5. การเติม Sr และ Ni ทั้งหลังเผาแคลไซน์และเผาผนึก ไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก แต่เมื่อเติม Ni เข้าไปถึง 0.6 นั้นจะทำให้มีเฟสของ Sr_2CrO_4 และ $(\text{La}_{1.4}\text{Cr}_{0.6})\text{NiO}_4$

หรือ $(\text{La}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{NiO}_4$ เกิดขึ้นด้วย แสดงว่าการเติม Ni ต้องเติมลงไม่เกิน 0.5 เพราะจะทำให้เกิดเฟสอื่นเจือปน

5.1.2 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานสารประกอบ

โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานสารประกอบ LaCrO_3 หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง มีลักษณะเป็นรูพรุนค่อนข้างมาก เมื่อเติม Sr และ Fe หรือ Mn หรือ Ni ลงสารประกอบ LaCrO_3 นั้นสามารถปรับปรุงความหนาแน่นของสารประกอบ LaCrO_3 ได้ ซึ่งสารประกอบที่เหมาะสมสำหรับการทำเป็นตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงที่มีปริมาณและขนาดรูพรุนน้อยที่สุดคือ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$

5.1.3 ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานสารประกอบ

ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานทั้งหมดในงานวิจัยนี้จะอยู่ในช่วงอุณหภูมิ $600-800^\circ\text{C}$ ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าที่ได้ไม่ได้ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของชิ้นงานเพียงอย่างเดียว แต่จะขึ้นอยู่กับชนิดของสารเติมลงไป จากงานวิจัยนี้ การเติม Sr เพียงธาตุเดียว หรือการเติม Sr และ Fe หรือ Mn หรือ Ni แทนที่ ในสารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3 จะช่วยปรับปรุงให้ชิ้นงานที่สังเคราะห์ได้มีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น โดยชิ้นงานที่เหมาะสมในการใช้งานในช่วงอุณหภูมิปานกลาง $600-800^\circ\text{C}$ คือ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ ที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด

5.1.4 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุ

ชิ้นงาน LaCrO_3 , $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ และ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ เมื่อ $y=0.1-0.6$ มีค่า TEC ในช่วงอุณหภูมิ $200-800^\circ\text{C}$ ประมาณ $8.81-12.86 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ซึ่งค่า TEC นั้นจะขึ้นอยู่กับปริมาณการเติม Sr และ Ni เข้าไปปรับปรุงสารประกอบพื้นฐาน LaCrO_3 ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานที่มีรูพรุนน้อยลงขนาดเกรนใหญ่ขึ้นจึงทำให้ค่า TEC สูงด้วย

5.1.5 การตรวจสอบปริมาณที่แน่นอนของสารประกอบ

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณที่แน่นอนของสารประกอบที่สังเคราะห์ได้จะมีปริมาณที่ใกล้เคียงกับปริมาณที่คำนวณได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้สามารถปรับปรุงและศึกษาขั้นต่อไปได้ โดยศึกษาเกี่ยวกับสถานะในการสังเคราะห์และการนำวัสดุไปใช้งาน

1. ศึกษาควบคุมบรรยากาศอื่นที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ ที่จะส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุแตกต่างกัน
2. ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุเมื่อนำไปประกอบร่วมกับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์
3. ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุอื่น ๆ เมื่อมีการเติมโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท และโลหะทรานซิชัน ชนิดอื่น ๆ
4. ศึกษาสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุให้เหมาะสมกับวัสดุส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์ ที่มีการพัฒนาในปัจจุบัน

รายการอ้างอิง

- สุทิน คูหาเรืองรอง. (2544). เอกสารประกอบการสอนวิชา 426408 Electronic Ceramic. สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- Bilger, S., Blaß, G., and Förthmann, R. (1997). Sol-Gel Synthesis of Lanthanum Chromite Powder. **Journal of the European Ceramic Society**. 17: 1027-1031.
- Chakraborty, A., Basu, R.N., and Maiti, H.S. (2000). Low temperature sintering of La(Ca)CrO₃ prepared by an autoignition process. **Materials Letters**. 45: 162-166.
- Ding, X., Liu, Y., Gao, L. and Guo, L. (2006). Effects of cation substitution on thermal expansion and electrical properties of lanthanum chromites. **Journal of Alloys and Compounds**. 425: 318-322.
- Ding, X., Liu, Y., Gao, L. and Guo, L. (2007). Synthesis and characterization of doped LaCrO₃ perovskite prepared by EDTA-citrate complexing method. **Journal of Alloys and Compounds**. 458: 346-350.
- Ghosh, S., Sharma, A.D., Basu, R.N., and Maiti, H.S. (2007). Influence of B site Substituent on Lanthanum Calcium Chromite Nanocrystalline Material for a Solid Oxide Fuel Cell. **Journal of the American Ceramic Society**. 90: 3741-3747.
- Lee, G.-Y., Song, R.-H., Kim, J.-H., Peck, D.-H., Lim, T.-H., Shul, Y.-G. and Shin, D.-R. (2006). Properties of Cu, Ni and V doped-LaCrO₃ interconnect materials prepared by Pechini, ultrasonic spray pyrolysis and glycine nitrate processes for SOFC. **Journal of Electroceramic**. 17: 723-727.
- Liu, M., Zhao, L., Dong, D., Wang, S., Diwu, J., Liu, X. and Meng, G. (2008). High sintering ability and electrical conductivity of Zn doped La(Ca)CrO₃ based interconnect ceramics for SOFCs. **Journal of Power Sources**. 177: 451-456.
- Materials Research Center, Indian Institute of Science. (2009). **Perovskite - Crystal Structure** [On-line]. Available: http://mrc.iisc.ernet.in/Research_Areas/01_Perovskite.htm
- Minh, N.Q. (1993). Ceramic fuel cell. **Journal of the American Ceramic Society**. 76(3): 563-588.

- Nair, S.R., Purohit, R.D., Tyagi, A.K., Sinha, P.K., and Sharma, B.P. (2008). Low-Temperature Sintering of La(Ca)CrO₃ Powder Prepared through the Combustion Process. **Journal of the American Ceramic Society**. 91: 88-91.
- O'Hayre, R.P., Cha, S.W., Colella, W., and Prinz, F.B. (2006). **Fuel Cell Fundamentals**. USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Ong, K.P., Wu, P., Liu, L. and Jiang, S.P. (2007). Optimization of electrical conductivity of LaCrO₃ through doping: A combined study of molecular modeling and experiment. **Applied Physics Letters**. 90: 044109-1-044109-3.
- Rivas-Vázquez, L.P., Rendón-Angeles, J.C., Rodríguez-Galicia, J.L., Zhu, K., and Yanagisawa, K. (2004). Hydrothermal synthesis and sintering of lanthanum chromite powders doped with calcium. **Solid State Ionics**. 172: 389-392.
- Sakai, N., Yokokawa, H., Horita, T., and Yamaji, K. (2004). Lanthanum Chromite-Based Interconnects as Key Materials for SOFC Stack Development. **Applied Ceramic Technology**. 1: 23-30.
- Singhal, S.C. and Kendall, K. (2003). **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications**. Oxford, UK, New York: Elsevier.
- Srilomsak, S., Schilling, D.P. and Anderson, H.U. (1989). Thermal Expansion Studies on Cathode and Interconnect oxides. Proceedings of the 1st International Conference on Solid Oxide Fuel Cells. 129-140.
- Stambouli, A.B., and Traversa, E. (2002). Fuel cell an alternative to standard sources of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 6: 297-306.
- Wang, S., Lin, B., Xie, K., Dong, Y., Liu, X. and Meng, G. (2009). Low temperature sintering ability and electrical conductivity of SOFC interconnect material La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.97}O₃. **Journal of Alloys and Compounds**. 468: 499-504.
- Wang, S., Liu, M., Dong, Y., Xie, K., Liu, X. and Meng, G. (2008). Influence of Cr deficiency on sintering character and properties of SOFC interconnect material La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{1-x}O_{3-δ}. **Materials Research Bulletin**. 43: 2607-2616.

Zhang, L.L. (2004). Doped LaCrO_3 as interconnect in SOFC. Center for Industrial sensors and Measurements Department Materials Science & engineering Group Inorganic Materials Science Literature review. 1-16.

Zhong, Z., (2006). Stoichiometric lanthanum chromite based ceramic interconnects with low sintering temperature. **Solid State Ionics**. 177: 757-764.

ภาคผนวก ก

JCPDS

| Pattern : 01-074-1961 | | Radiation = 1.540600 | | Quality : Calculated | | |
|---|--|-----------------------------------|----------|----------------------|----------|----------|
| LaCrO ₃ | | 2th | i | h | k | l |
| | | 22.854 | 165 | 1 | 0 | 0 |
| | | 32.543 | 999 | 1 | 1 | 0 |
| | | 40.139 | 193 | 1 | 1 | 1 |
| Lanthanum Chromium Oxide | | 46.687 | 289 | 2 | 0 | 0 |
| Perovskite group | | 52.593 | 63 | 2 | 1 | 0 |
| <i>Also called:</i> Lanthanum chromium(III) oxide - HT | | 58.064 | 285 | 2 | 1 | 1 |
| | | 68.163 | 130 | 2 | 2 | 0 |
| | | 72.935 | 28 | 2 | 2 | 1 |
| | | 77.588 | 96 | 3 | 1 | 0 |
| | | 82.157 | 39 | 3 | 1 | 1 |
| | | 86.678 | 35 | 2 | 2 | 2 |
| Lattice : Cubic | | Mol. weight = 238.90 | | | | |
| S.G. : Pm-3m (221) | | Volume [CD] = 58.77 | | | | |
| a = 3.88800 | | Dx = 6.750 | | | | |
| Z = 1 | | l/cor = 11.89 | | | | |
| <p>ICSD collection code: 041061 Test from ICSD: No R value given. Test from ICSD: At least one TF missing. Cancel: Data collection flag: Ambient.</p> | | | | | | |
| <p>Devi, P.S., Rao, M.S., J. Solid State Chem., volume 98, page 237 (1992) Calculated from ICSD using POWD-12++</p> | | | | | | |
| Radiation : CuKα1 | | Filter : Not specified | | | | |
| Lambda : 1.54060 | | d-sp : Calculated spacings | | | | |
| SS/FOM : F11=1000(0.0000,11) | | | | | | |

