การสังเคราะห์และสมบัติทางกายภาพของ

$La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yM_zO_{9-\delta}$ (M = Nb, Zr)

นายวิฑูรย์ เทพสุวรรณ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปีการศึกษา 2552

SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF

$La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yM_zO_{9-\delta}$ (M = Nb, Zr)

Witoon Thepsuwan

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the

Degree of Master of Engineering in Ceramic Engineering

Suranaree University of Technology

Academic Year 2009

การสังเคราะห์และสมบัติทางกายภาพของ $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yM_zO_{9-\delta}$ (M = Nb, Zr)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

____

(ผศ. ดร.สุขเกษม กังวานตระกูล)
ประธานกรรมการ

____

(รศ. ดร.สุทิน คูหาเรืองรอง)
กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

____

(อ. ดร.วีระยุทธ์ ลอประยูร)
กรรมการ

____

(ผศ. ดร.สุธรรม ศรีหล่มสัก)
กรรมการ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

____

(ศ. ดร.ชูกิจ ลิมปิจำนงค์)
รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ

____

(รศ. น.อ. ดร.วรพจน์ ขำพิศ)
คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

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 ซึ่งในงานวิจัยนี้มุ่งศึกษาผลของตัวโดป ได้แก่ 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 ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับตัวโดป โดยปริมาณจำกัดของการโดปด้วย 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 ________________

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี เนื่องจากผู้วิจัยได้รับกำลังใจและความช่วยเหลือจากผู้มีพระคุณทุกท่าน ดังต่อไปนี้

1. คุณสงการณ์ และ คุณบัวหลง เทพสุวรรณ์ บิดา มารดาผู้ให้การดูแล เลี้ยงดู สนับสนุน และให้โอกาสทางการศึกษา
2. รศ. ดร.สุทิน คูหาเรืองรอง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ให้คำปรึกษาและคำแนะนำในสิ่งที่เป็นประโยชน์แก่ผู้วิจัย
3. คณาจารย์ทุกท่านในสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ความเมตตาและให้ความรู้กับผู้วิจัยมาโดยตลอด
4. เพื่อนร่วมเรียนระดับบัณฑิตศึกษาทุกท่าน ที่ให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือในด้านต่าง ๆ มาโดยตลอด
5. คุณพันทิพา นำสว่างรุ่งเรือง ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและประสานงานทางด้านเอกสารตลอดระยะเวลาศึกษา รวมทั้งเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้คำแนะนำและช่วยอำนวยความสะดวกทางด้านเครื่องมือวิจัย
6. คุณวัสยามน สิงห์คะ เพื่อนบัณฑิตศึกษา ที่ช่วยตรวจทานรูปแบบการจัดพิมพ์วิทยานิพนธ์ จนสำเร็จเรียบร้อยดี
7. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่สนับสนุนทุนทำวิจัย
8. ครูอาจารย์ในอดีตทุกท่าน

ประโยชน์อันใดที่เกิดจากการทำงานวิจัยในครั้งนี้ ย่อมเป็นผลจากความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวมาข้างต้น รวมทั้งผู้ช่วยเหลือ และให้กำลังใจที่มิได้เอ่ยนาม จนผู้วิจัยสามารถดำเนินการวิจัยจนสำเร็จลุล่วงได้ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอขอบพระคุณอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

วิฑูรย์ เทพสุวรรณ์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย) ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ) ค
กิตติกรรมประกาศ จ
สารบัญ ฉ
สารบัญตาราง ญ
สารบัญรูป ฎ

บทที่

1 บทนำ 1
1.1 ความสำคัญของปัญหา 1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย 2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย 2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 2

2 ปริทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 3
2.1 เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) 3
2.2 ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิง 4
2.3 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง 4
2.3.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ 5
2.3.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน 6
2.3.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก 7
2.3.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม 8
2.3.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง 9
2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง 11
2.4.1 ส่วนประกอบหลักของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง 11
2.4.1.1 อิเล็กโทรไลต์ 11
2.4.1.2 แอโนด 11

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.4.1.3 แคโทด 12

2.4.1.4 ตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์ 12

2.5 การพัฒนาวัสดุสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง 13

2.5.1 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งชนิด ZrO_2-based 13

2.5.1.1 วัสดุอิเล็กโทรไลต์ 13

2.5.1.2 วัสดุแคโทด 14

2.5.1.3 วัสดุแอโนด 15

2.5.2 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งชนิด CeO_2-based 16

2.5.2.1 วัสดุอิเล็กโทรไลต์ 16

2.5.2.2 วัสดุแคโทด 18

2.5.2.3 วัสดุแอโนด 20

2.5.3 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งชนิด $LaGaO_3$-based 21

2.5.3.1 วัสดุอิเล็กโทรไลต์ 21

2.5.3.2 วัสดุแคโทด 22

2.5.3.3 วัสดุแอโนด 23

2.6 วัสดุอิเล็กโทรไลต์แลนทานัมโมลิปดินัมออกไซด์ ($La_2Mo_2O_9$) 24

2.6.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 25

3 วิธีดำเนินการวิจัย 33

3.1 สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง 33

3.2 วิธีการทดลอง 34

3.2.1 การเตรียมผงตัวอย่าง 35

3.2.2 การตรวจสอบอุณหภูมิที่เหมาะสม
ในการเผาแคลไซน์ผงตัวอย่าง 35

3.2.3 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของผงตัวอย่าง 35

3.2.3.1 การตรวจสอบวัฏภาคของผงตัวอย่าง 35

3.2.3.2 การตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงเฟส 37

3.2.4 การตรวจสอบเลขออกซิเดชันของไอออนบวก 37

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.2.5 การขึ้นรูป 37

3.2.5.1 การขึ้นรูปโดยการอัดแห้ง 37

3.2.5.2 การขึ้นรูปแบบแรงดันเท่ากันทุกทิศทาง 39

3.2.6 การเผาผนึก 39

3.2.7 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน 39

3.2.8 การตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน 41

3.2.9 การตรวจสอบค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของชิ้นงาน 42

4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผล 43

4.1 การศึกษาสภาวะการสังเคราะห์สาร 43

4.1.1 การวิเคราะห์เชิงความร้อน 43

4.1.2 วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์ 45

4.2 การเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร 48

4.3 การศึกษาเลขออกซิเดชันของไอออนบวกด้วยเทคนิค XANES 51

4.4 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุหลังเผาผนึก 55

4.5 การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ 69

4.6 วัดค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของชิ้นงาน 84

5 สรุปผลการวิจัย 85

5.1 สรุปผลการวิจัย 85

5.1.1 สภาวะในการสังเคราะห์สาร 85

5.1.2 การเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร 85

5.1.3 เลขออกซิเดชันของไอออน Mo และ Nb 85

5.1.4 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน 85

5.1.5 ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน 86

5.1.6 การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของส่วนผสม
ที่มีค่าการนำไฟฟ้าดีที่สุด 86

5.2 ข้อเสนอแนะ 86

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

รายการอ้างอิง 87

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก. ตัวอย่างการคำนวณค่าความเก็บประจุ 93

ก.1 การคำนวณค่าความเก็บประจุ (C) 94

ภาคผนวก ข. ตัวอย่างการคำนวณค่าการนำไฟฟ้า และค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุที่อุณหภูมิ 300-700°C 96

ข.1 การคำนวณค่าการนำไฟฟ้า (σ) 97

ภาคผนวก ค. ผลงานทางวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างศึกษา 108

Effects of Sr^{2+} and W^{6+} on Properties of $La_2Mo_2O_{9-\delta}$ 110

Properties of $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ Oxide-Ion Conductor Synthesized by Citrate Gel Method 115

การสังเคราะห์และวิเคราะห์สารตัวนำออกไซด์ไออน $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yNb_zO_{9-\delta}$ 119

ประวัติผู้เขียน 126

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญตาราง

ตารางที่ **หน้า**

2.1 ความต้องการเชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด 7

2.2 ลักษณะเฉพาะของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด 10

2.3 สมบัติของ Y_2O และ Sc_2O_3 แทนที่บางส่วนใน ZrO_2 14

2.4 ค่าการนำไฟฟ้าของ CeO_2-Ln_2O_3 18

2.5 ข้อดีและข้อเสียของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นตัวเลือก
สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง 24

2.6 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุในระบบ LAMOX ที่อุณหภูมิต่าง ๆ 31

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง 33

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง 33

4.1 เลขออกซิเดชันที่เป็นไปได้ของสารที่ใช้ในการวิจัย 52

4.2 ความหนาแน่นของชิ้นงานหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ
1100 และ 1150°C 3 ชั่วโมง 68

4.3 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 500 และ 600°C 83

4.4 ค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal Expansion Coefficients, TEC)
ของชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 84

ก.1 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าอิมพีแดนซ์ของส่วนผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$
ที่อุณหภูมิ 400°C 94

ข.1 ข้อมูลขนาดของชิ้นงาน $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ
1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 97

ข.2 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 300-700°C
ของชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ และ $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$
หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 98

ข.3 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 300-700°C
ของชิ้นงาน $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ และ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ หลังเผาผนึก
ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 99

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่ **หน้า**

ข.4 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 300-700°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ และ $La_2Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 100
ข.5 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 300-700°C ของชิ้นงาน $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ และ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 101
ข.6 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 300-700°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 102
ข.7 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 300-700°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ และ $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 103
ข.8 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 300-700°C ของชิ้นงาน $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ และ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 104
ข.9 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 300-700°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ $La_2Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$ และ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 105
ข.10 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 300-700°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ และ $La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 106
ข.11 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 300-700°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 107

สารบัญรูป

รูปที่ **หน้า**

2.1 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ 5

2.2 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน
และชนิดกรดฟอสฟอริก 6

2.3 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม 8

2.4 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง 9

2.5 ปริมาณการโดปต่อค่าการนำไฟฟ้าของ doped-YSZ ที่อุณหภูมิ 1000°C 14

2.6 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุแอโนด YSZ-Ni 15

2.7 ปริมาณการโดปที่มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าแบบออกไซด์ไอออน
ของ $(CeO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ ณ อุณหภูมิต่างกัน 17

2.8 ผลของขนาดไอออนที่มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าแบบออกไซด์ไอออน
ของ doped ceria ที่อุณหภูมิ 800°C 17

2.9 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้าของ $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$
ในสภาวะ Po_2 = 1 atm 19

2.10 ผลของปริมาณ Sr ที่มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของ $La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$
ในบรรยากาศอากาศ 19

2.11 การเปรียบเทียบ polarization resistance ของ YSZ+Ni ScSZ+Ni และ SDC+N 20

2.12 Arrhenius polt ของการนำไฟฟ้าด้วยไอออนของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ 22

3.1 ขั้นตอนและวิธีการทดลอง 34

3.2 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการตรวจสอบวัฏภาคผงตัวอย่าง 36

3.3 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการตรวจสอบเลขออกซิเดชันด้วยเทคนิค XANES 38

3.4 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค 40

3.5 เครื่องวัดค่าอิมพีแดนซ์ 41

3.6 ลักษณะของ sample holder และการใส่ชิ้นงาน 42

3.7 การติดตั้งและเชื่อมต่ออุปกรณ์การวัดค่าอิมพีแดนซ์ 42

4.1 ผล DTA ของสารผสมที่ใช้เตรียม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{0.5}W_{1.3}Nb_{0.2}O_{9-\delta}$ 43

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ **หน้า**

4.2 ผล DTA ของสารผสมที่ใช้เตรียม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_{9-\delta}$ 44

