วิฑูรย์ เทพสุวรรณ์ : การสังเคราะห์และสมบัติทางกายภาพของ $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yM_zO_{9-\delta}$ (M = Nb, Zr) (SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yM_zO_{9-\delta}$ (M = Nb, Zr)) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.สุทิน คูหาเรืองรอง, 126 หน้า.

สารประกอบ $La_2Mo_2O_9$ ที่มีการโดป ถูกนำมาทดสอบสมบัติเพื่อใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง ซึ่งในงานวิจัยนี้มุ่งศึกษาผลของตัวโดปได้แก่ Sr W Nb และ Zr ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟส โครงสร้างจุลภาค ค่าการนำไฟฟ้าและการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของสารประกอบ $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yM_zO_{9-\delta}$ (M = Nb Zr) นอกจากนี้ XANES ถูกนำมาใช้เพื่อตรวจสอบเลขออกซิเดชันของ Mo และ Nb ไอออนในสารประกอบ

จากผลการทดลองพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้เฟสเดี่ยวของส่วนผสมเหล่านี้ที่เตรียมด้วยวิธี solid-state reaction คือ 950-1000°C ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับตัวโดปโดยปริมาณจำกัดของการโดปด้วย Sr W และ Nb/Zr เพื่อให้ได้เฟสเดี่ยวคือ $x \leq 0.1$ $y \leq 1.3$ และ $z \leq 0.1$ ตามลำดับ ปริมาณที่เหมาะสมของ W ที่ทำให้ฟอร์มคิวบิกของ $La_2Mo_2O_9$ มีความเสถียรได้ที่อุณหภูมิห้องคือ 7.5 โมลเปอร์เซ็นต์ ในทางกลับกันการโดป Sr Nb และ Zr ไม่สามารถยับยั้งการเปลี่ยนแปลงเฟสจากคิวบิกไปเป็นโมโนคลินิกได้ ผล XANES พบว่าเลขออกซิเดชันของ Mo และ Nb คือ +6 และ +5 ช่องว่างของออกซิเจนจะเพิ่มขึ้นเมื่อแทนที่ด้วยอะตอมที่มีเลขออกซิเดชันต่ำกว่า กล่าวคือ Sr^{2+} และ Zr^{4+} Nb^{5+} เข้าไปใน La^{3+} และ Mo^{6+} ตามลำดับ ส่งผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าในสารประกอบ $La_2Mo_2O_9$ เพิ่มขึ้น

อุณหภูมิการเผาผนึกสำหรับชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ ที่ไม่มีตัวโดปและชิ้นงานที่มีตัวโดปคือ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แต่ชิ้นงานที่โดปด้วย Nb ปริมาณ 5 โมลเปอร์เซ็นต์ จำเป็นต้องทำการเผาผนึกที่ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ความหนาแน่นของชิ้นงานหลังเผาผนึกทุกชิ้นมีค่าประมาณ 94-95% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ชิ้นงานที่โดป Zr ในปริมาณ 5 โมลเปอร์เซ็นต์ ไม่สามารถทำให้มีความหนาแน่นสูงได้หลังการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C โดยขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานที่ไม่มีตัวโดปมีค่าประมาณ 5-8 μm สำหรับส่วนผสมที่โดป W มีขนาดเกรนเล็กลงกว่า $La_2Mo_2O_9$ เล็กน้อย และมีขนาดเกรนใหญ่ขึ้นเมื่อเติม Sr สำหรับชิ้นงานที่โดป Nb/Zr มีขนาดของเกรนเล็กลงและมีความพรุนตัวเพิ่มขึ้น

ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่ไม่มีตัวโดป มีค่าเท่ากับ 4.48×10^{-4} S/cm ที่อุณหภูมิ 500°C ซึ่งมีค่าต่ำกว่าทุกส่วนผสมที่มีตัวโดป การโดปด้วย Sr ให้ผลค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าการโดป W Nb และ Zr ในงานวิจัยนี้ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ 2.14×10^{-3} S/cm ที่อุณหภูมิ 500°C และที่อุณหภูมิสูงกว่า 560°C ชิ้นงานที่มีตัวโดปมีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่า