| Pattern : 01-089-0448 | | Radiation = 1.540600 | | | | | Quality : Calculated | | | | |
|---|--|-----------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------------------|----------|----------|----------|----------|
| La(CrO ₄) | | 2th | i | h | k | l | 2th | i | h | k | l |
| Lanthanum Chromium Oxide <i>Also called:</i> Lanthanum chromate(V) | | 16.283 | 105 | -1 | 0 | 1 | 68.160 | 63 | -1 | 3 | 4 |
| | | 17.890 | 81 | 1 | 1 | 0 | 68.387 | 82 | 3 | 3 | 2 |
| | | 18.384 | 149 | 0 | 1 | 1 | 68.595 | 55 | 1 | 5 | 1 |
| | | 20.408 | 189 | -1 | 1 | 1 | *68.595 | 55 | 1 | 0 | 2 |
| | | 21.240 | 61 | 1 | 0 | 1 | 68.719 | 17 | -2 | 4 | 3 |
| | | 24.582 | 249 | 1 | 1 | 1 | *68.719 | 17 | -5 | 1 | 2 |
| | | *24.582 | 249 | 0 | 2 | 0 | 69.009 | 7 | -4 | 0 | 4 |
| | | 26.177 | 618 | 2 | 0 | 0 | 69.228 | 5 | -2 | 3 | 3 |
| | | 27.565 | 46 | 0 | 0 | 2 | 69.468 | 2 | -2 | 3 | 4 |
| | | 27.905 | 999 | 1 | 2 | 0 | 69.984 | 26 | 4 | 1 | 2 |
| | | 28.238 | 29 | 0 | 2 | 1 | *69.984 | 26 | 0 | 3 | 4 |
| | | 28.992 | 164 | -2 | 1 | 0 | 70.393 | 62 | 5 | 1 | 0 |
| | | *28.982 | 164 | -2 | 1 | 1 | *70.393 | 62 | -4 | 1 | 4 |
| | | 30.002 | 246 | -1 | 1 | 2 | 70.602 | 66 | 2 | 0 | 4 |
| | | 30.251 | 621 | 0 | 1 | 2 | *70.602 | 66 | 2 | 5 | 0 |
| | | 32.907 | 189 | -2 | 0 | 2 | 71.335 | 49 | 0 | 5 | 2 |
| | | 35.225 | 193 | -2 | 1 | 2 | *71.335 | 49 | -5 | 0 | 3 |
| | | 35.868 | 99 | 1 | 1 | 2 | 71.809 | 16 | -1 | 1 | 5 |
| | | 36.216 | 59 | 2 | 2 | 0 | *71.809 | 16 | -5 | 2 | 1 |
| | | *36.216 | 59 | -2 | 2 | 1 | 71.872 | 8 | -2 | 1 | 4 |
| | | 37.058 | 38 | -1 | 2 | 2 | 72.277 | 4 | -2 | 1 | 5 |
| | | 38.503 | 29 | -3 | 0 | 1 | 72.435 | 5 | 4 | 3 | 1 |
| | | 39.607 | 15 | 1 | 3 | 0 | 72.662 | 3 | 3 | 2 | 3 |
| | | 39.853 | 121 | 0 | 3 | 1 | *72.662 | 3 | -4 | 3 | 3 |
| | | 40.475 | 144 | -1 | 0 | 3 | 72.909 | 39 | -5 | 2 | 2 |
| | | 40.544 | 165 | -3 | 1 | 1 | 73.171 | 21 | -5 | 1 | 3 |
| | | 41.357 | 89 | 2 | 2 | 1 | 73.850 | 54 | -3 | 3 | 4 |
| | | 41.503 | 57 | -2 | 2 | 2 | 74.079 | 37 | 2 | 5 | 1 |
| | | 41.706 | 21 | 3 | 1 | 0 | *74.079 | 37 | 4 | 2 | 2 |
| | | 42.436 | 6 | -1 | 1 | 3 | 74.152 | 37 | -2 | 5 | 2 |
| | | 43.269 | 14 | -2 | 0 | 2 | 74.436 | 21 | 5 | 2 | 0 |
| | | *43.269 | 14 | 1 | 3 | 1 | *74.436 | 21 | -4 | 2 | 4 |
| | | 43.785 | 3 | 0 | 1 | 3 | 74.869 | 15 | 5 | 0 | 1 |
| | | 44.233 | 22 | -3 | 1 | 2 | *74.869 | 15 | 1 | 3 | 4 |
| | | 45.120 | 289 | 2 | 1 | 2 | 75.259 | 2 | -4 | 4 | 1 |
| | | 45.644 | 31 | 3 | 0 | 1 | 75.774 | 5 | -3 | 1 | 5 |
| | | 46.136 | 69 | -2 | 3 | 1 | 76.025 | 9 | 2 | 2 | 4 |
| | | *46.136 | 69 | -3 | 2 | 1 | 76.209 | 6 | 5 | 1 | 1 |
| | | 46.785 | 266 | -1 | 3 | 2 | *76.209 | 6 | -2 | 2 | 5 |
| | | 46.956 | 149 | 0 | 3 | 2 | 76.868 | 9 | 4 | 4 | 0 |
| | | 47.266 | 132 | 3 | 2 | 0 | 77.000 | 11 | -4 | 4 | 2 |
| | | 47.372 | 98 | 1 | 0 | 3 | 77.200 | 6 | -5 | 2 | 3 |
| | | *47.372 | 98 | 3 | 1 | 1 | 77.520 | 15 | -3 | 5 | 1 |
| | | 47.929 | 6 | -1 | 2 | 3 | 77.678 | 18 | -1 | 4 | 4 |
| | | 49.159 | 50 | 1 | 1 | 3 | 77.894 | 10 | 3 | 2 | 2 |
| | | *49.159 | 50 | 0 | 2 | 3 | 78.301 | 2 | 3 | 5 | 0 |
| | | 49.569 | 163 | -3 | 2 | 2 | 78.694 | 7 | 2 | 4 | 3 |
| | | 50.283 | 29 | -3 | 0 | 3 | *78.694 | 7 | 1 | 0 | 5 |
| | | 50.397 | 79 | 0 | 4 | 0 | 78.923 | 10 | -2 | 4 | 4 |
| | | *50.397 | 79 | 2 | 3 | 1 | 79.380 | 29 | 0 | 6 | 0 |
| | | 50.591 | 59 | -2 | 3 | 2 | *79.380 | 29 | 0 | 4 | 4 |
| | | *50.591 | 59 | -2 | 2 | 3 | 79.595 | 17 | -5 | 3 | 2 |
| | | 51.016 | 200 | 1 | 3 | 2 | 80.054 | 14 | 1 | 1 | 5 |
| | | 52.279 | 96 | 1 | 4 | 0 | *80.054 | 14 | -3 | 5 | 2 |
| | | 52.477 | 53 | 0 | 4 | 1 | 80.189 | 5 | 5 | 2 | 1 |
| | | 53.220 | 5 | -1 | 4 | 1 | 80.687 | 40 | 2 | 5 | 2 |
| | | 53.535 | 10 | -4 | 1 | 1 | *80.687 | 40 | -5 | 1 | 4 |
| | | 53.862 | 33 | 4 | 0 | 0 | 80.872 | 25 | -2 | 5 | 3 |
| | | 54.021 | 86 | -4 | 0 | 2 | *80.872 | 25 | 1 | 6 | 0 |
| | | *54.021 | 86 | 1 | 2 | 3 | 81.082 | 40 | 5 | 3 | 0 |
| | | 54.645 | 3 | -3 | 3 | 1 | *81.082 | 40 | -4 | 3 | 4 |
| | | 55.282 | 11 | 1 | 4 | 1 | 81.710 | 9 | 4 | 1 | 3 |
| | | 55.454 | 57 | 4 | 1 | 0 | *81.710 | 9 | -1 | 6 | 1 |
| | | 55.577 | 72 | 3 | 3 | 0 | 81.768 | 9 | 4 | 4 | 1 |
| | | *55.577 | 72 | -4 | 1 | 2 | 82.027 | 9 | -4 | 4 | 3 |
| | | 56.313 | 28 | -2 | 0 | 4 | 82.195 | 4 | -4 | 1 | 5 |
| | | 56.407 | 24 | -1 | 1 | 4 | 82.377 | 7 | 3 | 5 | 1 |
| | | 56.661 | 31 | 3 | 1 | 2 | *82.514 | 21 | -1 | 3 | 5 |
| | | *56.661 | 31 | -3 | 2 | 3 | 82.514 | 21 | -6 | 0 | 2 |
| | | 56.910 | 45 | 0 | 0 | 4 | 82.784 | 12 | 3 | 1 | 4 |
| | | 57.271 | 3 | 0 | 3 | 3 | 82.926 | 11 | -2 | 3 | 5 |
| | | 57.640 | 77 | -3 | 3 | 2 | 83.134 | 7 | -3 | 4 | 4 |
| | | 57.859 | 71 | -2 | 1 | 4 | 83.318 | 4 | 1 | 6 | 1 |
| | | 58.256 | 13 | -4 | 2 | 1 | 83.640 | 4 | 1 | 5 | 3 |
| | | *58.256 | 13 | -1 | 4 | 2 | *83.640 | 4 | -6 | 1 | 1 |
| | | 58.446 | 26 | 0 | 4 | 2 | 83.822 | 3 | -6 | 1 | 2 |
| | | *58.446 | 26 | 0 | 1 | 4 | 84.138 | 18 | 1 | 4 | 4 |
| | | 58.563 | 12 | -2 | 3 | 3 | 85.030 | 9 | 0 | 3 | 5 |
| | | 60.208 | 14 | -4 | 2 | 2 | 85.312 | 33 | 2 | 6 | 0 |
| | | 60.317 | 8 | 3 | 3 | 1 | *85.312 | 33 | -2 | 6 | 1 |
| | | 60.967 | 42 | -1 | 2 | 4 | 85.596 | 21 | 6 | 0 | 0 |
| | | 61.208 | 25 | 4 | 1 | 1 | *85.596 | 21 | 4 | 2 | 3 |
| | | *61.208 | 25 | 3 | 2 | 2 | 85.816 | 6 | -1 | 6 | 2 |
| | | 61.399 | 14 | 2 | 4 | 1 | *85.816 | 6 | -3 | 5 | 3 |
| | | *61.399 | 14 | -4 | 1 | 3 | 85.941 | 6 | 0 | 6 | 2 |
| | | 61.509 | 18 | -2 | 4 | 2 | 86.110 | 6 | -4 | 2 | 5 |
| | | 61.751 | 9 | 1 | 3 | 3 | 86.303 | 3 | -3 | 3 | 5 |
| | | 61.934 | 3 | 1 | 4 | 2 | 86.696 | 21 | 3 | 2 | 4 |
| | | 62.089 | 20 | 2 | 2 | 3 | *86.696 | 21 | 5 | 3 | 1 |
| | | 62.353 | 12 | -2 | 2 | 4 | | | | | |
| | | 62.650 | 17 | -3 | 1 | 4 | | | | | |
| | | 62.914 | 8 | 0 | 2 | 4 | | | | | |
| | | 63.767 | 1 | 1 | 1 | 4 | | | | | |
| | | 64.210 | 1 | -3 | 3 | 3 | | | | | |
| | | 65.163 | 2 | -3 | 4 | 1 | | | | | |
| | | 65.475 | 16 | 4 | 2 | 1 | | | | | |
| | | 65.603 | 28 | -4 | 3 | 1 | | | | | |
| | | 65.757 | 27 | -4 | 2 | 3 | | | | | |
| | | 66.003 | 31 | 1 | 5 | 0 | | | | | |
| | | *66.003 | 31 | 3 | 4 | 0 | | | | | |
| | | 66.538 | 11 | -1 | 4 | 3 | | | | | |
| | | 66.832 | 12 | -1 | 5 | 1 | | | | | |
| | | 66.955 | 15 | -3 | 2 | 4 | | | | | |
| | | 67.130 | 15 | 3 | 0 | 3 | | | | | |
| | | 67.306 | 6 | 4 | 3 | 0 | | | | | |
| | | 67.538 | 10 | 0 | 4 | 3 | | | | | |
| | | 67.875 | 41 | -5 | 1 | 1 | | | | | |
| | | *67.875 | 41 | -3 | 4 | 2 | | | | | |
| | | 68.030 | 67 | 1 | 2 | 4 | | | | | |
| Radiation : CuKα1 | | Filter : Not specified | | | | | | | | | |
| Lambda : 1.54060 | | d-sp : Calculated spacings | | | | | | | | | |
| SS/FOM : F30=185(0.0041,40) | | | | | | | | | | | |