4.3 ผล XRD ของสารหลังจากเผาแคลไซน์ที่ 950°C :
(ก) $La_2Mo_2O_9$ (ข) $La_2Mo_{1.9}W_{0.1}O_9$ (ค) $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ (ง) $La_2Mo_{1.8}W_{0.2}O_9$
(จ) $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$ และ (ฉ) $La_2Mo_{0.7}W_{1.3}O_9$ 45

4.4 ผล XRD ของสารหลังจากเผาแคลไซน์ที่ 950°C :
(ก) $La_2Mo_2O_9$ (ข) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ (ค) $La_{1.8}Sr_{0.2}Mo_2O_9$
และ (ง) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ 46

4.5 ผล XRD ของสารหลังจากเผาแคลไซน์ที่ 1000°C :
(ก) $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ (ข) $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ (ค) $La_2Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$
(ง) $La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$ (จ) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$
และ (ฉ) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$ 46

4.6 ผล XRD ของสารหลังจากเผาแคลไซน์ที่ 1000°C :
(ก) $La_2Mo_2O_9$ (ข) $La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$ (ค) $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$
(ง) $La_2Mo_{1.8}Nb_{0.2}O_9$ และ (จ) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.8}W_{0.15}Nb_{0.05}O_9$ 47

4.7 ผลการเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร (ก) $La_2Mo_2O_9$ (ข) $La_2Mo_{1.9}W_{0.1}O_9$
(ค) $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ (ง) $La_2Mo_{1.8}W_{0.2}O_9$ และ (จ) $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$ 48

4.8 ผลการเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร (ก) $La_2Mo_2O_9$ (ข) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$
และ (ค) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ 49

4.9 ผลการเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร (ก) $La_2Mo_2O_9$ (ข) $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$
และ (ค) $La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$ 50

4.10 ผลการเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร (ก) $La_2Mo_2O_9$ (ข) $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$
และ (ค) $La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Nb_{0.1}O_9$ 51

4.11 สเปกตรัม XANES ที่ Mo-L_{III} edge ของสารมาตรฐาน MoO_3
และสาร $La_2Mo_{2-y}W_yO_9$ (y = 0 0.15) 53

4.12 สเปกตรัม XANES ที่ Mo-L_{III} edge ของสารมาตรฐาน MoO_3
และสาร $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_9$ (x = 0 0.1; y = 0 0.15) 53

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ **หน้า**

4.13 สเปกตรัม XANES ที่ Mo-L_{III} edge ของสารมาตรฐาน MoO_3 และสาร $La_{2-x}Sr_xMo_{2-z}Zr_zO_9$ (x = 0 0.1; z = 0 0.1) 54
4.14 สเปกตรัม XANES ที่ Mo-L_{III} edge ของสารมาตรฐาน MoO_3 และสาร $La_2Mo_{2-z}Nb_zO_9$ (z = 0-0.1) 54
4.15 สเปกตรัม XANES ที่ Nb-L_{III} edge ของสารมาตรฐาน Nb_2O_5 และสาร $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ 55
4.16 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_2O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 1000 เท่า 56
4.17 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_2O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 1000 เท่า 57
4.18 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 1000 เท่า 57
4.19 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 1000 เท่า 58
4.20 โครงสร้างจุลภาคของ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 1000 เท่า 59
4.21 โครงสร้างจุลภาคของ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 1000 เท่า 59
4.22 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 1000 เท่า 60
4.23 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 1000 เท่า 61
4.24 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 1000 เท่า 61
4.25 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 3000 เท่า 62

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ หน้า

4.26 โครงสร้างจุลภาคของ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 3000 เท่า 63
4.27 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 3000 เท่า 63
4.28 โครงสร้างจุลภาคของ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 3000 เท่า 64
4.29 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 3000 เท่า 64
4.30 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 3000 เท่า 65
4.31 ผล XRD หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ของชิ้นงาน (ก) $La_2Mo_2O_9$ (ข) $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ (ค) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ และ (ง) $La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$ 66
4.32 โครงสร้างจุลภาคของ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 3000 เท่า 66
4.33 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 3000 เท่า 67
4.34 ลักษณะของ impedance spectra โดยทั่วไป 69
4.35 impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400 425 และ 440°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 70
4.36 impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_{2-y}W_yO_9$ (y = 0 0.15 0.3) เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 71
4.37 impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_9$ (x = 0 0.1; y = 0 0.15) เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 72
4.38 impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yZr_zO_9$ (x = 0 0.1; y = 0 0.15; z = 0 0.05) เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 73

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ **หน้า**

4.39 impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ และ $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตามลำดับ 74

4.40 impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ และ $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yZr_zO_9$ (x = 0 0.1; y = 0 0.15; z = 0.1) เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตามลำดับ 75

4.41 impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ $La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$ และ $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150°C ตามลำดับ 76

4.42 Arrhenius plot ของชิ้นงาน $La_2Mo_{2-y}W_yO_9$ (y = 0-0.3) เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 78

4.43 Arrhenius plot ของชิ้นงาน $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_9$ (x = 0 0.1; y = 0 0.15) เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 78

4.44 Arrhenius plot ของชิ้นงาน $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yZr_zO_9$ (x = 0 0.1; y = 0 0.15; z = 0 0.05) เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 79

4.45 Arrhenius plot ของชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ และ $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yZr_zO_9$ (x = 0 0.1; y = 0 0.15; z = 0.1) เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตามลำดับ 80

4.46 Arrhenius plot ของชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ และ $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตามลำดับ 81

4.47 Arrhenius plot ของชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ $La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$ และ $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ เผาผนึกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตามลำดับ 81

ก.1 impedance spectra ของชิ้นงาน $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ ที่อุณหภูมิ 400°C 95

ข.1 ลักษณะของชิ้นงานแบบเม็ดกลมที่นำมาวัดค่าการนำไฟฟ้า 97

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความสำคัญของปัญหา

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (solid oxide fuel cell) เป็นทางเลือกหนึ่งของแหล่งพลังงานทดแทน ซึ่งมีข้อดีคือ สามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (electrochemical) ภายในเซลล์ได้โดยตรง จึงทำให้มีประสิทธิภาพสูงและสามารถใช้กับเชื้อเพลิงประเภทไฮโดรคาร์บอนได้ เช่น แก๊สธรรมชาติ โดยไม่ต้องใช้อุปกรณ์ภายนอกเพิ่มเติมเพื่อเปลี่ยนสารไฮโดรคาร์บอนให้เป็นแก๊สไฮโดรเจนก่อนเหมือนเซลล์เชื้อเพลิงประเภทอื่น แต่ข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งคือ ต้องใช้งานที่อุณหภูมิสูงมากกว่า 900°C จึงมักพบปัญหาตามมา เช่น ความเสียหายของเซลล์เนื่องมาจากความแตกต่างของการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของส่วนประกอบภายในเซลล์ การทำปฏิกิริยากันระหว่างส่วนประกอบของเซลล์ ทำให้เกิดการสึกกร่อนและการเสื่อมประสิทธิภาพ ต้องใช้วัสดุที่ทนต่อความร้อนสูงซึ่งมีราคาแพง การวิจัยและพัฒนาส่วนใหญ่จึงมุ่งเน้นที่จะลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งให้ต่ำลงมาอยู่ที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 500-650°C โดยยังคงมีประสิทธิภาพในการทำงานไม่ด้อยกว่าเดิม เพื่อเพิ่มอายุการใช้งานและลดต้นทุน โดยทั่วไปวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับอุณหภูมิปานกลางที่เป็นตัวเลือกแทน yttria stabilized zirconia (YSZ) ได้แก่ สาร doped-ceria และ doped-lanthanum gallate โดย doped-ceria มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า YSZ ที่อุณหภูมิต่ำ แต่มีการนำไฟฟ้าด้วยไอออนและอิเล็กตรอนผสมกันที่อุณหภูมิสูงหรืออยู่ในสภาวะที่มีความดันย่อยของออกซิเจนต่ำ (low oxygen partial pressure) สำหรับวัสดุ doped-lanthanum gallate มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า YSZ แต่มีข้อเสียคือทำปฏิกิริยากับวัสดุแอโนด จึงมีการศึกษาวิจัยเพื่อหาวัสดุใหม่มาทดแทน โดยวัสดุที่กำลังเป็นที่น่าสนใจในปัจจุบันคือ $La_2Mo_2O_9$ หรือ LAMOX ซึ่งเหมาะสำหรับนำมาใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิปานกลาง โดยวัสดุชนิดนี้มีค่าการนำไฟฟ้าด้วยไอออนสูงกว่าวัสดุ YSZ ที่อุณหภูมิประมาณ 600°C และที่น่าสนใจกว่านั้นคือ มีอุณหภูมิในการเผาผนึกต่ำกว่าวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดอื่น

1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารผสม $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yM_zO_{9-\delta}$ (M = Nb Zr) โดย x = 0 0.1 0.2 และ y = 0 0.1 0.2 0.3 1.0 1.3 และ z = 0 0.05 0.1 0.2 ด้วยวิธี solid-state reaction

1.2.2 ศึกษาเปรียบเทียบการเปลี่ยนเฟสและการนำไฟฟ้าของวัสดุเมื่อโดปด้วย Sr W Nb และ Zr เพื่อปรับปรุงวัสดุให้มีค่าการนำไฟฟ้ามากกว่า 5.5×10^{-3} S/cm ที่อุณหภูมิ 650°C

1.2.3 เพื่อศึกษาเปรียบเทียบผลของเลขออกซิเดชันของธาตุ Mo และ Nb ที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารผสม $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yM_zO_{9-\delta}$ (M = Nb Zr) โดย x = 0 0.1 0.2 และ y = 0 0.1 0.2 0.3 1.0 1.3 และ z = 0 0.05 0.1 0.2 ที่เตรียมด้วยวิธี solid-state reaction

1.3.2 ศึกษาลักษณะเฉพาะ ได้แก่ เฟส การเปลี่ยนเฟสและโครงสร้างจุลภาคของวัสดุหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1075-1200°C

1.3.3 ศึกษาเปรียบเทียบสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุ เมื่อโดปด้วย Sr W Nb และ Zr จากอุณหภูมิ 350°C โดยเพิ่มอุณหภูมิครั้งละ 50°C จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายคือ 700°C

1.3.4 วัดค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 30-1000°C ของวัสดุที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด

1.3.5 ศึกษาเลขออกซิเดชันของ Mo และ Nb ในวัสดุ เมื่อโดปในปริมาณต่างกัน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ทำให้ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สาร $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yM_zO_{9-\delta}$ (M = Nb Zr)

1.4.2 ทำให้ทราบถึงผลของการโดปด้วย Sr W Nb และ Zr ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสและค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ

1.4.3 ทำให้ทราบถึงผลของเลขออกซิเดชันของ Mo และ Nb ที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ

บทที่ 2
ปริทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell)

เซลล์เชื้อเพลิงคือ อุปกรณ์ทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical device) ที่แปลงพลังงานจากปฏิกิริยาเคมีระหว่างเชื้อเพลิง (fuel) กับสารออกซิแดนท์ (oxidant) ไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง ไม่ต้องผ่านการเผาไหม้ ทำให้เครื่องยนต์ที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงนี้ไม่ก่อมลภาวะทางอากาศ ทั้งยังมีประสิทธิภาพสูงกว่าเครื่องยนต์เผาไหม้ 1-3 เท่า ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงและเชื้อเพลิงที่ใช้ โดยส่วนประกอบพื้นฐานของเซลล์เชื้อเพลิงจะประกอบด้วยชั้นของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) อยู่ติดต่อกับขั้ว (electrode) คือ แอโนด (anode) และแคโทด (cathode) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีรูพรุน โดยแก๊สเชื้อเพลิงจะถูกปล่อยสู่ด้านแอโนดหรือขั้วลบอย่างต่อเนื่อง ส่วนสารออกซิแดนท์ตัวอย่างเช่น ออกซิเจน จะถูกปล่อยสู่ด้านแคโทดหรือขั้วบวกอย่างต่อเนื่อง จนเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้นที่ขั้วและผลิตเป็นกระแสไฟฟ้าออกมา