$La_2Mo_2O_9$ โดยที่อุณหภูมิ 600°C ส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ ที่ไม่มีตัวโดปมีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดและมีค่าเท่ากับ 2.68×10^{-2} S/cm

ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 100-500°C ของ $La_2Mo_2O_9$ คือ 15.25×10^{-6} $°C^{-1}$ ส่วน $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ มีค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนสูงกว่า โดยมีค่าเท่ากับ 16.66×10^{-6} $°C^{-1}$ แต่มีการขยายตัวเนื่องจากความร้อนต่ำกว่าในช่วงอุณหภูมิ 550-1000°C

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชา วิศวกรรมเซรามิก ลายมือชื่อนักศึกษา _____

ปีการศึกษา 2552 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

WITOON THEPSUWAN : SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yM_zO_{9-\delta}$ (M = Nb, Zr). THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUTIN KUHARUANGRONG, Ph.D., 126 PP.

SOLID OXIDE FUEL CELL/ELECTROLYTE/LAMOX/ION CONDUCTOR/ ELECTRICAL CONDUCTIVITY/XANES

Doped $La_2Mo_2O_9$ compositions were investigated on their properties as a potential electrolyte material for intermediate temperature solid oxide fuel cell. This work concentrated on the effects of Sr, W, Nb and Zr as selected dopants on phase transition, microstructure, electrical conductivity and thermal expansion coefficient of $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yM_zO_{9-\delta}$ (M = Nb, Zr). In addition, XANES was used to determine the oxidation state of Mo and Nb ions in these compositions.

The results show that the appropriate calcination temperature to obtain a single phase of these compositions synthesized via solid-state reaction method is 950-1000°C depending on the dopant. The doping limit of Sr, W and Nb/Zr to obtain a single phase is $x \leq 0.1$, $y \leq 1.3$ and $z \leq 0.1$, respectively. The suitable amount of W to stabilize the cubic form of $La_2Mo_2O_9$ at room temperature is 7.5 mol% W. In contrast, Sr, Nb and Zr cannot suppress the phase transitions from cubic to monoclinic. The XANES result shows that the oxidation states of Mo and Nb are found to be +6 and +5. The oxygen vacancies increase as lower valence atoms, Sr^{2+} and Zr^{4+}, Nb^{5+} substitute into La^{3+} and Mo^{6+}, respectively. This results an increasing conductivity in $La_2Mo_2O_9$ composition.

The sintering temperature for undoped-$La_2Mo_2O_9$ and doped compositions is 1100°C for 3 hours, whereas 5 mol% Nb-doped specimens require to be sintered at 1150°C for 3 hours. The bulk density of all sintered compositions is around 94-95% of their theoretical density. The compositions of 5 mol% Zr cannot achieve a high density after sintering at 1150°C. The average grain size of undoped composition is about 5-8 μm. For W doped compositions, the grain size is slightly lower than that of $La_2Mo_2O_9$ and increase with an addition of Sr. With Nb/Zr dopants, the grain size decreases and the porosity increases.

The electrical conductivity value of undoped-$La_2Mo_2O_9$ is 4.48×10^{-4} S/cm at 500°C, which is lower than that of all doped compositions. Sr performs higher conductivity than W, Nb and Zr. In this work, $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ shows highest conductivity value of 2.14×10^{-3} S/cm at 500°C. Above 560°C, doped specimens exhibit lower electrical conductivity than $La_2Mo_2O_9$. At 600°C, undoped-$La_2Mo_2O_9$ shows the highest conductivity and its value is 2.68×10^{-2} S/cm.

The thermal expansion coefficient in a temperature range of 100-500°C for $La_2Mo_2O_9$ is 15.25×10^{-6} $°C^{-1}$. $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ shows higher thermal expansion value of 16.66×10^{-6} $°C^{-1}$ but lower thermal expansion in a range of 550-1000°C

School of Ceramic Engineering Student's Signature _____

Academic Year 2009 Advisor's Signature _____