| Pattern : 01-070-2696 | | Radiation = 1.540600 | Quality : Calculated | | | | |
|---|--|--|---|---|--|---|---|
| (La _{0.85} Sr _{0.15})(CrO ₃) | | | | | | | |
| Lanthanum Strontium Chromium Oxide | | | | | | | |
| Lattice : Rhombohedral S.G. : R-3c (167) a = 5.50440 c = 13.30105 Z = 6 | | Mol. weight = 231.21 Volume [CD] = 349.01 Dx = 6.600 //cor = 6.01 | 2th 22.935 32.507 32.812 38.468 40.158 40.666 46.860 51.118 52.584 52.997 57.996 58.190 58.770 62.177 68.080 68.789 71.676 *71.676 72.196 72.543 72.887 73.232 73.919 77.657 78.163 81.177 82.092 82.424 83.089 86.727 88.047 89.941 | i 300 999 977 16 239 78 542 5 63 62 186 398 168 1 126 122 3 3 1 2 1 12 25 30 12 113 112 2 16 33 15 51 16 1 | h 0 1 1 1 2 0 0 2 1 1 2 1 3 2 2 1 1 2 0 1 1 2 3 0 1 1 3 1 2 3 0 1 1 2 3 0 2 0 4 2 2 0 4 0 0 3 | k 1 1 0 1 0 0 2 1 2 1 0 1 2 2 1 1 3 0 1 1 3 0 1 2 3 0 1 3 1 0 1 2 3 0 2 0 2 0 2 0 2 | l 2 0 4 3 2 6 1 1 2 6 0 8 1 0 3 6 10 4 8 5 2 6 10 4 12 1 |
| ICSD collection code: 051193 Test from ICSD: REF Journal of Solid State Chemistry. Test from ICSD: CLAS -3m (Hermann-Mauguin) - D3d (Schoenflies). Test from ICSD: PRS hR10. Test from ICSD: ANX ABX3. Test from ICSD: WYCK e b a. Temperature factor: ITF Cancel: Data collection flag: Ambient. | | | | | | | |
| Tezuka, K., Hinatsu, Y., Nakamura, A., Inami, T., Shimojo, Y., Morii, Y., J. Solid State Chem., volume 141, page 404 (1998) Calculated from ICSD using POWD-12++ | | | | | | | |
| Radiation : CuKa1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F30=345(0.0028,31) | | Filter : Not specified d-sp : Calculated spacings | | | | | |

| Pattern : 00-033-1324 | | Radiation = 1.540600 | | Quality : High | | |
|--|--|--|-----|----------------|---|---|
| Sr ₂ CrO ₄ | | 2th | i | h | k | l |
| Strontium Chromium Oxide | | 17.639 | 3 | 1 | 0 | 1 |
| | | 17.700 | 2 | 2 | 0 | 0 |
| | | 24.279 | 4 | 0 | 3 | 1 |
| | | *24.279 | 4 | 2 | 1 | 1 |
| | | 25.818 | 3 | 1 | 3 | 1 |
| | | 26.644 | 18 | 1 | 4 | 0 |
| | | *26.644 | 18 | 2 | 2 | 1 |
| | | 29.465 | 20 | 0 | 4 | 1 |
| | | 29.545 | 16 | 3 | 2 | 0 |
| | | 30.797 | 90 | 1 | 4 | 1 |
| | | 30.895 | 100 | 2 | 4 | 0 |
| | | *30.895 | 100 | 3 | 0 | 1 |
| | | 31.385 | 8 | 0 | 1 | 2 |
| | | 32.680 | 2 | 1 | 1 | 2 |
| | | 33.408 | 1 | 3 | 2 | 1 |
| | | 34.577 | 5 | 2 | 4 | 1 |
| | | 35.165 | 2 | 0 | 5 | 1 |
| | | 35.715 | 3 | 2 | 0 | 2 |
| | | 36.313 | 4 | 2 | 1 | 2 |
| | | *36.313 | 4 | 1 | 5 | 1 |
| | | 36.963 | 20 | 3 | 4 | 0 |
| | | 37.393 | 2 | 1 | 3 | 2 |
| | | 37.967 | 5 | 2 | 2 | 2 |
| | | *37.967 | 5 | 0 | 6 | 0 |
| | | 38.101 | 6 | 4 | 2 | 0 |
| | | 39.081 | 7 | 1 | 6 | 0 |
| | | 39.619 | 1 | 2 | 5 | 1 |
| | | 39.728 | 1 | 4 | 1 | 1 |
| | | 40.097 | 1 | 0 | 4 | 2 |
| | | 40.171 | 1 | 3 | 4 | 1 |
| | | 40.625 | 6 | 2 | 3 | 2 |
| | | 41.128 | 5 | 1 | 4 | 2 |
| | | *41.128 | 5 | 0 | 6 | 1 |
| | | 41.246 | 8 | 4 | 2 | 1 |
| | | 41.685 | 3 | 3 | 1 | 2 |
| | | 42.215 | 3 | 2 | 6 | 0 |
| | | 43.211 | 6 | 3 | 2 | 2 |
| | | 44.142 | 18 | 2 | 4 | 2 |
| | | 45.595 | 3 | 3 | 3 | 2 |
| | | 47.176 | 9 | 5 | 2 | 0 |
| | | 48.050 | 4 | 5 | 0 | 1 |
| | | 48.404 | 3 | 4 | 1 | 2 |
| | | 48.818 | 9 | 3 | 4 | 2 |
| | | 49.671 | 1 | 0 | 6 | 2 |
| | | 50.554 | 2 | 1 | 6 | 2 |
| | | 50.929 | 3 | 0 | 3 | 3 |
| | | *50.929 | 3 | 2 | 1 | 3 |
| | | 51.462 | 1 | 0 | 8 | 0 |
| | | 51.781 | 3 | 1 | 3 | 3 |
| | | 52.230 | 4 | 2 | 2 | 3 |
| | | 52.429 | 5 | 5 | 4 | 0 |
| | | 52.749 | 3 | 3 | 5 | 2 |
| | | 53.142 | 1 | 2 | 6 | 2 |
| | | 53.901 | 3 | 0 | 4 | 3 |
| | | 54.330 | 1 | 2 | 3 | 3 |
| | | 54.780 | 12 | 3 | 0 | 3 |
| | | 54.880 | 14 | 4 | 4 | 2 |
| | | 55.180 | 6 | 3 | 1 | 3 |
| | | *55.180 | 6 | 0 | 7 | 2 |
| | | 55.711 | 7 | 4 | 6 | 1 |
| | | 56.148 | 2 | 5 | 1 | 2 |
| | | 57.219 | 7 | 2 | 4 | 3 |
| | | 57.331 | 4 | 5 | 2 | 2 |
| | | 58.402 | 2 | 1 | 5 | 3 |
| | | *58.402 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| | | 58.938 | 5 | 3 | 8 | 0 |
| | | 59.029 | 2 | 6 | 2 | 1 |
| Lattice : Orthorhombic S.G. : P21nb (33) a = 10.00700 b = 14.19400 c = 5.80900 a/b = 0.70502 Z = 8 c/b = 0.40926 | | Mol. weight = 291.23 Volume [CD] = 825.11 Dx = 4.689 | | | | |
| Color: Black Sample preparation: Made by heating Cr ₂ O ₃ with Sr Cr O ₄ and Sr (O H) ₂ under N ₂ at about 1000 C for about 1/2 hour. Structure: Structure reference: Wilhelmi, K., <i>Ark. Kemi.</i> , 26 157 (1967); 19-1206. Structure: Sr ₂ Cr O ₄ transforms to K ₂ Ni F ₄ -type structure at 65 kbar, 1000 C [Kafalas, J., Longo, J. <i>Solid State Chem.</i> , 4 55 (1972)]. Additional pattern: To replace 00-019-1206. Data collection flag: Ambient. | | | | | | |
| Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 16, page 71 (1979) CAS Number: 12206-20-1 | | | | | | |
| Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F30= 40(0.0143,53) | | Filter : Monochromator crystal d-sp : Diffractometer Internal standard : Si | | | | |