เซลล์เชื้อเพลิงมีหลายแบบขึ้นอยู่กับสารที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง เช่น เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ออกซิเจน ไฮโดรเจน-ไฮดราซีน โพรเพน-ออกซิเจน เป็นต้น ซึ่งชนิดที่นิยมใช้คือเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ออกซิเจน เพราะเมื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้นภายในเซลล์แล้วนอกจากพลังงานไฟฟ้าจะได้น้ำบริสุทธิ์และความร้อนไว้ใช้ตามความเหมาะสมด้วย และเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ยังไม่ทำลายชั้นบรรยากาศโอโซนเพราะไม่ก่อให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เหมือนเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ

เซลล์เชื้อเพลิงมีความแตกต่างจากแบตเตอรี่ ซึ่งแบตเตอรี่แบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด ได้แก่ แบตเตอรี่แบบปฐมภูมิ (primary battery) และแบตเตอรี่แบบทุติยภูมิ (secondary battery) โดยแบตเตอรี่แบบปฐมภูมิเป็นอุปกรณ์ที่ใช้กักเก็บพลังงาน ซึ่งพลังงานที่ได้เกิดจากปริมาณของตัวทำปฏิกิริยาเคมีที่อยู่ภายในตัวแบตเตอรี่เอง และเมื่อตัวทำปฏิกิริยาเคมีถูกใช้จนหมดไป จะทำให้แบตเตอรี่ชนิดนี้ไม่สามารถสร้างพลังงานไฟฟ้าได้อีกต่อไป หรือกล่าวอย่างง่ายคือ เมื่อผ่านการใช้งานแล้วไม่สามารถนำกลับมาชาร์จประจุใหม่ (non-rechargeable) เพื่อนำกลับมาใช้อีกครั้งได้ หรือใช้ครั้งเดียวทิ้ง เช่น อัลคาไลน์แบตเตอรี่ (alkaline battery) ลิเทียมแบตเตอรี่ (lithium battery) และเมอคิวรีแบตเตอรี่ (mercury battery) เป็นต้น ส่วนแบตเตอรี่แบบทุติยภูมินั้น ตัวทำปฏิกิริยาเคมีจะสามารถเกิดขึ้นอีกได้โดยการนำมาชาร์จประจุใหม่ ซึ่งเป็นการนำพลังงานไฟฟ้าจากภายนอกใส่เข้าไปในแบตเตอรี่ หรือเมื่อผ่านการใช้งานแล้วสามารถนำกลับมาชาร์จประจุใหม่ได้

(rechargeable) ตัวอย่างเช่น ตะกั่ว-กรดแบตเตอรี่ (lead-acid battery) ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ (lithium-ion battery) และแบตเตอรี่แบบนิกเกิล-แคดเมียม (nickel-cadmium battery) เป็นต้น แต่สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงสามารถที่จะผลิตพลังงานไฟฟ้าได้เป็นระยะเวลานานเท่าที่แก๊สเชื้อเพลิงและสารออกซิแดนท์ยังถูกปล่อยเข้าสู่ระบบอย่างต่อเนื่อง อย่างไรก็ตามเซลล์เชื้อเพลิงยังไม่เป็นที่นิยมใช้ทั่วไปเหมือนกับแบตเตอรี่ เพราะต้นทุนการผลิตอุปกรณ์ในครั้งแรกสูงและยังมีอันตรายต้องใช้ความรู้เฉพาะ ต้องควบคุมหลายประการ แต่ในปัจจุบันบางบริษัทได้นำเซลล์เชื้อเพลิงมาใช้กับอุปกรณ์ไฟฟ้าหลายชนิด เช่น โทรศัพท์มือถือ ปาล์มและคอมพิวเตอร์โน๊ตบุค เป็นต้น

2.2 ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิง

1. มีประสิทธิภาพสูง : โดยทั่วไปแล้วเซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงกว่าเครื่องยนต์แบบเผาไหม้ (combustion engines) ไม่ว่าจะเป็นประเภท piston หรือ turbine นอกจากนี้จุดเด่นของเซลล์เชื้อเพลิงคือ มีระบบขนาดเล็กแต่มีประสิทธิภาพเทียบเท่าได้กับระบบขนาดใหญ่ ซึ่งสำคัญมากในกรณีของระบบไฟฟ้าท้องถิ่นที่มีขนาดเล็กที่ต้องการระบบความร้อนและพลังงานไฟฟ้า
2. มีความเรียบง่าย : องค์ประกอบที่สำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นสิ่งที่ไม่ซับซ้อนไม่ยุ่งยาก ทำให้มีความน่าเชื่อถือได้สูงและมีระบบที่คงทนยาวนาน
3. การปล่อยของเสียต่ำ : เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงใช้เชื้อเพลิงเป็นแก๊สไฮโดรเจน ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาหลักของเซลล์เชื้อเพลิงได้เป็นน้ำบริสุทธิ์ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าการปล่อยของเสียเป็นศูนย์ (zero emission) ซึ่งจะเป็นประโยชน์อย่างมากเมื่อนำมาใช้ในยานพาหนะซึ่งจะทำให้ลดการปล่อยของเสียลงได้
4. ความเงียบ : เซลล์เชื้อเพลิงทำงานเงียบมาก ซึ่งเป็นสิ่งจำเป็นมากในการนำไปใช้งานทั้งที่สามารถเคลื่อนย้ายได้และสถานีสร้างกระแสไฟฟ้าท้องถิ่น

2.3 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง

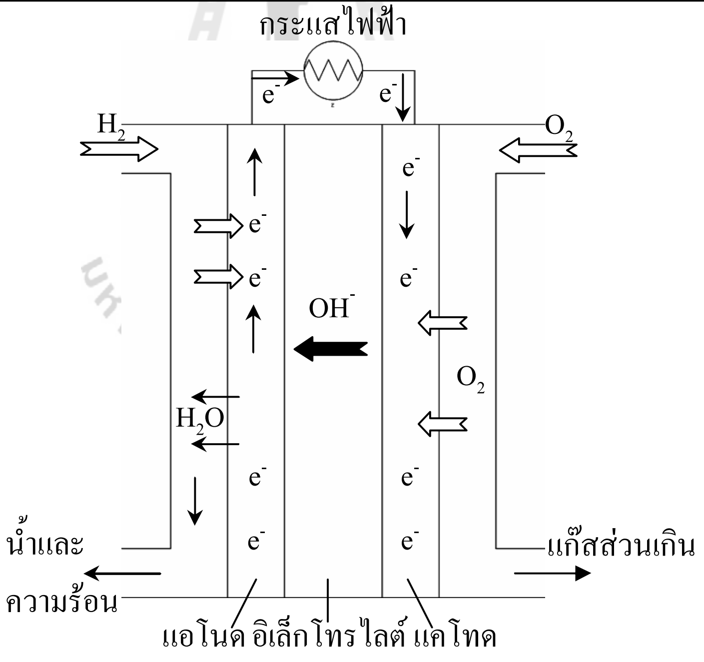
เซลล์เชื้อเพลิงมีหลายชนิด โดยสามารถแบ่งตามอิเล็กโทรไลต์ได้ดังนี้

1. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC)
2. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)
3. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)
4. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)
5. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

โดยเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด มีรายละเอียดและลักษณะต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

2.3.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ได้ถูกนำมาใช้และประสบความสำเร็จอย่างมากในการใช้งานงานด้านอวกาศ โดยองค์การบริหารการบินและอวกาศแห่งชาติสหรัฐอเมริกาหรือองค์การนาซา (NASA) ได้ใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ตั้งแต่กลางปี ค.ศ. 1960 ในยานอวกาศอะพอลโล (apollo) และบนกระสวยอวกาศ โดยมีช่วงอุณหภูมิการใช้งานอยู่ที่ 60-250°C แต่ส่วนใหญ่จะใช้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100°C และใช้สารอิเล็กโทรไลต์เป็นโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ส่วนวัสดุมีรูพรุนที่นิยมนำมาใช้ทำเป็นขั้วมากที่สุดคือ polytetrafluoroethylene (PTFE) bonded gas diffusion electrodes (Gulzow and Schulze, 2008) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในกลุ่มของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งหมด แต่ต้นทุนการผลิตของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีราคาแพงเนื่องจากจำเป็นต้องใช้แก๊สที่มีความบริสุทธิ์สูงมาก ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดมีความต้องการเชื้อเพลิงในการใช้งานแตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.1 และแผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ แสดงในรูปที่ 2.1



ปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์

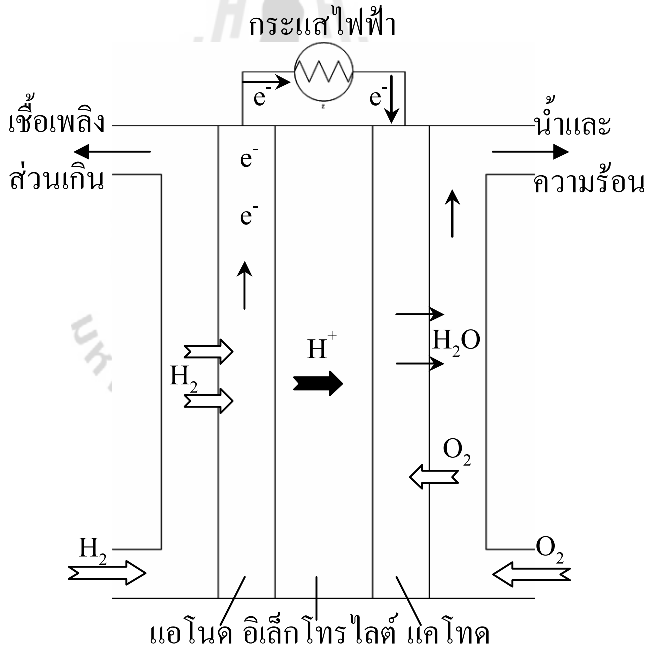
แอโนด : $2H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$

แคโทด : $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$

รูปที่ 2.1 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์

2.3.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เรียกได้อีกแบบว่า เซลล์เชื้อเพลิงชนิดโพลิเมอร์ของแข็ง (Solid Polymer Fuel Cell, SPFC) ถูกพัฒนาครั้งแรกในปี ค.ศ. 1960 โดยบริษัท General Electric ในสหรัฐอเมริกา เพื่อให้องค์การนาซานำไปใช้ในยานอวกาศ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีอิเล็กโทรไลต์เป็นโพลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าด้วยโปรตอน เช่น ซัลโฟเนทโพลีเตตระฟลูออโรเอธิลีน (sulphonated polytetrafluoroethylene, Nafion) ส่วนวัสดุที่นำมาใช้เป็นแอโนดและแคโทดคือ โลหะแพลททินัม ทำให้ต้นทุนการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สูง เพราะทั้งแผ่นโพลิเมอร์และแพลททินัมมีราคาแพง นอกจากนี้จำเป็นต้องใช้แก๊สเชื้อเพลิงเป็นแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่มี CO ไม่เกิน 10 ppm และไม่มีกำมะถันเจือปน เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่ช่วงอุณหภูมิต่ำประมาณ 30-100°C โดยแผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน แสดงในรูปที่ 2.2 และปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงนี้มีลักษณะแบบเดียวกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก



ปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนและกรดฟอสฟอริก

แอโนด : $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

แคโทด : $1/2O_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

รูปที่ 2.2 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนและกรดฟอสฟอริก

2.3.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ถือว่าเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีพัฒนาการสูงที่สุด โดยมากกว่า 20 ปีที่ผ่านมา ระบบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริกได้ถูกติดตั้งและใช้งานอย่างแพร่หลายไปทั่วโลก ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีโปรตอนเป็นตัวนำไฟฟ้า (proton conductor) และมีอุณหภูมิการใช้งานที่ 160-220°C โดยใช้กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์และใช้โลหะแพลททินัมเป็นวัสดุแอโนดและแคโทด เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จำเป็นต้องใช้เชื้อเพลิงซึ่งเป็นแก๊สไฮโดรเจนที่สะอาด โดยต้องมี CO ปริมาณน้อยกว่า 0.5% และกำมะถันไม่เกิน 50 ppm นอกจากนี้ตัวเซลล์ที่ติดตั้งมีขนาดใหญ่ มีประสิทธิภาพของการผลิตกระแสไฟฟ้าต่ำและต้องใช้วัสดุที่ทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดได้ดี โดยแผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้แสดงในรูปที่ 2.2

ตารางที่ 2.1 ความต้องการเชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด (Larminie and Dicks, 2003)

Gas species	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
H_2	Fuel	Fuel	Fuel	Fuel	Fuel
CO	Poison (> 10 ppm)	Poison	Poison (> 0.5%)	Fuel[a]	Fuel[a]
CH_4	Diluent	Diluent	Diluent	Diluent[b]	Diluent[b]
CO_2 and H_2O	Diluent	Poison[c]	Diluent	Diluent	Diluent
S (as H_2S and COS)	Few studies, to date	Unknow	Poison (> 50 ppm)	Poison (> 0.5 ppm)	Poison (> 1.0 ppm)

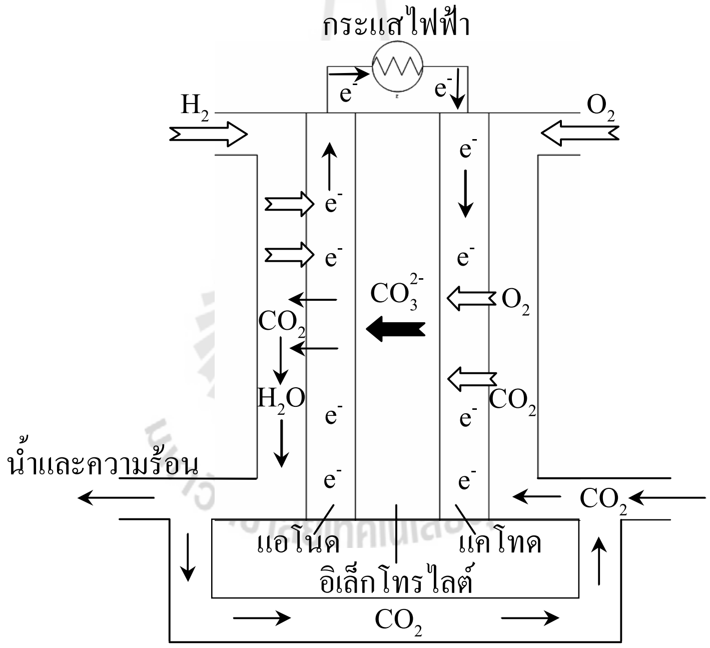
หมายเหตุ : a In reality CO reacts with H_2O producing H_2 and CO_2 via the shift reaction : $CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$ and CH_4 with H_2O reforms

b A fuel in the internal reforming MCFC and SOFC

c The fact the CO_2 is a poison for the AFC more or less rules out its use with reformed fuel

2.3.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม

วัสดุอิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีตัวนำคือ คาร์บอเนตไอออน (CO_3^{2-}) ใช้วัสดุอิเล็กโทรไลต์เป็นสารลิเธียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) ผสมกับโปแตสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) บรรจุอยู่ในโครงสร้างของสารอัลฟาลิเธียมอะลูมิเนต (α-lithium-aluminate) โดยใช้นิกเกิลออกไซด์ (NiO) เป็นวัสดุแคโทดและโลหะนิกเกิลนำมาใช้เป็นวัสดุแอโนด เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีอุณหภูมิการใช้งานที่ประมาณ 650°C สามารถประยุกต์ใช้แก๊สเชื้อเพลิงได้หลายชนิด เช่น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ เป็นต้น แต่มีข้อเสียคือ ที่สภาวะอุณหภูมิสูงจะเกิดการกัดกร่อนจากสารอิเล็กโทรไลต์ค่อนข้างมาก ทำให้ประสิทธิภาพและอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง โดยแผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม แสดงในรูปที่ 2.3



ปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม

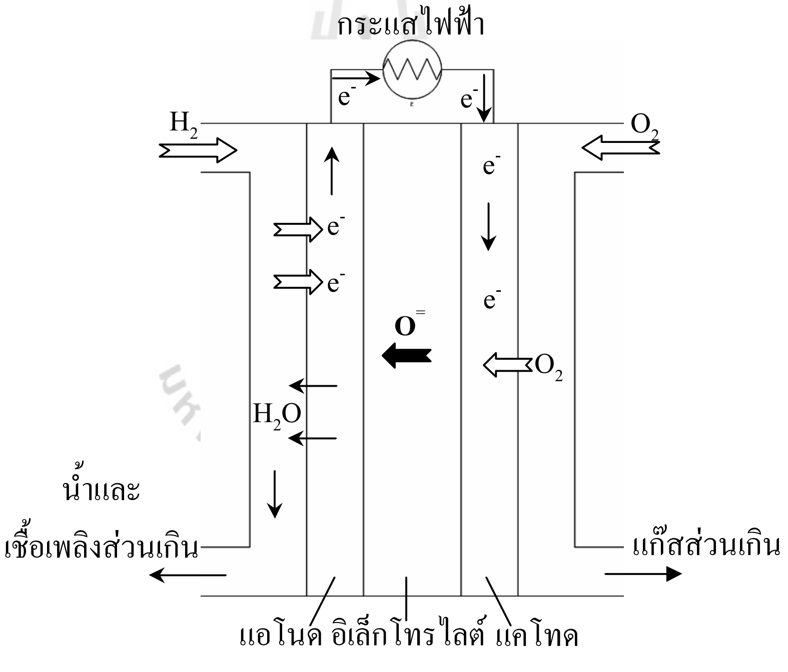
แอโนด : $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$

แคโทด : $1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$

รูปที่ 2.3 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม

2.3.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งเป็นที่รู้จักและมีการพัฒนาเพิ่มมากขึ้นตั้งแต่ปี ค.ศ. 1960 โดยมีลักษณะสำคัญคือ การนำด้วยออกซิเจนไอออน (oxygen-ion conducting) วัสดุอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็งทำจากสารประกอบเซรามิกและมีอุณหภูมิการใช้งาน 650-1000°C แต่มีข้อได้เปรียบหลายประการคือ สามารถใช้กับเชื้อเพลิงได้หลายประเภท โดยเฉพาะเชื้อเพลิงประเภทไฮโดรคาร์บอน เช่น แก๊สธรรมชาติ เอทานอล เมทานอล และไม่จำเป็นต้องใช้แพลทตินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ให้ประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าสูง ซึ่งอาจสูงถึง 60-70% เมื่อสามารถนำความร้อนที่ได้จากการผลิตไฟฟ้าภายในเซลล์มาใช้ร่วมกับพลังงานไฟฟ้าที่ผลิตได้ แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง แสดงในรูปที่ 2.4 นอกจากนี้ลักษณะเฉพาะและการนำไปใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด แสดงไว้ในตารางที่ 2.2



ปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

แอโนด : $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$

แคโทด : $O_2 + 2e^- \rightarrow 2O^{2-}$

รูปที่ 2.4 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

ตารางที่ 2.2 ลักษณะเฉพาะของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด (Larminie and Dicks, 2003; Föger, 2008)

Fuel cell type	Operating temperature	Mobile ion/ electrolyte	Electrodes/reactions	Power densities	Application and notes
Alkaline	50-200°C	OH^-/ KOH	Anode : Pt, Ni, others/ $2H_2 + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O + 2e^-$ Cathode : Pt or Ag/ $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^-$	< 200 mW/cm^2	Used in space vehicles, e.g. Apollo shuttle
Proton exchange membrane	30-100°C	H^+/ Nifion type	Anode : Pt/ $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ Cathode : Pt/ $1/2O_2 + H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O$	> 500 mW/cm^2	Vehicles and mobile applications, and for lower power CHIP systems
Direct methanol	20-90°C	H^+/ Nafion type	Anode : Pt, Pt-Ru/ $CH_3OH + H_2O \longrightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ Cathode : Pt/ $3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow 3H_2O$	> 500 mW/cm^2	Suitable for portable electronic systems of low power, running for long times
Phosphoric acid	~220°C	H^+/ Phosphoric acid	Anode : Pt/ $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ Cathode : Pt/ $1/2O_2 + H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O$	< 100 mW/cm^2	Large numbers of 200-kW CHIP system in use
Molten carbonate	~650°C	CO_3^{2-}/ Alkali carbonate in $LiAlO_2$ matrix	Anode : Ni/ $H_2 + CO_3^{2-} \longrightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \longrightarrow 2CO_2 + 2e^-$ Cathode : Li doped NiO/ $1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \longrightarrow 2CO_3^{2-}$	100-150 mW/cm^2	Suitable for medium- to large-scale CHIP systems, up to MW capacity
Solid oxide	500-1000°C	O^{2-}/ 3YSZ, 8YSZ, GDC, SDC, LSGM	Anode : Ni-cermet/ $H_2 + O^{2-} \longrightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \longrightarrow CO_2 + 2e^-$ Cathode : Perovskites/ $O_2 + 2e^- \longrightarrow 2O^{2-}$	Small Cells up to 1 W/cm^2	Suitable for all sizes of CHIP systems, 2kW to multi-MW

2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

2.4.1 ส่วนประกอบหลักของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

2.4.1.1 อิเล็กโทรไลต์

เป็นส่วนที่อยู่ระหว่างขั้วแอโนดและแคโทด ทำหน้าที่นำไอออนจากขั้วหนึ่งไปยังอีกขั้วหนึ่งขึ้นกับชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงและยังเป็นตัวกั้นแยกระหว่างแก๊สเชื้อเพลิงกับตัวออกซิแดนท์ในเซลล์เชื้อเพลิงอีกด้วย โดยสารที่นำมาทำเป็นอิเล็กโทรไลต์ต้องมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

1. เป็นตัวนำไอออนของออกซิเจนที่ดีกล่าวคือ การนำไฟฟ้าของวัสดุเป็นการนำด้วยไอออน (ionic conductivity) และไม่ยอมให้อิเล็กตรอนวิ่งผ่านอิเล็กโทรไลต์ เพื่อให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุด
2. สามารถทนการเปลี่ยนแปลงทางด้านเคมี ขนาดและรูปร่างได้ทั้งในสภาวะรีดิวส์และออกซิไดส์
3. มีความหนาแน่นสูงเพื่อป้องกันแก๊สเชื้อเพลิงหรือตัวออกซิแดนท์แพร่ผ่านไปยังอิเล็กโทรดอีกด้านหนึ่งในขณะใช้งาน
4. มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวที่พอเหมาะกับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง ทั้งในช่วงการเผาหลังขึ้นรูปและระหว่างการใช้งาน

2.4.1.2 แอโนด

เป็นส่วนที่แก๊สเชื้อเพลิงเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้น อิเล็กตรอนถูกปล่อยออกจากแอโนดวิ่งผ่านวงจรภายนอกไปยังแคโทด โดยสารที่นำมาเป็นแอโนดควรมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