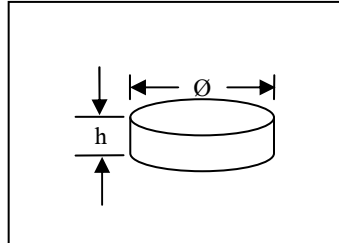
| Pattern : 01-089-8310 | | Radiation = 1.540600 | | Quality : Calculated | | |
|---|--|--|----------|----------------------|----------|----------|
| (La _{1.6} Sr _{0.4})NiO ₄ | | 2θ | i | h | k | l |
| Lanthanum Strontium Nickel Oxide | | 13.902 | 55 | 0 | 0 | 2 |
| | | 24.313 | 278 | 1 | 0 | 1 |
| | | 28.013 | 148 | 0 | 0 | 4 |
| | | 31.490 | 999 | 1 | 0 | 3 |
| | | 33.148 | 717 | 1 | 1 | 0 |
| | | 36.101 | 16 | 1 | 1 | 2 |
| | | 42.645 | 235 | 0 | 0 | 6 |
| | | *42.645 | 235 | 1 | 0 | 5 |
| | | 43.937 | 304 | 1 | 1 | 4 |
| | | 47.582 | 314 | 2 | 0 | 0 |
| | | 49.816 | 3 | 2 | 0 | 2 |
| | | 54.138 | 53 | 2 | 1 | 1 |
| | | 54.995 | 82 | 1 | 1 | 6 |
| | | 55.956 | 93 | 1 | 0 | 7 |
| | | 56.126 | 114 | 2 | 0 | 4 |
| | | 57.903 | 43 | 0 | 0 | 8 |
| | | 58.179 | 266 | 2 | 1 | 3 |
| | | 65.789 | 110 | 2 | 0 | 6 |
| | | *65.789 | 110 | 2 | 1 | 5 |
| | | 68.369 | 52 | 1 | 1 | 8 |
| | | 69.570 | 71 | 2 | 2 | 0 |
| | | 71.004 | 1 | 1 | 0 | 9 |
| | | 71.351 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| | | 74.470 | 3 | 0 | 0 | 10 |
| | | 74.908 | 9 | 3 | 0 | 1 |
| | | 76.446 | 61 | 2 | 1 | 7 |
| | | 76.591 | 35 | 2 | 2 | 4 |
| | | 78.118 | 50 | 2 | 0 | 8 |
| | | 78.358 | 68 | 3 | 0 | 3 |
| | | 79.262 | 64 | 3 | 1 | 0 |
| | | 80.965 | 1 | 3 | 1 | 2 |
| | | 83.972 | 15 | 1 | 1 | 10 |
| | | 85.099 | 33 | 2 | 2 | 6 |
| | | *85.099 | 33 | 3 | 0 | 5 |
| | | 86.034 | 52 | 3 | 1 | 4 |
| | | 88.132 | 49 | 1 | 0 | 11 |
| | | 89.998 | 1 | 2 | 1 | 9 |
| Lattice : Body-centered tetragonal S.G. : I4/mmm (139) a = 3.81900 c = 12.73045 Z = 2 | | Mol. weight = 379.99 Volume [CD] = 185.67 Dx = 6.797 I/Cor = 6.58 | | | | |
| ICSD collection code : 088633 Temperature of data collection : REM TEM 25 C. Cancel : Data collection flag: Ambient. | | | | | | |
| Millburn, J.E., Green, M.A., Neumann, D.A., Rosseinsky, M.J., J. Solid State Chem., volume 145, page 401 (1999) Calculated from ICSD using POWD-12++ | | | | | | |
| Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54060 SS/FOI : F30=246(0.0038,32) | | Filter : Not specified d-sp : Calculated spacings | | | | |

| Pattern : 01-089-8312 | | Radiation = 1.540600 | | Quality : Calculated | | |
|--|--|----------------------|----------|----------------------|----------|----------|
| (La _{1.4} Sr _{0.6})NiO ₄ | | <i>2th</i> | <i>i</i> | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> |
| Lanthanum Strontium Nickel Oxide | | 13.920 | 58 | 0 | 0 | 2 |
| | | 24.383 | 247 | 1 | 0 | 1 |
| | | 28.051 | 142 | 0 | 0 | 4 |
| | | 31.563 | 999 | 1 | 0 | 3 |
| | | 33.250 | 717 | 1 | 1 | 0 |
| | | 36.204 | 16 | 1 | 1 | 2 |
| | | 42.635 | 131 | 0 | 0 | 6 |
| | | 42.727 | 238 | 1 | 0 | 5 |
| | | 44.043 | 297 | 1 | 1 | 4 |
| | | 47.734 | 314 | 2 | 0 | 0 |
| | | 49.969 | 4 | 2 | 0 | 2 |
| | | 54.311 | 48 | 2 | 1 | 1 |
| | | 55.112 | 91 | 1 | 1 | 6 |
| | | 56.056 | 87 | 1 | 0 | 7 |
| | | 56.282 | 78 | 2 | 0 | 4 |
| | | 57.987 | 41 | 0 | 0 | 8 |
| | | 58.356 | 264 | 2 | 1 | 3 |
| | | 65.904 | 96 | 2 | 0 | 6 |
| | | 65.973 | 94 | 2 | 1 | 5 |
| | | 68.506 | 49 | 1 | 1 | 8 |
| | | 69.809 | 71 | 2 | 2 | 0 |
| | | 71.129 | 1 | 1 | 0 | 9 |
| | | 71.592 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| | | 74.586 | 3 | 0 | 0 | 10 |
| | | 75.170 | 8 | 3 | 0 | 1 |
| | | 76.646 | 57 | 2 | 1 | 7 |
| | | 76.839 | 48 | 2 | 2 | 4 |
| | | 78.306 | 47 | 2 | 0 | 8 |
| | | 78.626 | 49 | 3 | 0 | 3 |
| | | 79.546 | 64 | 3 | 1 | 0 |
| | | 81.253 | 1 | 3 | 1 | 2 |
| | | 84.141 | 17 | 1 | 1 | 10 |
| | | 85.363 | 32 | 2 | 2 | 6 |
| | | 85.363 | 32 | 3 | 0 | 5 |
| | | 86.332 | 51 | 3 | 1 | 4 |
| | | 88.295 | 48 | 1 | 0 | 11 |
| <p><i>Lattice</i> : Body-centered tetragonal <i>Mol. weight</i> = 369.74</p> <p><i>S.G.</i> : I4/mmm (139) <i>Volume [CD]</i> = 184.32</p> <p><i>a</i> = 3.80760 <i>Dx</i> = 6.662</p> <p><i>c</i> = 12.71352 <i>I/ cor</i> = 6.42</p> <p><i>Z</i> = 2</p> | | | | | | |
| <p><i>ICSD collection code</i>: 088635</p> <p><i>Temperature of data collection</i>: REM TEM 25 C.</p> <p><i>Cancel</i>:</p> <p><i>Data collection flag</i>: Ambient.</p> | | | | | | |
| <p>Millburn, J.E., Green, M.A., Neumann, D.A., Rosseinsky, M.J., J. Solid State Chem., volume 145, page 401 (1999)</p> <p>Calculated from ICSD using POWD-12++</p> | | | | | | |
| <p><i>Radiation</i> : CuKα1 <i>Filter</i> : Not specified</p> <p><i>Lambda</i> : 1.54060 <i>d-sp</i> : Calculated spacings</p> <p><i>SS/FOM</i> : F30=1000(0.0000,30)</p> | | | | | | |

ภาคผนวก ข

วิธีคำนวณค่าความหนาแน่น

ข.1 วิธีคำนวณค่าความหนาแน่น



รูปที่ ข.1 ลักษณะของชิ้นงานแบบเม็ดกลมที่นำมาหาค่าความหนาแน่น

สามารถหาปริมาตร (V) ได้จากสมการที่ ข.1

$$V = \pi (\text{Ø}/2)^2 \times h \quad (\text{ข.1})$$

โดย h = ความหนา
Ø = เส้นผ่าศูนย์กลาง

สามารถหาความหนาแน่น (D) ได้จากสมการที่ ข.2

$$D = M/V \quad (\text{ข.2})$$

โดย M = น้ำหนักชิ้นงาน
D = ความหนาแน่น

ภาคผนวก ค

วิธีคำนวณปริมาณที่แน่นอนของสารประกอบ

วิธีคำนวณปริมาณที่แน่นอนของสารประกอบ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$

| | |
|---------|--|
| สัดส่วน | La : Sr : Cr : Ni : O |
| | 0.9 : 0.1 : 0.6 : 0.4 : 3 |
| | $\frac{0.9 \times 100}{5} : \frac{0.1 \times 100}{5} : \frac{0.6 \times 100}{5} : \frac{0.4 \times 100}{5} : \frac{3 \times 100}{5}$ |
| | 18 : 2 : 12 : 8 : 60 |

ปริมาณสารที่ได้จาก ICP 5722 mg/l : 462 mg/l : 1291 mg/l : 1207 mg/l

$$5.722 \text{ g/l} : 0.462 \text{ g/l} : 1.291 \text{ g/l} : 1.207 \text{ g/l}$$

| | |
|-----------------|---|
| เปลี่ยนเป็น mol | $\frac{5.722}{138.91} : \frac{0.462}{87.62} : \frac{1.291}{51.996} : \frac{1.207}{58.71}$ |
| | 0.041 : 0.004 : 0.025 : 0.02 |

| | |
|--------------------|---------------------------------------|
| คิดทั้งหมดเป็น 40% | $0.041 + 0.004 + 0.025 + 0.02 = 0.09$ |
|--------------------|---------------------------------------|

| | |
|------------|-----------------------------|
| ถ้าคิด 60% | $0.09 \times 60/40 = 0.135$ |
|------------|-----------------------------|

| | |
|-----------------|------------------------|
| คิดทั้งหมด 100% | $0.09 + 0.135 = 0.225$ |
|-----------------|------------------------|

| | |
|------------------|---|
| ถ้า La 0.041 mol | $= 0.041 \times 100 / 0.225 = 18.2 \times 5 / 100 = 0.91$ |
|------------------|---|

| | |
|--------------|--|
| Sr 0.004 mol | $= 0.004 \times 100 / 0.225 = 1.78 \times 5 / 100 = 0.089$ |
|--------------|--|

| | |
|--------------|--|
| Cr 0.025 mol | $= 0.025 \times 100 / 0.225 = 11.11 \times 5 / 100 = 0.5555$ |
|--------------|--|

| | |
|-------------|---|
| Ni 0.02 mol | $= 0.02 \times 100 / 0.225 = 8.88 \times 5 / 100 = 0.444$ |
|-------------|---|

สัดส่วนสารประกอบที่ได้คือ $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.089}\text{Cr}_{0.55}\text{Ni}_{0.44}\text{O}_3$

ภาคผนวก ง

ผลงานทางวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างศึกษา

1. บทความที่ได้รับการตีพิมพ์

Anuchit Ruangvittayanon and Sutin Kuharuangrong. (2009). **Synthesis and Physical Properties of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ (M=Ni, Fe, Mn) As Interconnects for Solid Oxide Fuel Cell** The 18th Thailand Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference. (Proceeding)

Anuchit Ruangvittayanon and Sutin Kuharuangrong. (2009). **Physical Properties of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (M=0-0.6) Synthesized Via Citrate Gel Combustion.** Suranaree Journal of Science and Technology. Vol.16(4): 319-323.

Anuchit Ruangvittayanon and Sutin Kuharuangrong. (2010). **Effects of Sr and Ni-dopants on the structure and conductivity of Lanthanum chromite.** Advanced Materials Research. Vols. 93-94: 558-561.

2. การนำเสนอผลงาน

Anuchit Ruangvittayanon and Sutin Kuharuangrong. **Synthesis and Physical Properties of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ (M=Ni, Fe, Mn) As Interconnects for Solid Oxide Fuel Cell.** The 18th Thailand Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference. October 20-21, 2008. Pattaya, Thailand [นำเสนอด้วยวาจา]

Anuchit Ruangvittayanon and Sutin Kuharuangrong. **Physical Properties of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (M=0-0.6) Synthesized Via Citrate Gel Combustion.** 2nd SUT Graduate Conference 2009 Suranaree University of Technology. January 21-22, 2009. Nakhon Ratchasima, Thailand [นำเสนอด้วยวาจา]

Anuchit Ruangvittayanon and Sutin Kuharuangrong. **Effects of Sr and Ni-dopants on the structure and conductivity of Lanthanum chromite.** International Conference on Functionalized and Sensing Materials. December 7-9, 2009. Bangkok, Thailand [นำเสนอด้วยวาจา]

The 18th Thailand Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference October 20-21, 2008, Pattaya Thailand

Synthesis and Physical Properties of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ (M= Ni, Fe, Mn) As Interconnects for Solid Oxide Fuel Cell

Anuchit Ruangvittayanon^{1*} and Sutin Kuharungrong¹

1) School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000

Abstract

The effects of 10 and 20 mol% of Ni, Fe or Mn substitutions on the Cr site of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ were synthesized by citrate gel combustion method. The suitable calcination temperature of these compositions was 1100°C for 4 hrs to obtain a single phase of perovskite as similar to LaCrO_3 . The sample bars were formed by cold isostatic press and sintered at 1400°C for 5 hrs in air. The results showed a single phase after sintering at high temperature for the compositions doped with Ni and Fe. In contrast, with Mn substitution, the structure tended to change from orthorhombic to rhombohedral after sintering. The conductivity of doped compositions was higher than that of undoped LaCrO_3 . The maximum conductivity of 17.5 S cm⁻¹ at 800°C in air was obtained from $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and its activation energy was 0.18 eV in the temperature range of 100-800°C.

1. Introduction

Lanthanum chromite-based perovskite oxides have been investigated as interconnect for SOFCs due to the high stability in oxidation and reducing environment and good electrical conductivity. In order to enhance the performance of LaCrO_3 , an increasing of the electrical conductivity of LaCrO_3 associated with operating at low temperature is required. The substitutions on La and Cr sites have been studied on mechanical stability and electrical conductivity. Z. Zhong (1) has studied the compositions of $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.92-x}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$ (x = 0.02, 0.06, 0.09, 0.12) for mechanical stability in reducing atmosphere. It decreases with aluminum doping.

With Ca, Sr and Ba dopants (2), Ba exhibits lower electrical conductivity than Sr and Ca doped into LaCrO_3 . The substitution of 70 mol% Mn into chromium site was reported to improve the density of $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn})\text{O}_3$ up to 95% of theoretical density. With a large amount of Mn on Cr site the electrical conductivity decreased (3).

The values of electrical conductivity at 800°C in air for $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.15}\text{Cr}_{0.96}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$ investigated by Gil-Yong Lee (4) were 34 S/cm, 48 S/cm, and 22 S/cm, respectively. The $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ sample shows highest relative

density and electrical conductivity. The relative density increased with sintering temperature for Cu and Ni dopants.

X. Ding et al. (5) have reported the electrical conductivity for Co-, Ni- and Cu-doped $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$ is 2.127, 3.052 and 0.34 Scm⁻¹, respectively at room temperature. The Co- and Ni-doped samples exhibited relatively higher conductivity values than that of Cu-doped composition. In addition, $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ showed higher conductivities at high temperature as compared to $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ and $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$. The sintering temperature is a critical parameter for electrical conductivity of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$. Its conductivity sintered at 1573 K is higher than that sintered at 1623 K. The activation energy of this composition sintered at 1573 K is 0.104 eV, which is lower than the value from LaCrO_3 (0.19 eV) (6).

2. Experimental procedure

The starting materials were metal nitrate : $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The compositions of LaCrO_3 , $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M = Ni, Fe, Mn; x = 0.1 and 0.2) were prepared by citrate gel combustion method. Stoichiometric amounts of metal nitrate were dissolved in minimal amount of deionized water. After mixing, aqueous solution of citric acid (2 mol of citric acid per 1 mol of total cations) was added to the mixture. The mixed solution was heated on a hot plate until turned into a gel. The gel slowly foamed, swelled and finally burnt to obtain dark residue. After grinding, powder was calcined at 1100°C with a soaking time for 4 hrs and the calcined phase was analyzed by X-ray diffraction (XRD, Bruker D5005). The calcined powders were pressed into pellets with cold isostatic press under a pressure of 200 MPa and sintered in air at 1400°C for 5 h. The microstructure of the sintered specimens was characterized by scanning electron microscope (SEM, Jeol JSM-6400). The electrical conductivity was determined by dc four-probe as a function of temperature. The data were collected from room temperature to 800°C with a heating rate of 4°C/min.

* Corresponding author, E-mail : Anuchit@sut.ac.th

3. Results and discussion

Figure 1 shows the XRD patterns of all calcined compositions. The result shows a single phase of perovskite as similar to LaCrO_3 (JCPDS: 89-8770). This indicates that 20 mol% of these transition metals substitution into Cr can form a solid solution with LaCrO_3 .

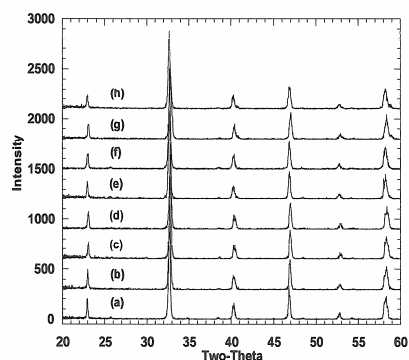


Figure 1

XRD patterns of (a) LaCrO_3 , (b) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$,
(c) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$, (d) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$,
(e) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, (f) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$,
(g) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$, (h) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ after calcination at 1100°C .

Figure 2 shows the XRD patterns of all compositions after sintering at 1400°C . The results show a single phase for the compositions with Ni and Fe. In contrast, with Mn substitution, the structure tends to change from orthorhombic to rhombohedral after sintering at higher temperature than calcination as indicated by the arrows at 2θ 32.8 and 58.8° .

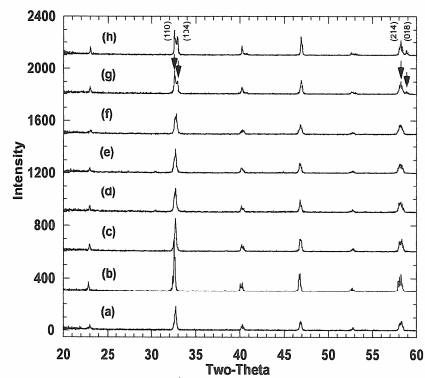
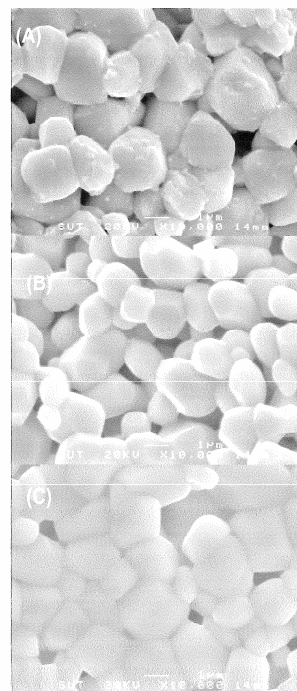


Figure 2

XRD patterns of (a) LaCrO_3 , (b) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$,
(c) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$, (d) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$,
(e) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, (f) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$,
(g) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$, (h) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ after sintering at 1400°C .

Figures 3(A)–(E) represent the SEM micrographs of the sintered compositions after polished and thermally etched. The result shows the microstructure of LaCrO_3 is porous and its average grain size is approximately $2\ \mu\text{m}$ as illustrated in Fig 3(A). As interconnect of SOFC, the high density of this material is required to prevent the gas leakage between the cathode and anode during the operation. Therefore the higher sintering temperature should employ for this composition. With 10 mol% Sr substitution, the grain size tends to reduce (Fig.3(B)). An addition of Fe, Mn or Ni enhances the connection between the grains resulting in an increase of densification as revealed in Figs 4(C)–(E). Although these transition metals improve the density of LaCrO_3 , the porosity is still too high to use as interconnect. The longer soaking time at the sintering temperature of 1400°C should reduce the intergranular pores of this composition.