1. ทนสภาพรีดิวส์ได้
2. มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางเคมี รูปร่างและขนาดไม่เปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารที่ใช้ทำเป็นแอโนดในขณะที่ทำการเผาหลังจากขึ้นรูปแล้วหรือแม้แต่ในขณะใช้งานที่อุณหภูมิสูงเมื่ออยู่ในระบบของเซลล์เชื้อเพลิง
3. สัมประสิทธิ์การขยายตัวและหดตัวเมื่อได้รับความร้อนต้องเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง
4. มีการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอน (electron conductivity)
5. มีความพรุนตัวที่เหมาะสม เพื่อยอมให้แก๊สเชื้อเพลิงผ่านเข้าไปถึงบริเวณรอยต่อของแอโนดและอิเล็กโทรไลต์เพื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้น
6. ต้องมีความเป็นคาตาลิตท์ที่ไวเพียงพอ

2.4.1.3 แคโทด

เป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าขึ้นในบรรยากาศของออกซิเจนหรืออากาศ และทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนขึ้น ออกซิเจนในสภาวะแก๊สถูกรีดิวส์เป็นไอออนของออกซิเจนโดยการรับอิเล็กตรอนจากภายนอกของเซลล์ โดยสารที่ใช้ทำแคโทดต้องมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

1. มีค่าการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอนสูง
2. ทนสภาวะออกซิไดส์ได้ มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางเคมี รูปร่างและขนาดไม่เปลี่ยนแปลงในสภาวะอุณหภูมิและบรรยากาศขณะใช้งานรวมไปถึงการเผาหลังขึ้นรูปเช่นเดียวกับวัสดุแอโนด
3. สัมประสิทธิ์การขยายตัวและหดตัวเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปจะต้องเหมาะสมเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่นของเซลล์เชื้อเพลิง
4. ความพรุนตัวต้องมีพอให้ออกซิเจนหรืออากาศที่เป็นสารออกซิแดนท์ผ่านเข้าไปได้ถึงบริเวณที่ต่อกันระหว่างแคโทดและอิเล็กโทรไลต์

2.4.1.4 ตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์

มีหน้าที่หลักคือ เชื่อมระหว่างแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงหนึ่งกับแอโนดของอีกเซลล์เชื้อเพลิงถัดไป และเป็นตัวกั้นระหว่างแก๊สเชื้อเพลิงกับสารออกซิแดนท์ของแต่ละเซลล์ โดยสารที่นำมาทำเป็นตัวเชื่อมต่อต้องมีคุณสมบัติดังนี้

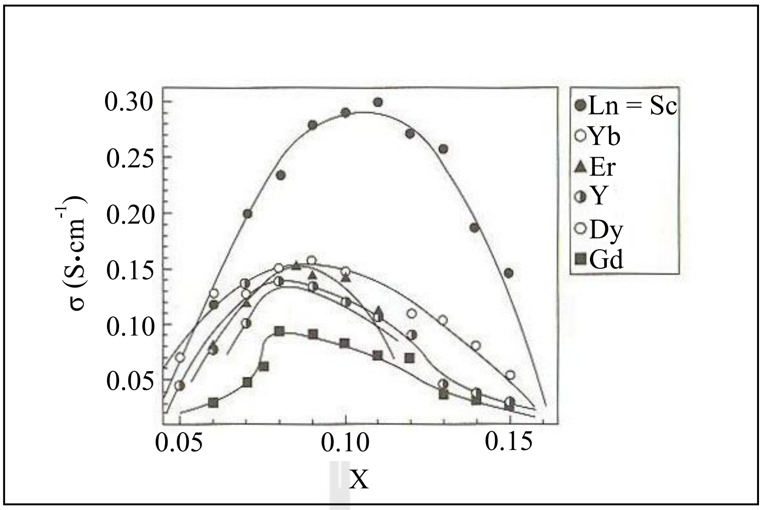
1. มีการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอน เพื่อให้อิเล็กตรอนจากแอโนดวิ่งผ่านเข้าไปสู่แคโทดของอีกเซลล์หนึ่งได้
2. ทนได้ทั้งสภาวะรีดิวส์และออกซิไดส์
3. มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางด้านเคมี รูปร่างและขนาดไม่เปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟสของสาร ทั้งในขณะที่ทำการเผาหลังจากขึ้นรูปแล้วและในขณะใช้งานที่อุณหภูมิสูง
4. สัมประสิทธิ์การขยายตัวและหดตัวเมื่อได้รับความร้อนต้องเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง
5. มีความหนาแน่นสูงเพื่อป้องกันไม่ให้แก๊สวิ่งผ่านตัวเชื่อมต่อ
6. มีความแข็งแรงเชิงกลสูงในระหว่างที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูง

2.5 การพัฒนาวัสดุสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

2.5.1 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งชนิด ZrO_2-based

2.5.1.1 วัสดุอิเล็กโทรไลต์

วัสดุ pure ZrO_2 ไม่เหมาะสมสำหรับการนำมาใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง เนื่องจากมีการนำไฟฟ้าแบบออกไซด์ไอออนในตัวเองต่ำ (low intrinsic oxide-ion conductivity) และเมื่อเกิดการเปลี่ยนเฟสจากโมโนคลินิก (monoclinic) ไปเป็นเฟสแบบเตตระโกนอล (tetragonal) ที่อุณหภูมิ 1170°C จะมีการหดตัวของปริมาตรสูงประมาณ 9% โครงสร้างที่เหมาะสมสำหรับการนำไฟฟ้าแบบออกไซด์ไอออนคือ โครงสร้างแบบคิวบิก ซึ่งเสถียรอยู่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 2370°C เท่านั้น การที่จะทำให้โครงสร้างคิวบิกมีความเสถียรที่อุณหภูมิห้องนั้น สามารถทำได้โดยการแทนที่บางส่วนใน Zr ด้วยธาตุอัลคาไลน์เอิร์ท (alkaline-earth element) เช่น ธาตุ Ca Mg และ Sr หรือธาตุแรร์เอิร์ท (rare-earth element) เช่น Sc และ Y และที่สำคัญไปกว่านั้น การโดปด้วยไอออนบวกที่มีประจุ +2 และ +3 แทนที่เข้าไปในตำแหน่งของ Zr^{4+} จะทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) ซึ่งเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการนำไฟฟ้าแบบออกไซด์ไอออน ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าแบบไอออนิกสูงขึ้น ในรูปที่ 2.5 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ doped-YSZ ที่อุณหภูมิ 1000°C พบว่าวัสดุ YSZ มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเมื่อเติม Y_2O_3 ในปริมาณ 8 โมลเปอร์เซ็นต์ และเมื่อเพิ่มปริมาณการโดปมากขึ้น ค่าการนำไฟฟ้าจะลดลงตามลำดับ ดังนั้นสารที่นิยมใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในปัจจุบันคือ ZrO_2 ที่โดป Y_2O_3 ปริมาณ 8 โมลเปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้วัสดุ ScSZ (scandia stabilized zirconia) มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าส่วนผสมอื่นและ YSZ ทั้งนี้เนื่องจาก Sc^{3+} มีรัศมีของไอออน (ionic radius) ใกล้เคียงกับ Zr^{4+} มากกว่า Y^{3+} แต่นักวิจัยพัฒนาส่วนใหญ่ยังไม่ให้ความสนใจกับ ScSZ มากนัก ซึ่งมีเหตุผลหลายประการ ไม่ว่าจะเป็นด้านราคาสาร Sc มีราคาสูง หาได้ยากและเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานานจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปเป็นเตตระโกนอล ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าต่ำลงมากกว่า YSZ แต่ปัญหานี้สามารถปรับปรุงได้โดยเพิ่มปริมาณการโดป Sc_2O_3 ให้มากขึ้น (Nomura, Mizutani, Kawai, Nakamura, and Yamamoto, 2000) หรือทำการโดปร่วม (co-doping) ด้วย In_2O_3 (Kondoh, Shiota, Tomii, Ito, and Kawachi, 2002) โดยสมบัติบางประการที่สำคัญและค่าการนำไฟฟ้าของ Y_2O_3- และ Sc_2O_3-ZrO_2 แสดงไว้ในตารางที่ 2.3



รูปที่ 2.5 ปริมาณการโดปต่อค่าการนำไฟฟ้าของ doped-YSZ ที่อุณหภูมิ 1000°C (Huang, 2008)

ตารางที่ 2.3 สมบัติของ Y_2O_3 และ Sc_2O_3 แทนที่บางส่วนใน ZrO_2 (Minh and Takahashi, 1995; Ishihara, Sammes, and Yamamoto, 2003)

Dopant (M_2O_3)	Mol% of M_2O_3	Ionic radius (nm)		Conductivity (S/cm) at 1000°C	Bending strength (MPa)	TEC ($\times 10^{-6}$/K)
		Zr^{4+}	M^{3+}			
Y_2O_3	3	0.079	0.092	0.05	1200	10.8
Y_2O_3	8	0.079	0.092	0.13	230	10.5
Sc_2O_3	11	0.079	0.081	0.30	255	10.0

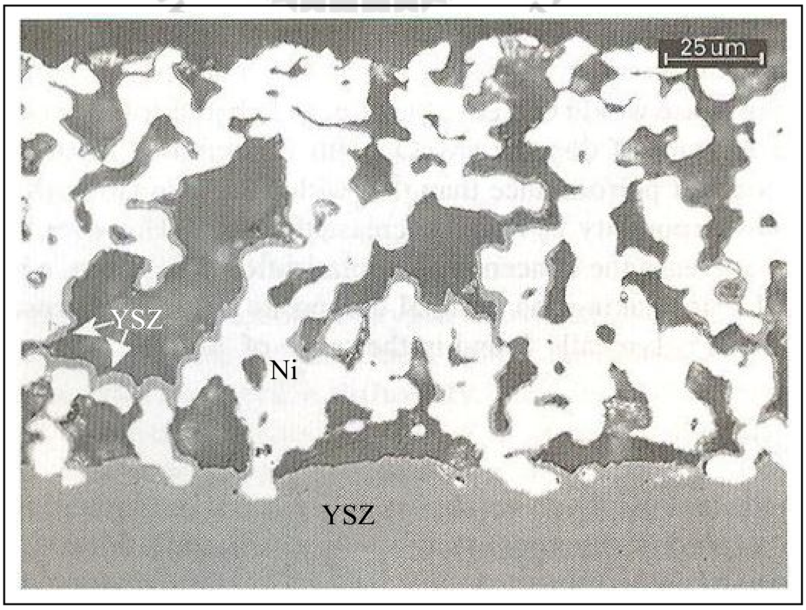
2.5.1.2 วัสดุแคโทด

วัสดุแคโทดที่นิยมนำมาใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่มี YSZ เป็นอิเล็กโทรไลต์คือ $LaMnO_3$-based ซึ่งมีข้อดีเหนือกว่าวัสดุตัวอื่น เช่น วัสดุ $LaFeO_3$-based และ $LaCoO_3$-based เนื่องจากมีความสมดุลทางด้านการนำไฟฟ้า ปฏิกิริยาทางเคมี electrocatalytic activity และสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (Thermal Expansion Coefficient, TEC) แม้ว่าวัสดุ $LaCoO_3$-based จะมีค่าการนำไฟฟ้าและ electrocatalytic activity สูงกว่า $LaMnO_3$-based ก็ตาม แต่วัสดุ $LaCoO_3$-based ยังทำปฏิกิริยากับ ZrO_2 และมีการขยายตัวเนื่องจากความร้อนสูงกว่า ZrO_2 นอกจากนี้แม้ว่า $LaMnO_3$ จะเป็นตัวนำไฟฟ้าและเป็นตัวรับออกซิเจนที่ดีแล้ว การแทนที่บางส่วน

ด้วยธาตุอัลคาไลน์เอิร์ท เช่น Ca และ Sr เข้าไปใน $LaMnO_3$ เป็นสิ่งที่จำเป็นเพื่อเพิ่มค่าการนำไฟฟ้า และปรับปรุง electrocatalytic activity ให้ดียิ่งขึ้น โดยที่ยังมีค่าการขยายตัวทางความร้อนเข้ากันได้ดีกับวัสดุอิเล็กโทรไลต์

2.5.1.3 วัสดุแอโนด

วัสดุแอโนดที่เป็นโลหะนิกเกิลบริสุทธิ์ไม่เหมาะสมสำหรับนำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง เนื่องจากโลหะนิกเกิลกับ ZrO_2 มีค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนแตกต่างกันมาก และนิกเกิลมีความโน้มเอียง (propensity) ที่จะเกิดการเชื่อมผนึกของอนุภาคสูง ทำให้สูญเสียพื้นที่ผิวสัมผัสที่จะทำปฏิกิริยา และเกิดการแยกชั้นออกจากอิเล็กโทรไลต์ระหว่างอยู่ในวัฏจักรความร้อน (thermal cycling) เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาเหล่านี้ จึงมีการวิจัยวัสดุแอโนดโดยใช้โลหะนิกเกิลผสมกับผงอิเล็กโทรไลต์ เช่น YSZ ซึ่งมีข้อดีหลายประการ โดย*ประการแรก*คือ ช่วยลดความแตกต่างของการขยายตัวระหว่าง Ni และ ZrO_2 ทำให้ไม่เกิดการแยกชั้นระหว่างวัสดุแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ *ประการที่สอง* ช่วยให้มี triple-phase boundary (TPB) จำนวนมากขึ้นเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น *ประการที่สาม* โครงสร้างเป็นรูพรุน ทำให้แน่ใจได้ว่าแก๊สจะสามารถแพร่เข้าไปสู่ส่วนที่เป็น TPB *ประการที่สี่* จากความชอบพอกันของวัสดุแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ช่วยปรับปรุงการยึดเกาะและหลีกเลี่ยงการแพร่ของไอออนบวกระหว่างผิวหน้า และ*ประการสุดท้าย* จากการที่ ZrO_2 ป้องกันการหลอมรวมกันเป็นก้อนของนิกเกิล ทำให้แน่ใจว่าวัสดุแอโนดจะมีความเสถียรเป็นเวลายาวนาน ในรูปที่ 2.6 แสดงตัวอย่างโครงสร้างจุลภาคของวัสดุแอโนด YSZ-Ni



รูปที่ 2.6 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุแอโนด YSZ-Ni (Huang, 2008)

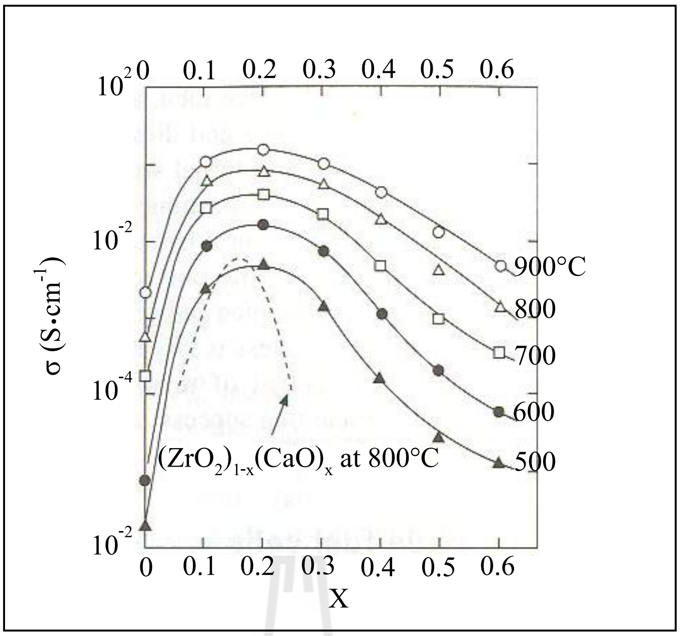
2.5.2 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งชนิด CeO_2-based

2.5.2.1 วัสดุอิเล็กโทรไลต์

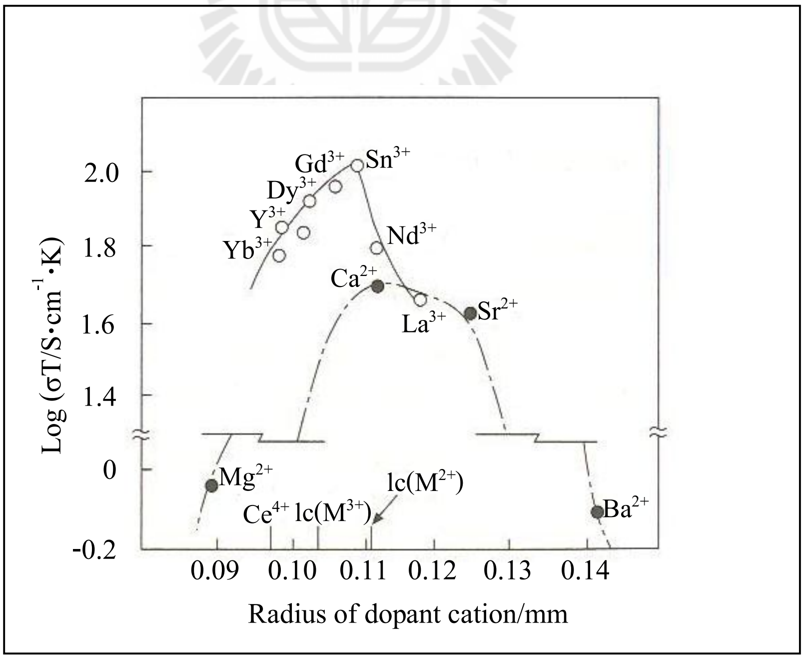
สาร CeO_2-based เป็นอีกหนึ่งวัสดุที่นิยมใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิต่ำลงมา โดยมีโครงสร้างเป็นฟลูออไรท์และมีหน่วยเซลล์แบบ face-centered cubic (FCC) ลักษณะพิเศษอย่างหนึ่งของ pure $CeO_{2-\delta}$ คือ มีการเปลี่ยนแปลงของ oxygen stoichiometry (δ) กับอุณหภูมิและ Po_2 ซึ่งภายใต้บรรยากาศแบบรีดิวส์จะเกิดการเปลี่ยนของ Ce^{4+} ไปเป็น Ce^{3+} ได้อย่างง่ายดาย ทำให้เกิดการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอน โดยทั่วไปแล้วค่าการนำไฟฟ้าของ $CeO_{2-\delta}$ มีค่าต่ำและไม่นิยมนำสาร pure $CeO_{2-\delta}$ มาใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งเช่นเดียวกับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่เป็น ZrO_2 ซึ่งจะต้องทำการแทนที่บางส่วนด้วยประจุบวกของธาตุอัลคาไลน์เอิร์ทและธาตุแรร์เอิร์ทเข้าไปใน Ce^{4+} จะสามารถทำให้เฟสฟลูออไรท์คิวบิกมีความเสถียรที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งเป็นเฟสที่เหมาะสมสำหรับสารตัวนำออกไซด์ไอออน และที่สำคัญกว่านั้นการโดปจะช่วยเพิ่มช่องว่างของออกซิเจนด้วย

โดยทั่วไปแล้วค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ doped CeO_2 จะมีค่าสูงกว่าวัสดุ ZrO_2-based โดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำ แต่ข้อจำกัดของ CeO_2-based คือ มีการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอนที่อุณหภูมิสูงและเมื่ออยู่ในสภาวะที่มีความดันย่อยของออกซิเจนต่ำ (Mogensen, Lybye, Kammer, and Bonanos, 2005; Kharton, Marques, and Atkinson, 2004; Dalslet et al., 2006) สำหรับตัวโดปแต่ละชนิดจะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดอยู่ที่ปริมาณการโดปที่แน่นอน โดยมีพฤติกรรมใกล้เคียงกับวัสดุ ZrO_2-based ดังแสดงในรูป 2.7 และ 2.8 นอกจากนี้ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดสังเกตได้จากผลของขนาดไอออนใกล้เคียงกับขนาดไอออนของ Ce^{4+} ซึ่งทำให้โครงสร้างผลึกมี elastic strain ลดน้อยลง

สารที่นิยมเติมเข้าไปเพื่อเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าใน CeO_2 คือ กาโดลิเนียม (gadolinium, Gd) และซามาเรียม (samarium, Sm) ค่าการนำไฟฟ้าจะสูงขึ้นตามปริมาณการโดปที่เพิ่มขึ้น เช่น 0.20-0.25Gd (Seo, Ryu, Park, Kim, and Song, 2006) สำหรับ $Ce_{1-x}Gd_xO_2$ (CGO) และเมื่อปริมาณการโดปมากขึ้นค่าการนำไฟฟ้าจะลดลง นอกจากนี้ยังมีการศึกษานำสารอื่นเข้ามาโดปเช่น Y_2O_3 และ CaO แต่ค่าการนำไฟฟ้ายังต่ำกว่าการโดปด้วยสาร Gd_2O_3 และ Sm_2O_3 โดยข้อมูลค่าการนำไฟฟ้าของ doped CeO_2 ที่อุณหภูมิ 500 และ 700°C แสดงไว้ในตารางที่ 2.4



รูปที่ 2.7 ปริมาณการโดปที่มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าแบบออกไซด์ไอออนของ $(CeO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ ณ อุณหภูมิต่างกัน (Inaba and Tagawa, 1996)



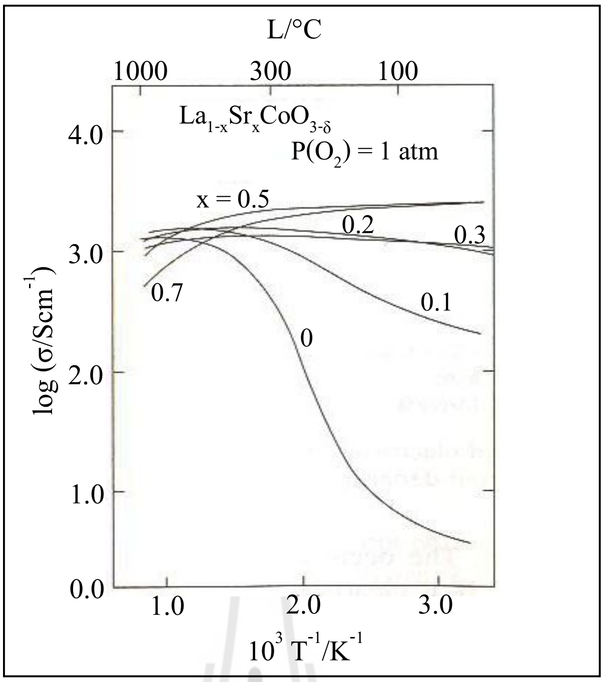
รูปที่ 2.8 ผลของขนาดไอออนที่มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าแบบออกไซด์ไอออนของ doped ceria ที่อุณหภูมิ 800°C (Inaba and Tagawa, 1996)

ตารางที่ 2.4 ค่าการนำไฟฟ้าของ CeO_2-Ln_2O_3 (Ishihara et al., 2003)