The 18th Thailand Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference October 20-21, 2008, Pattaya Thailand

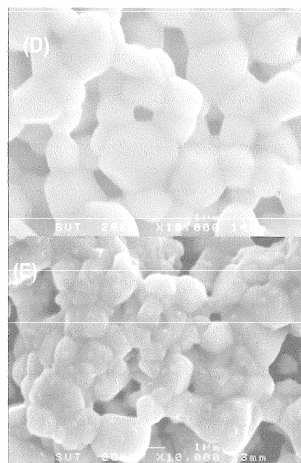
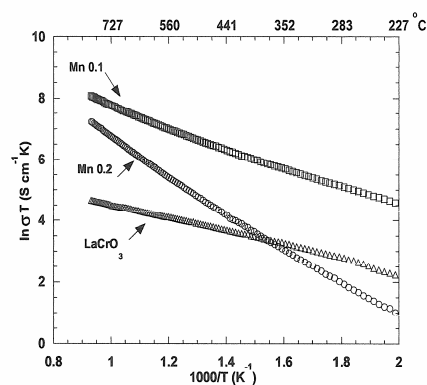


Figure 3

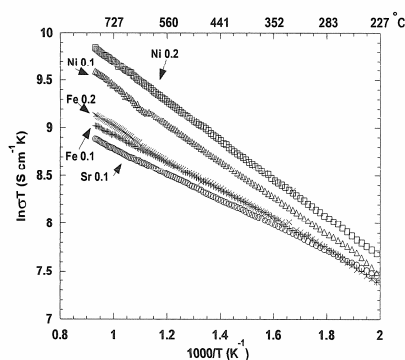
SEM micrographs of the sintered compositions:
 (A) LaCrO_3 , (B) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$, (C) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$,
 (D) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$, (E) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$

Table 1 Electrical conductivity (σ) at 800°C and activation energy (E_A) of sintered compositions.

| Compositions | σ at 800°C (S cm^{-1}) | E_A (eV) 100-800°C |
|--|---|-------------------------|
| LaCrO_3 | 0.10 | 0.21 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ | 6.73 | 0.12 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ | 2.99 | 0.27 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ | 1.28 | 0.47 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ | 7.69 | 0.14 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ | 8.66 | 0.14 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ | 13.63 | 0.17 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ | 17.54 | 0.18 |



(A)



(B)

Figure 4(A) and (B)

Arrhenius plots of the electrical conductivity for compositions of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Ni, Fe, Mn}$; $x = 0-0.2$)

Figures 4(A) and (B) show the linear relationship between $\ln \sigma T$ and $1000/T$. The electrical conductivity of LaCrO_3 is 0.1 S cm^{-1} which is lower than Ong et al.'s report, 0.34 S cm^{-1} (2). Doping Sr into La site, the electrical conductivity is much higher than that of LaCrO_3 . With an addition of Ni or Fe into $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$, this composition exhibits higher electrical conductivity. In contrast, doping with Mn into $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$, the electrical conductivity decreases with the amount of Mn. This is possibly due to the structural change as indicated in Fig.2. In this work, the highest electrical conductivity can be obtained from $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ of 17.54 S cm^{-1} at 800°C. The

The 18th Thailand Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference October 20-21, 2008, Pattaya Thailand

conductivity at 800°C and activation energy determined from the slope for all compositions are given in Table 1.

4. Conclusions

The compositions of LaCrO_3 , $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}; x = 0.1 \text{ and } 0.2$) were prepared by citrate gel combustion method. The powders show a single phase perovskite after calcinations at 1100°C. The substitution of Sr increases the conductivity of LaCrO_3 . With the addition of Ni or Fe, the conductivity increases and it increases with the amount of dopant. Ni gives better conductivity than Fe. As compared to Ni and Fe, Mn substitution reduces the conductivity of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$.

Acknowledgment

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

References

- (1) Zhimin Zhong, Stoichiometric lanthanum chromite based ceramic interconnects with low sintering temperature, *J. Solid State Ionics*. 2006; Vol. 177; p 757-764.
- (2) Khuong P.Ong and Ping Wu, Optimization of electrical conductivity of LaCrO_3 through doping: A combined study of molecular modeling and experiment, *J. Appl. Phys. Lett.* 2007; 90; 044109.
- (3) Rasit Koc, H. U. Anderson, Investigation of strontium-doped $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn})\text{O}_3$ for solid oxide fuel cells, *J. Mat. Sci.* 1992; Vol. 27; p 5837-5843.
- (4) G.-Y. Lee, R.-H. Song, J.-H. Kim, D.-H. Peck, T.-H. Lim, D.-R. Shin, Properties of Cu, Ni, and V doped- LaCrO_3 interconnect materials prepared by Pechini, Ultrasonic spray pyrolysis and glycine nitrate Processes for SOFC, *J. Electroceram.* 2006; Vol.17; p 723-727
- (5) X. Ding, Y. Liu, L. Gao, L. Gao, Effects of cation substitution on thermal expansion and electrical properties of lanthanum chromites, *J. Alloys Compounds*. 2006; Vol. 425; p 318-322.
- (6) R. Koc, H.U. Anderson, Electrical Conduction and Seebeck Coefficient of $(\text{La}, \text{Ca})(\text{Cr}, \text{Co})\text{O}_3$, *J. Mater. Sci.* 1992; Vol. 27; p 5477-5482.

PHYSICAL PROPERTIES OF $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.6$) SYNTHESIZED VIA CITRATE GEL COMBUSTION[†]

Anuchit Ruangvittayanon* and Sutin Kuharuangrong

Received: Sept 29, 2009; Revised: Nov 17, 2009; Accepted: Nov 27, 2009

Abstract

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_{3-\delta}$ has been selected as base material for fuel cell interconnect. The effects of Ni substitution on the B site of lanthanum strontium chromite ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$) have been investigated on phase, microstructure and electrical conductivity. All compositions were synthesized by citrate gel combustion method. The suitable calcination temperature of these compositions to obtain a perovskite phase was 1100°C with a soaking period for 4 h. The sample bars were formed by cold isostatic press and sintered at 1,400°C for 5 h in air. The phase, microstructure, thermal expansion coefficient (TEC) and electrical conductivity were determined by XRD, SEM, Dilatometer and dc four-probe as a function of temperature. For the compositions with $x \leq 0.5$, the results show a single phase after sintering and the conductivity of Ni-doped composition increases as Ni content increases. The maximum conductivity of 72.76 S cm⁻¹ at 800°C in air was obtained from $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ and its activation energy in the range of 100-800°C was 0.15 eV. The thermal expansion coefficient in a temperature range of 200 - 800°C for this composition was $12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Keywords: Solid oxide fuel cell, LaCrO_3 , citrate gel, interconnect

Introduction

Lanthanum chromite-based perovskite oxides have been investigated as interconnect for SOFCs due to the high stability in oxidizing and reducing environment and good electrical conductivity. In order to enhance the performance of LaCrO_3 , an increasing electronic conductivity at low temperature of LaCrO_3 is required. The partial substitutions of alkaline earth metal ions into La-site (Mori *et al.*, 1999) and transitional metal ions into Cr-sites have been studied on mechanical stability, thermal expansion and

electrical conductivity (Mori and Sammes, 2002; Ding *et al.*, 2006; Zhong, 2006; Ghosh *et al.*, 2007). An addition of Ba performed the lower electrical conductivity than that of Sr and Ca (Ong and Wu, 2007).

Ghosh *et al.* (2007) synthesized nanocrystalline powders of $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ (M=Al, Co, and Mg). Substitution with Co improved the electrical properties but simultaneously increased the thermal expansion coefficient. In contrast, substitution with Al deteriorated its electrical

[†] This paper was presented at 2nd SUT-Graduate Conference 2009

School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Muang District, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand, Tel. 0-44224471, E-mail: anuchit@sut.ac.th, sutin@sut.ac.th

* Corresponding author

property but enhanced the densification. Zhong (2006) studied the mechanical stability of $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.92-x}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$ in reducing atmosphere. The mechanical stability decreased with an increasing Al content; however, their electrical conductivity increased.

Ding *et al.* (2006) reported the substitution effect of Ca, Mg, and Sr into A site and Ni, Cu, and Co into B site on sinterability, electrical property, and TEC behavior of LaCrO_3 . The Co- and Ni-doped samples exhibited higher conductivity values than Cu-doped composition. $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ showed higher conductivity at high temperature than $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ and $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$. The sintering temperature is a critical parameter for electrical conductivity of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$. The conductivity of samples sintered at 1300°C is higher than that sintered at 1350°C . The activation energy of this composition sintered at 1300°C is 0.104 eV, which is lower than the value of LaCrO_3 (0.18 eV) (Koc and Anderson, 1992). Sr-doped LaCrO_3 perovskites were preferable to Ca-doped LaCrO_3 as interconnects, because the TEC of Sr-doped LaCrO_3 is more compatible with that of 8YSZ electrolyte (Ding *et al.*, 2006; Mori *et al.*, 1999).

In this study, the effects of both Sr and Ni doped into La and Cr site on phase and conductivity are investigated.

Materials and Methods

The starting materials were metal nitrate hydrate: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The compositions of LaCrO_3 , $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.6$) were prepared by citrate gel combustion method. Stoichiometric amounts of metal nitrate were dissolved in minimal amount of deionized water. After mixing, aqueous solution of citric acid (2 mol of citric acid per 1 mol of total cations) was added to the mixture. The mixed solution was heated on a hot plate until it turned into a gel. The gel slowly foamed, swelled and finally burnt to obtain dark residue. After grinding, powder was calcined at 1100°C with a soaking time for 4 h and the calcined phase was analyzed by

X-ray diffraction (XRD, Bruker D5005). The calcined powders were pressed into pellets with cold isostatic press under a pressure of 200 MPa and sintered in air at 1400°C for 5 h. The microstructure of the sintered specimens was characterized by scanning electron microscope (SEM, Jeol JSM-6400). The electrical conductivity was determined by dc four-probe as a function of temperature. The data were collected from room temperature to 800°C with a heating rate of $4^\circ\text{C}/\text{min}$. Thermal expansion coefficient was measured by a dilatometer (NETZSCH DIL 402EP) from $50 - 800^\circ\text{C}$ with a heating rate of $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

Results and Discussion

Figure 1 shows the XRD patterns of all compositions after calcinations at 1100°C . The result shows a single phase of perovskite similar to LaCrO_3 (JCPDS: 89-8770). This indicates that the substitution of 60 atom% Ni into Cr can form a solid solution with $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$. Further addition of Ni affects an appearance of other phases.

Figure 2 shows the XRD patterns of all compositions after sintering at 1400°C . The results show a single phase for the compositions of $x = 0 - 0.5$. In contrast, with $x = 0.6$ the appearance of secondary phases, can be observed from the addition peaks at $2\theta = 30.6, 31.5, 42.8,$ and 43.9° as indicated by the arrows. The possible phases are Sr_2CrO_4 and either $(\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6})\text{NiO}_4$ or $(\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4})\text{NiO}_4$. Therefore, the composition of $x = 0.6$ is beyond the solubility limit of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$.