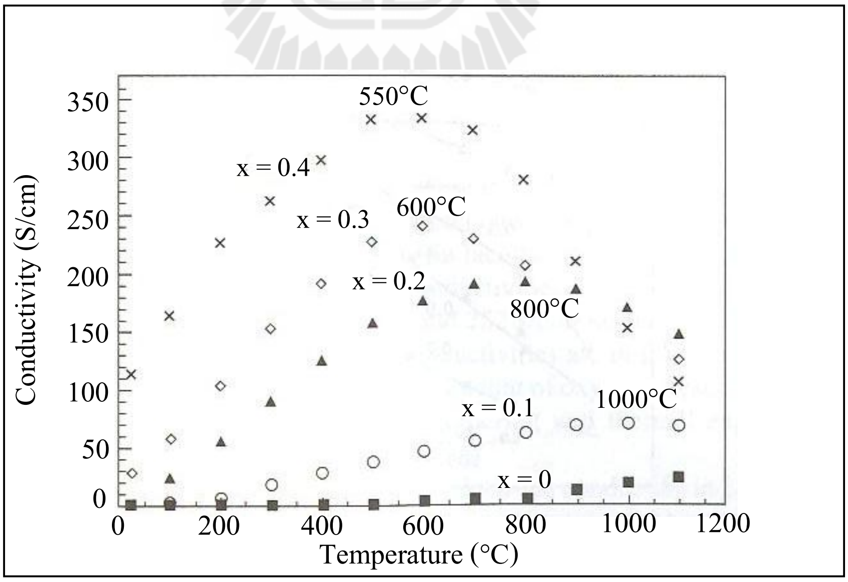
Ln_2O_3	Mol%	Conductivity (S/cm)		Activation Energy (kJ/mol)
		700°C	500°C	
Sm_2O_3	10	3.5×10^{-2}	2.9×10^{-3}	68
Gd_2O_3	10	3.6×10^{-2}	3.8×10^{-3}	70
Y_2O_3	10	1.0×10^{-2}	0.21×10^{-3}	95
CaO	5	2.0×10^{-2}	1.5×10^{-3}	80

2.5.2.2 วัสดุแคโทด

วัสดุ $LaCoO_3$ และ $LaFeO_3$ นิยมใช้เป็นแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิต่ำที่มี CeO_2-based เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ โดยวัสดุทั้งสองไม่ทำปฏิกิริยากับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ ข้อดีนี้เป็นประโยชน์และจำเป็นมากในกระบวนการที่จะต้องนำอิเล็กโทรไลต์และแคโทดมาเผาผนึกพร้อมกัน ซึ่งจะทำให้ลดการเสื่อมสมรรถนะของสารลงไปได้ โดยทั่วไปวัสดุ $LaCoO_3$ และ $LaFeO_3$ นิยมโดปด้วยธาตุอัลคาไลน์เอิร์ท เช่น Ca และ Sr ในตำแหน่ง A-site แต่การโดปในตำแหน่ง B-site ธาตุ Co และ Fe เป็นทางเลือกที่ดีที่สุดและเมื่อเพิ่มระดับการโดปจะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น ในรูปที่ 2.9 แสดงผลของปริมาณ Sr ที่มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของสาร $LaCoO_3$ โดยวัดค่าที่อุณหภูมิต่างกันและมี Po_2 = 1 atm (Mizusaki, Tobuchi, Yamauchi, and Fueki, 1989) มีค่าการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอน ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนพฤติกรรมการนำแบบสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) ไปเป็นแบบโลหะ (metallic) ที่ระดับการโดปและอุณหภูมิต่างกัน ในอีกทางหนึ่ง $LaFeO_3$-based แสดงเพียงแค่พฤติกรรมการนำแบบสารกึ่งตัวนำเท่านั้น ซึ่งมีการนำไฟฟ้าที่ด้อยกว่า $LaCoO_3$-based แม้ว่าค่า TEC ของวัสดุ $LaFeO_3$-based จะเข้ากันได้ดีกับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ CeO_2-based มากกว่า $LaCoO_3$-based ก็ตาม และเพื่อให้เกิดประโยชน์สูงสุด จึงมีการวิจัยโดยนำวัสดุ $LaCoO_3$ และ $LaFeO_3$ ทั้งสองระบบมารวมเข้าด้วยกัน (Tai, Nasrallah, and Anderson, 1995; Tai, Nasrallah, Anderson, Spalin, and Sehlin, 1995) ในรูปที่ 2.10 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่างกันและปริมาณการโดป Sr ของสาร $La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ พบว่าที่ปริมาณ Sr มากกว่า 0.1 จุดสูงสุดของค่าการนำไฟฟ้าของแต่ละอุณหภูมิเลื่อนไปสู่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าเมื่อปริมาณาการโดป Sr เพิ่มขึ้น ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวได้ถูกรายงานไว้ในงานวิจัยของ Stevenson, Armstrong, Carneim, Peterson, and Weber (1996) ซึ่งสัมพันธ์กับการลดลงของ stoichiometry ของออกซิเจนกับอุณหภูมิ โดยส่วนผสมที่เหมาะสมสำหรับระบบ La-Sr-Co-Fe-O คือ $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ ซึ่งมีความสมดุลระหว่างค่าการนำไฟฟ้ากับค่า TEC สำหรับอิเล็กโทรไลต์ CeO_2-based



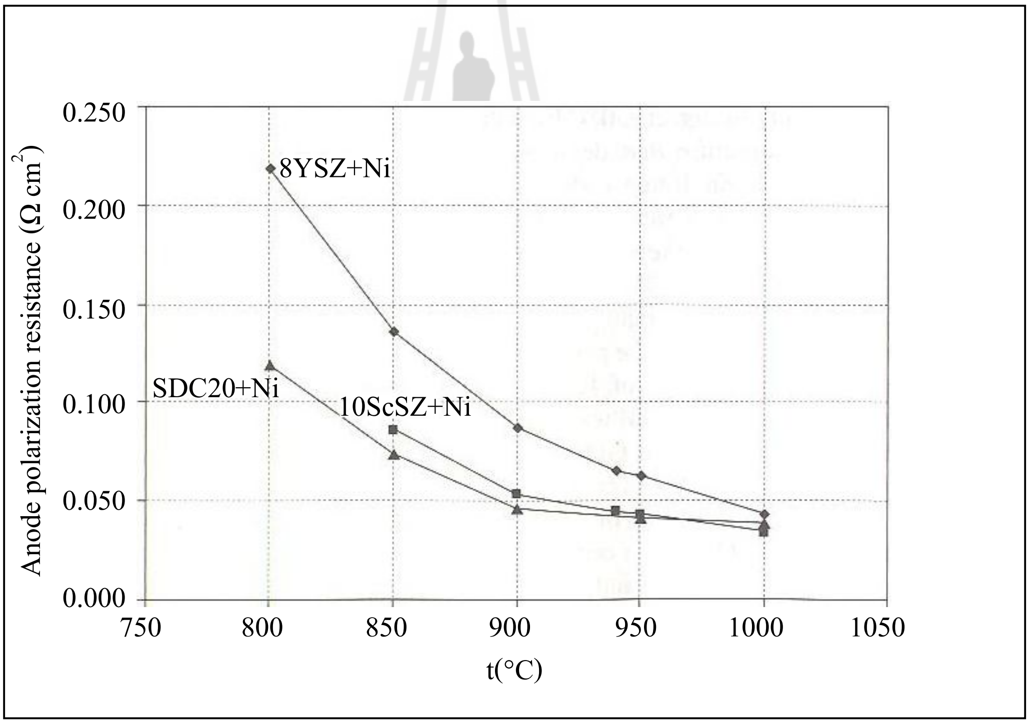
รูปที่ 2.9 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้าของ $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ในสภาวะ Po_2 = 1 atm (Mizusaki et al., 1989)



รูปที่ 2.10 ผลของปริมาณ Sr ที่มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของ $La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ ในบรรยากาศอากาศ (Stevenson et al., 1996)

2.5.2.3 วัสดุแอโนด

วัสดุแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่มีสาร CeO_2-based เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ มีความคล้ายคลึงกับ ZrO_2-based เป็นอย่างมาก เช่น การใช้ส่วนผสมระหว่างวัสดุอิเล็กโทรไลต์ CeO_2 กับโลหะนิกเกิล เพื่อให้ได้รูพรุนทางกายภาพที่มีอัตราส่วนที่เหมาะสม ในรูปที่ 2.11 เปรียบเทียบสมรรถนะของวัสดุแอโนด YSZ+Ni ScSZ+Ni และ Sm-CeO_2 (SDC)+Ni วัดค่าโดย Siemens SFC เห็นได้ชัดเจนว่าวัสดุ SDC+Ni และ ScSZ+Ni ให้ผลออกมาดีกว่า YSZ+Ni โดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำ SDC มีค่า electrode polarization ต่ำกว่า ซึ่งเหมาะสมสำหรับการนำมาใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ข้อดีอีกอย่างหนึ่งที่เห็นได้ชัดเจนของวัสดุแอโนดแบบ CeO_2-based คือ มีความทนทานมากต่อสารซัลเฟอร์ที่อยู่ในแก๊สเชื้อเพลิง ทำให้ลดการเสื่อมลงได้



รูปที่ 2.11 การเปรียบเทียบ polarization resistance ของ YSZ+Ni ScSZ+Ni และ SDC+Ni (Huang, 2008)

2.5.3 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งชนิด $LaGaO_3$-based

2.5.3.1 วัสดุอิเล็กโทรไลต์

$LaGaO_3$-based มีค่าการนำไฟฟ้าด้วยไอออนสูงที่อุณหภูมิต่ำลงมาและมีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์เหมือนกับวัสดุแคโทด โดยการนำไฟฟ้าแบบออกไซด์ไอออนของระบบเพอรอฟสไกต์ได้ถูกรายงานเป็นครั้งแรกโดย Ishihara et al. (1994) และระบบของ Sr และ Mg โดปเข้าไปใน $LaGaO_3$ (LSGM) ถูกรายงานโดย Feng and Goodenough (1994) โดยค่าการนำไฟฟ้าของ LSGM มีค่าสูงเท่ากับ 0.15 S/cm ที่อุณหภูมิ 800°C ซึ่งเป็นค่าที่สูงกว่าค่าการนำไฟฟ้าของ YSZ ที่อุณหภูมิ 1000°C และวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้ยังมีความเสถียรเป็นเวลายาวนานและใช้งานที่ Po_2 ได้กว้าง ($1\text{-}10^{-23}$ atm) รูปที่ 2.12 เปรียบเทียบการนำไฟฟ้าแบบออกไซด์ไอออนของสาร LSGM กับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดอื่น ซึ่งเห็นได้ชัดว่า LSGM มีค่าสูงกว่าสารอิเล็กโทรไลต์ชนิดอื่นที่ช่วงอุณหภูมิ 650-1000°C และแม้ว่าระบบสาร LSGM จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีเยี่ยมก็ตาม แต่สิ่งหนึ่งที่จะต้องระมัดระวังคือ เมื่ออยู่ในสภาวะบรรยากาศแบบรีดิวส์ จะเกิดการรีดิวส์ของ Ga ซึ่งทำให้เกิดการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอนชนิดเอ็น (n-type electronic conduction) นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นและความดันย่อยของออกซิเจนลดลง เช่น ระหว่างการขึ้นรูปวัสดุ LSGM ที่อุณหภูมิสูง สามารถเกิดปฏิกิริยาการสูญเสียของ Ga_2O_3 ใน $LaGaO_3$ ตามปฏิกิริยา ดังสมการที่ 2.1