Figure 3 shows the linear relationship between $\ln \sigma T$ and $1000/T$. The electrical conductivity of LaCrO_3 is 0.1 Scm^{-1} at 800°C which is lower than Ong and Wu's (2007) report, 0.34 Scm^{-1} . Doping Sr into La site, the electrical conductivity is much higher than that of LaCrO_3 . With an addition of Ni into $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$, this composition exhibits higher electrical conductivity. In contrast, doping with $x = 0.6$ into $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$, the electrical conductivity is lower than that of $x = 0.5$. This is possibly due to the presence of secondary phase as appeared

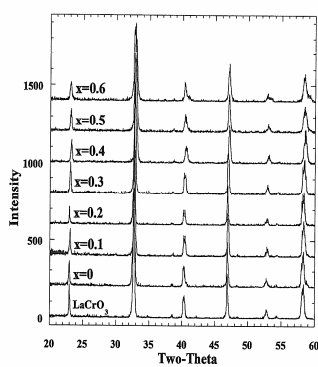


Figure 1. XRD patterns of LaCrO_3 and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.6$) after calcination at 1100°C

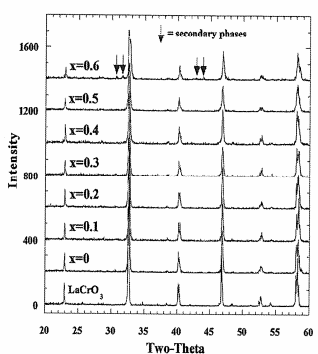


Figure 2. XRD patterns of LaCrO_3 and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.6$) after sintering at 1400°C

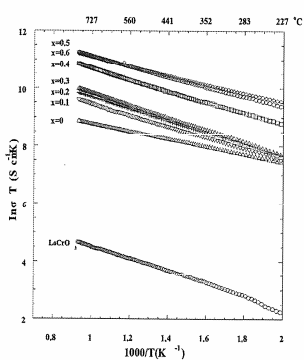


Figure 3. Arrhenius plots of the electrical conductivity for compositions of LaCrO_3 and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.6$)

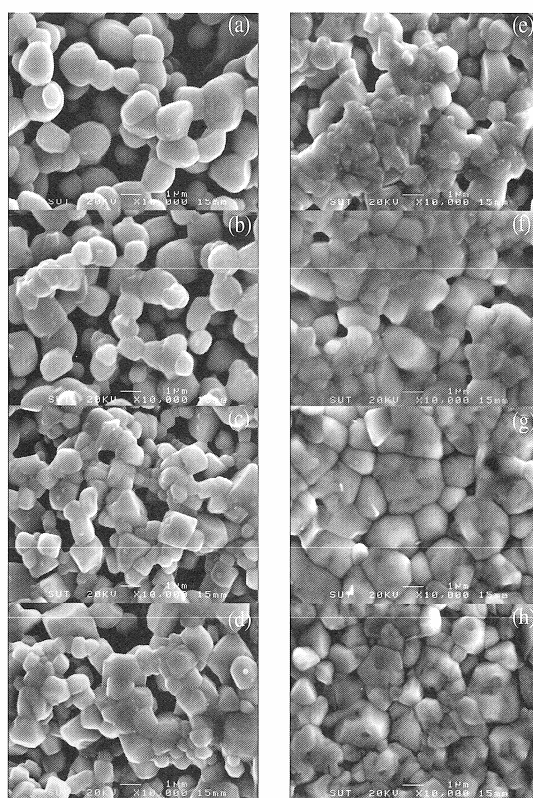


Figure 4. SEM micrographs of the sintered compositions of (a) LaCrO_3 , (b) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$, (c) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$, (d) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$, (e) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, (f) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$, (g) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$, (h) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$

Table 1. Electrical conductivity (σ) at 800°C , thermal expansion coefficient (200 - 800°C) and activation energy (E_A) of sintered compositions

| Compositions | σ at 800°C (S cm^{-1}) | $\text{TEC}_{200-800^\circ\text{C}}$ ($\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$) | E_A (eV) 100 - 800°C |
|--|---|---|---|
| LaCrO_3 | 0.10 | 8.81 | 0.21 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ | 6.73 | 9.82 | 0.12 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ | 13.63 | 9.11 | 0.17 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ | 17.54 | 10.48 | 0.18 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ | 20.68 | 10.52 | 0.18 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ | 48.40 | 11.98 | 0.16 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ | 72.76 | 12.51 | 0.15 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$ | 69.20 | 12.86 | 0.13 |

in the XRD result from Figure 2

In this study, the highest electrical conductivity of 72.76 S.cm^{-1} can be obtained from $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-d}$ at a measuring temperature of 800°C . The conductivity, activation energy determined from the slope and TEC for all compositions are given in Table 1. The activation energy represents the temperature dependence of conductivity and depends on the type of dopant. From the result, Sr reduces the activation energy of LaCrO_3 from 0.21 to 0.12 eV. However, it is independent of the concentration of dopant. The TEC of pure LaCrO_3 of $8.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ is similar to Zhong's work (2006). With Sr and Ni dopants, the TEC of LaCrO_3 increases. In addition, it increases with Ni content.

Figure 4(a-h) represents the SEM micrographs of the sintered compositions after polished and thermally etched. The result shows the microstructure of LaCrO_3 is porous and its average grain size is approximately 2 μm as illustrated in Figure 4(a). As interconnect of SOFC, the high density of this material is required to prevent the gas leakage between the cathode and anode during the operation. Therefore the higher sintering temperature should employ for this composition. With 10 atom% Sr substitution into La site, the grain size tends to reduce (Figure 4(B)). An addition of Ni enhances the connection between the grains resulting in an increase of densification as revealed in Figure 4(C)-(H). This higher density of samples performs the higher conductivity as shown in Figure 3.

Conclusions

The compositions of LaCrO_3 , $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ ($x = 0-0.6$) were prepared by citrate gel combustion method. The powders show a single perovskite phase after calcination at 1100°C . The substitution of Sr increases the conductivity and thermal expansion of LaCrO_3 . The densification of sintered samples increases with Ni content, which results in the higher electrical conductivity and thermal expansion. The maximum electrical conductivity is limited to the Ni content of $x = 0.5$.

Acknowledgement

This research was supported by the National Metal and Materials Technology Center.

References

- Ding, X., Liu, Y., Gao, L., and Gao, L. (2006). Effects of cation substitution on thermal expansion and electrical properties of lanthanum chromites. *J. Alloys Compounds.*, 425:318-322.
- Ghosh, S., Sharma, A.D., Basu, R.N., and Maiti, H.S. (2007). Influence of B site Substituents on Lanthanum Calcium Chromite Nanocrystalline Material for a Solid Oxide Fuel Cell. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90(12):3741-3747.
- Koc, R. and Anderson, U. (1992). Investigation of strontium-doped $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn})\text{O}_3$ for solid oxide fuel cells, *J. Mat. Sci.*, 27(21):5837-5843.
- Lee, G.Y., Song, R.H., Kim, J.-H., Peck, D.-H., Lim, T.H., Shin, D.R. (2006). Properties of Cu, Ni, and V doped- LaCrO_3 interconnect materials prepared by Pechini, Ultrasonic spray pyrolysis and glycine nitrate Processes for SOFC. *J. Electroceram.*, 17:723-727.
- Mori, M., Hiei, Y., and Sammes, N.M. (1999). Sintering behavior and mechanism of Sr-doped lanthanum chromites with A site excess composition in air. *Solid State Ionics*, 123:103-111.
- Mori, M. and Sammes, N.M. (2002). Sintering and Thermal Expansion Characterization of Al-Doped and Co-Doped lanthanum Strontium Chromites Synthesized by Pechini Method. *Solid State Ionics*, 146:301-312.
- Ong, K.P. and Wu, P. (2007). Optimization of electrical conductivity of LaCrO_3 through doping: A combined study of molecular modeling and experiment, *J. Appl. Phys. Lett*, 90:044109-1-044109-3.
- Zhong, Z. (2006). Stoichiometric lanthanum chromite based ceramic interconnects with low sintering temperature, *Solid State Ionics*, 177:757-764.

Advanced Materials Research Vols. 93-94 (2010) pp 558-561
 © (2010) Trans Tech Publications, Switzerland
 doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.93-94.558

Effects of Sr and Ni-dopants on the structure and conductivity of Lanthanum chromite

Anuchit Ruangvittayanon^{1,a*} and Sutin Kuharungrong^{1,b}

¹School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology,

Nakhon Ratchasima, 30000 Thailand

^aemail anuchit@sut.ac.th, ^bemail sutin@sut.ac.th

click for
feedback

Keywords: Lanthanum chromite; Citrate gel; Electrical conductivity; Interconnect

Abstract. Compositions of lanthanum chromite substituted with Sr on the La site and Ni on the Cr site were synthesized by Citrate gel. The suitable calcination temperature of these compositions was 1100°C for 4 hrs to obtain a perovskite phase. The sample bars were formed by cold isostatic press and sintered at 1400°C for 5 hrs in air. The phase, microstructure, electrical conductivity were determined by XRD, dc four-probe as a function of temperature and their chemical compositions were identified by ICP analysis. The result of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ shows the maximum conductivity of 72.76 Scm^{-1} at 800°C in air. With further addition of Sr dopant, the conductivity of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ decreases to a value of 54.98 Scm^{-1} . In addition, the structure tends to change from orthorhombic to rhombohedral.

Introduction

The interconnect is a cell stack component connecting the anode of one cell to the cathode of the next cell. The lanthanum chromite has been used as interconnect material for SOFCs due to the high stability in oxidizing and reducing environment and good electrical conductivity. In order to enhance the performance of LaCrO_3 , an increasing electronic conductivity at low temperature of LaCrO_3 is required. The partial substitutions of alkaline earth metal ions into La-site [1] and transitional metal ions into Cr-sites have been studied on mechanical stability, electrical conductivity and chemical compositions [2-6].

Ding et al. [2] reported the substitution effect on sinterability, and electrical property for Ca, Mg, and Sr into La site and Ni, Cu, and Co into Cr site of LaCrO_3 . $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ showed higher conductivity at high temperature than $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ and $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$. In addition, its conductivity sintered at 1300°C was higher than that sintered at 1350°C. The reported activation energy of this composition sintered at 1300°C and 1350°C was 0.104 and 0.114 eV, which is lower than that of LaCrO_3 (0.19 eV) [8].

Ghosh et al. [3] synthesized nanocrystalline powders of $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ (M=Al, Co, and Mg). Substitution with Co improved the electrical properties but simultaneously increased the thermal expansion coefficient. In contrast, substitution with Al deteriorated its electrical property but enhanced the densification. Zhong [5] reported the mechanical stability of $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.92-x}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$ decreased with an increasing Al content, however their electrical conductivity increased. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ investigated by Gil-Yong Lee [6] showed highest relative density and electrical conductivity as compared to $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.15}\text{Cr}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_3$ and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$. An addition of Ba performed the lower electrical conductivity than that of Sr and Ca [7].

In this study, the effects of both Sr and Ni doped into La and Cr sites on phase, microstructure, electrical conductivity and chemical compositions are investigated.

consult
comment
contact

Experimental procedure

The starting materials were metal nitrate hydrate: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The compositions of LaCrO_3 and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($x = 0.1-0.2$; $y=0-0.6$) were prepared by citrate gel combustion method. Stoichiometric amounts of metal nitrate were dissolved in minimal amount of deionized water. After mixing, aqueous solution of citric acid (2 mol of citric acid per 1 mol of total cations) was added to the mixture. The mixed solution was heated on a hot plate until it turned into a gel. The gel slowly foamed, swelled and finally burnt to obtain dark residue. After grinding, powder was calcined at 1100°C with a soaking time for 4 hrs. The calcined phase and sintered specimens were analyzed by X-ray diffraction (XRD, Bruker D5005). The calcined powders were pressed into pellets with cold isostatic press under a pressure of 200 MPa and sintered in air at 1400°C for 5 h. The electrical conductivity was determined by dc four-probe as a function of temperature. The chemical compositions of calcined powder at 1100°C for 4 hrs were identified by Inductively Coupled Plasma (ICP, Perkin Elmer Optima 3000).

Results and discussion

The XRD patterns of all compositions after calcination at 1100°C show a single phase of perovskite as similar to LaCrO_3 (JCPDS: 89-8770). This indicates that the substitution of 60 atom% Ni into Cr can form a solid solution with $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$. Further addition of Ni results in an appearance of other phases on those compositions.

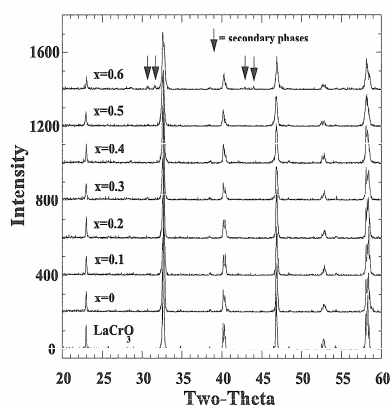


Fig.1. XRD patterns of LaCrO_3 and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.6$) after sintering at 1400°C .

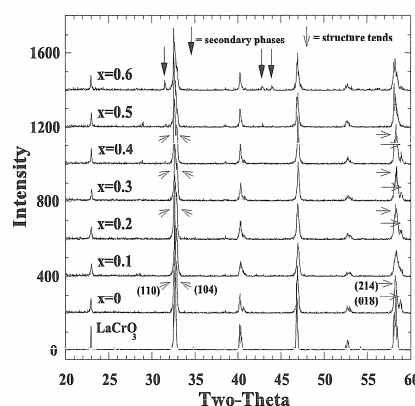


Fig.2. XRD patterns of LaCrO_3 and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.6$) after sintering at 1400°C .

Figs. 1 and 2 show the XRD patterns of all compositions after sintering at 1400°C . The results show a single phase for the compositions of $x=0-0.5$. In contrast, with $x = 0.6$ the appearance of other phase can be observed as indicated by the arrows. Therefore, the composition of $x = 0.6$ is beyond the solubility limit of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$. The structure of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0.2-0.4$) tends to change from the doublet peaks (110, 104 and 214, 018) of orthorhombic to a nearly singlet peak rhombohedral.

Figs. 3 and 4 show the linear relationship between $\ln(\sigma T)$ and $1000/T$. The electrical conductivity of LaCrO_3 is 0.1 Scm^{-1} at 800°C which is lower than the previous report from Ong et

ai [7]. With Sr dopant, its electrical conductivity is much higher than that of LaCrO_3 as shown in Table1. With an addition of Ni, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ exhibits higher electrical conductivity than $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$. Doping Sr and Ni will introduce the hole concentration on the Cr site. The charge compensation from Cr^{3+} to Cr^{4+} enhances the hole hopping conduction in LaCrO_3 . However, with $x = 0.6$ of Ni dopant, the electrical conductivity of these two compositions is lower than that of $x = 0.5$. This is possibly due to the presence of secondary phase as appeared in the XRD result from Figs. 1 and 2.

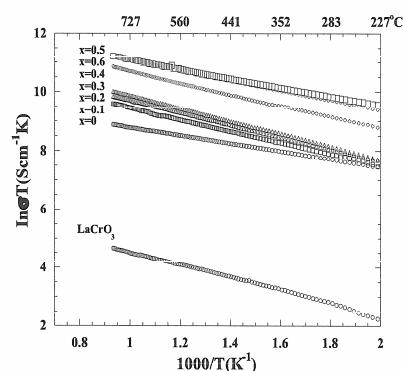


Fig.3. Arrhenius plots of the electrical conductivity for compositions of LaCrO_3 and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.6$)

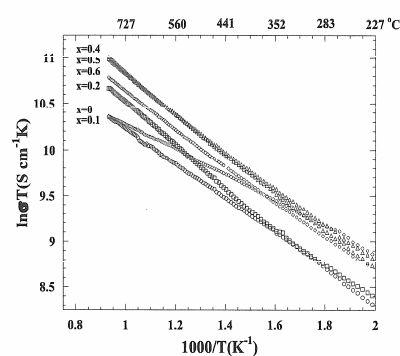


Fig.4. Arrhenius plots of the electrical conductivity for compositions of LaCrO_3 and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.6$)

Table1. Electrical conductivity(σ) at 600°C, 800°C and activation energy(E_A) at 100-800°C of sintered compositions.

| Composition | σ at 600°C (Scm^{-1}) | σ at 800°C (Scm^{-1}) | E_A (eV) 100-800°C |
|--|---|---|----------------------|
| LaCrO_3 | 0.08 | 0.10 | 0.21 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ | 6.17 | 6.73 | 0.12 |
| $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ | 27.55 | 29.37 | 0.13 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ | 10.72 | 13.63 | 0.17 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ | 16.00 | 20.68 | 0.18 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ | 58.74 | 72.76 | 0.15 |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$ | 58.80 | 69.20 | 0.13 |
| $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ | 23.90 | 29.17 | 0.17 |
| $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ | 41.56 | 54.98 | 0.17 |
| $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$ | 35.20 | 44.94 | 0.17 |

Table2 Chemical compositions of LaCrO_3 , $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ powders by ICP-OES

| Composition | Element | | | | |
|--|----------|----------|----------|----------|--|
| | La(mol%) | Sr(mol%) | Cr(mol%) | Ni(mol%) | |
| LaCrO_3 | 21.77 | | 18.22 | | $\text{La}_{1.09}\text{Cr}_{0.91}\text{O}_3$ |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ | 18.22 | 1.78 | 11.11 | 8.89 | $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{Cr}_{0.55}\text{Ni}_{0.44}\text{O}_3$ |
| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ | 17.14 | 2.04 | 8.57 | 12.24 | $\text{La}_{0.86}\text{Sr}_{0.10}\text{Cr}_{0.43}\text{Ni}_{0.61}\text{O}_3$ |
| $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ | 15.95 | 3.45 | 10.77 | 9.91 | $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.17}\text{Cr}_{0.54}\text{Ni}_{0.49}\text{O}_3$ |



In this work, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ performs the highest electrical conductivity of $72.76 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at a measuring temperature of 800°C . The conductivity and activation energy determined from the slope of these plots for all compositions are given in Table 1. This represents the temperature dependence of conductivity. From this result, the activation energy for all doped compositions is lower than that of LaCrO_3 and independent of dopant concentration.

The actual composition of some samples are analyzed by ICP as given in Table 2.

Summary

The compositions of LaCrO_3 and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($x=0.1-0.2$; $y=0-0.6$) were prepared by citrate gel combustion method. The powders show a single phase perovskite after calcination at 1100°C . Both of Sr and Ni increase the conductivity of LaCrO_3 . The Ni content of $x = 0.5$ gives better conductivity on $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.6$) and is the upper limit to form the solid solution with $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$.

Acknowledgment

This work was supported from the "SHELL Centennial Education Fund, Shell Companies in Thailand"

References

- [1] M.Mori, Y.Hiei and N.M.Sammes: Solid State Ionics Vol.123 (1999), p. 103
- [2] X.Ding, Y.Liu, L.Gao and L.Guo: Alloys Compounds.Vol.425 (2006), p. 318
- [3] S.Ghosh, A.D Sharma, R.N.Basu, and H.S.Maiti: Am.Ceram.Soc Vol.90 (2007), p. 3741
- [4] M. Mori and N.M Sammes: Solid State Ionics Vol.146 (2002), p. 301
- [5] Z. Zhong: Solid State Ionics Vol.177 (2006), p. 757
- [6] G.Y.Lee, R.H. Song, J.-H. Kim, D.-H. Peck, T.H. Lim, Y.G. Shul and D.R.Shin: Electroceram. Vol.17 (2006), p. 723
- [7] K.P. Ong, P. Wu, L.liu and S.P.Jiang: Appl Phys Lett Vol.90 (2007), p. 044109-1
- [8] R.Koc, and U.Anderson: Mat. Sci Vol.27 (1992), p. 583



ประวัติผู้เขียน

นายอนุชิต เรืองวิทยานนท์ เกิดเมื่อวันที่ 4 สิงหาคม พ.ศ. 2517 ที่ตำบลบ้านเพชร อำเภอบำเหน็จณรงค์ จังหวัดชัยภูมิ เริ่มการศึกษาชั้นประถมศึกษาที่โรงเรียนชูเอ็ง ชั้นมัธยมศึกษาตอนต้นที่โรงเรียนพล ชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายที่โรงเรียนเมืองพลพิทยาคม อำเภอพล จังหวัดขอนแก่น และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครราชสีมา จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปี พ.ศ. 2541 ปัจจุบันทำงานในตำแหน่งนักวิทยาศาสตร์ งานทดสอบทางกายภาพและจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา จากนั้นจึงได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโทในสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา โดยได้รับทุนการศึกษาสำหรับนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาที่คณาจารย์ได้รับทุนวิจัยจากแหล่งทุนภายนอกจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปีการศึกษา 2549 และทุนสนับสนุนการทำวิจัยจากกองทุนการศึกษาเซลล์ 100 ปี เมื่อปี 2551 ระหว่างการศึกษาระดับปริญญาโทได้มีผลงานทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์ 2 เรื่อง และนำเสนอด้วยวาจาจากการประชุมวิชาการจำนวน 3 เรื่อง โดยมีรายละเอียดปรากฏใน ภาคผนวก ง