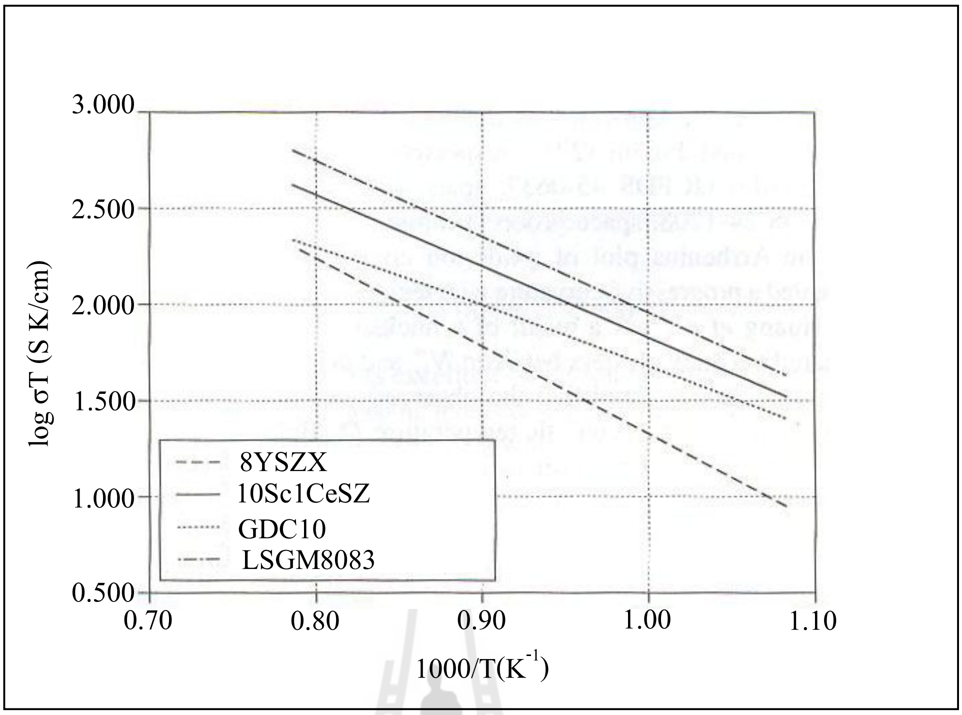
$$(Ga_2O_3)_{LSGM} = Ga_2O_{(g)} + O_{2(g)} \tag{2.1}$$

หรือระหว่างการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิง โดยเกิดขึ้นตามปฏิกิริยา ดังสมการที่ 2.2

$$2H_{2(g)} + (Ga_2O_3)_{LSGM} = Ga_2O_{(g)} + 2H_2O_{(g)} \tag{2.2}$$

จากผลของการสูญเสีย Ga ถือว่าเป็นสิ่งที่สำคัญอย่างยิ่ง เนื่องจากจะทำให้เกิดเฟสอื่นขึ้น ซึ่งเป็นสาเหตุให้การนำไฟฟ้าแบบออกไซด์ไอออนลดลง

นอกจากนี้ Kim and Yoo (2001); Jang and Choi (2002) ได้ศึกษาวิจัยเกี่ยวกับค่าการนำไฟฟ้าแบบอิเล็กตรอนของวัสดุ LSGM โดยใช้วิธี Hebb-Wagner blocking electrode ซึ่งโดยทั่วไปรระดับการนำไฟฟ้าแบบอิเล็กตรอนทั้งชนิดพี (p-type) และชนิดเอ็น (n-type) จะมีค่าสูงกว่าในวัสดุอิเล็กโทรไลต์ ZrO_2-based แต่ต่ำกว่าในวัสดุอิเล็กโทรไลต์ CeO_2-based แต่การเพิ่มปริมาณการโดป Sr และ Mg จะทำให้การนำไฟฟ้าแบบอิเล็กตรอนชนิดพีและเอ็นลดลง



รูปที่ 2.12 Arrhenius plot ของการนำไฟฟ้าด้วยไอออนของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ (Huang, Tichy, Goodenough, and Milliken, 1998)

2.5.3.2 วัสดุแคโทด

วัสดุแคโทดที่ดีที่สุดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งชนิด $LaGaO_3$-based มีความคล้ายคลึงกับวัสดุแคโทดที่ใช้กับ CeO_2-based ตัวอย่างเช่น $LaCoO_3$-based โดยการเลือกใช้วัสดุแคโทดนั้นจะต้องขึ้นอยู่กับว่าสาร $LaCoO_3$-based จะต้องมีความเข้ากันได้ทางเคมีกับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด $LaGaO_3$-based เพื่อให้มี electrocatalytic activity ที่ดีเยี่ยม (Huang, Feng, Goodenough, and Schmerling, 1996) และนอกจากนี้ค่าการขยายตัวทางความร้อนระหว่างวัสดุ doped-$LaCoO_3$ กับ LSGM สามารถปรับปรุงแก้ไขให้ดีขึ้นได้ โดยการทำให้วัสดุแคโทดมีลักษณะเป็นแผ่นฟิล์มบางวางอยู่บนอิเล็กโทรไลต์ที่เป็น LSGM ซึ่งมีความหนามากกว่า นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับวัสดุแคโทดชนิดอื่นที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ เพื่อนำมาใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งชนิด $LaGaO_3$-based คือ สาร $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ แต่ยังคงมีศักยภาพต่ำกว่าวัสดุแคโทดดังต่อไปนี้ ได้แก่ $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$ $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ $La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$ และ $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_{3-\delta}$ (Huang, Lee, and Goodenough, 1998; Huang, Wan, and Goodenough, 2001a)

2.5.3.3 วัสดุแอโนด

วัสดุแอโนดที่เป็นตัวเลือกสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งชนิด $LaGaO_3$-based คือ ส่วนผสมของวัสดุ LSGM กับโลหะนิกเกิล เช่นเดียวกันกับวัสดุแอโนดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งชนิด ZrO_2-based และ CeO_2-based แต่อย่างไรก็ตาม จากการทดสอบพบว่ามีการเสื่อมของเซลล์อย่างรวดเร็ว (Huang, Feng, and Goodenough, 1997) โดยสาเหตุนั้นเกิดจากการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนของโลหะนิกเกิลและเกิดการทำปฏิกิริยาระหว่างสาร LSGM กับนิกเกิลโดยเมื่อทำการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของวัสดุแอโนดแล้วพบว่าให้ผลสนับสนุนกับกลไกดังกล่าว (Huang et al., 1997) ซึ่ง LSGM จะทำปฏิกิริยากับ NiO กลายเป็น $LaNiO_3$ และ La_2NiO_4 ระหว่างกระบวนการการขึ้นรูป เพื่อแก้ไขปัญหาความไม่เสถียรนี้ จะนำวัสดุ CeO_2+Ni มาใช้เป็นวัสดุแอโนดแทนวัสดุประกอบ LSGM+Ni ซึ่งวัสดุ CeO_2+Ni ผ่านการทดสอบแล้วว่าเป็นวัสดุแอโนดที่ดีเยี่ยม แต่มีข้อเสียตรงที่มีการนำไฟฟ้าแบบผสมของ CeO_2 ในบรรยากาศแบบรีดิวส์ แม้ว่าการทำวิธีนี้จะช่วยปรับปรุงทำให้เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งชนิด $LaGaO_3$-based มีเสถียรภาพที่ดีขึ้น แต่ก็ยังมีการทำปฏิกิริยาระหว่างสาร LSGM กับนิกเกิลที่ผิวหน้าสัมผัสของแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ได้อยู่ เพื่อหลีกเลี่ยงการสัมผัสโดยตรงระหว่าง LSGM กับนิกเกิลทำได้โดยการใช้ชั้น buffer ที่เป็นสาร doped-CeO_2 นำมากั้นตรงกลางระหว่างวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด LSGM และวัสดุแอโนด ทำให้มีสมรรถนะทางไฟฟ้าดีขึ้น (Huang, Feng, and Goodenough, 1998) อย่างไรก็ตาม LSGM กับ CeO_2 ยังเกิดปฏิกิริยาต่อกันอยู่ ในงานวิจัยของ Hrovat, Ahmad-Khanlou, Samardzija, and Holc (1999) ได้รายงานไว้ว่าสาร La_2O_3 ในวัสดุ LSGM จะเกิดการแพร่ไปสู่ CeO_2 ได้อย่างง่ายดายและเกิด solid solution เป็น $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ ที่อุณหภูมิ 1300°C และเกิดเฟสของสาร $LaSrGa_3O_7$ ที่มีความต้านทานสูงขึ้นในเนื้อวัสดุ LSGM ระหว่างการขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 1300-1350°C นอกจากนี้ยังมีการวิจัยเกี่ยวกับชั้น buffer เพื่อป้องกันการทำปฏิกิริยาระหว่างสาร LSGM และ CeO_2 โดยเสนอให้ทำการเปลี่ยนส่วนผสมของชั้น buffer เพื่อป้องกันการแพร่ของ La เช่น การใช้วัสดุ $La_{0.4}Ce_{0.6}O_{2-\delta}$ เป็นชั้น buffer แทนการใช้สาร $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ ที่นิยมใช้กันทั่วไป ทั้งนี้เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดเฟสของ $LaSrGa_3O_7$ ซึ่งทำให้ช่วยปรับปรุงทั้ง power density และทำให้เซลล์มีความเสถียรเป็นเวลายาวนานขึ้น (Huang, Wan, and Goodenough, 2001b)

ข้อดีและข้อเสียของตัวนำออกไซด์ไอออนที่มีการศึกษาอย่างกว้างขวางมากที่สุด แสดงในตารางที่ 2.5 และจากข้อจำกัดต่าง ๆ จึงมีผู้วิจัยพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ขึ้นมาเพื่อเป็นตัวเลือกทดแทน โดยวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่กำลังเป็นที่น่าสนใจในปัจจุบันคือ วัสดุ $La_2Mo_2O_9$ ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าด้วยไอออนสูงที่ช่วงอุณหภูมิปานกลาง

ตารางที่ 2.5 ข้อดีและข้อเสียของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นตัวเลือกสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Weber and Ivers-Tiffée, 2004)

YSZ	CGO	LSGM	SSZ
Advantages Excellent stability in oxidizing and reducing environment	Mixed electronic and ionic conductor at low Po_2	Good compatibility with cathode materials	Excellent stability in oxidizing and reducing environment
Excellent mechanical stability (particularly, for 3YSZ) > 40,000 h of fuel cell operation possible High quality raw materilas available			Better long-term stability than 8YSZ
Disadvantages Low ionic conductivity (espectially for 3YSZ) Incompatibility with some cathode materials	Electronic conduction at low Po_2 Low open circuit voltage (OCV), mechanical stability, availability and price of Gd	Phase stability, Ga-evaporation at low Po_2 In compatibility with NiO, mechanical stability, availability and price of Ga	Availability and price of Sc

2.6 วัสดุอิเล็กโทรไลต์แลนทานัมโมลิปดินัมออกไซด์ ($La_2Mo_2O_9$)

สารชนิดนี้ถูกเริ่มศึกษาโดย Lacore, Goutenoire, Bohnke, Retoux, and Laligant (2000) โดย $La_2Mo_2O_9$ มีพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงเฟสจากโมโนคลินิกหรืออัลฟาเฟส (α-phase) ซึ่งเป็นเฟสที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิห้อง ไปเป็นคิวบิกหรือเบตาเฟส (β-phase) ที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 500-580°C และหลังจากอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสนี้เองจะทำให้วัสดุมีค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นประมาณสองเท่าตัว ซึ่งการเปลี่ยนแปลงเฟสนี้เป็นลักษณะที่สามารถเปลี่ยนกลับไปมาได้ (reversible phase transition) โดย Goutenoire, Isnard, Retoux, and Lacorre (2000) รายงานค่าแลตทิซพารามิเตอร์

ของเฟสคิวบิกไว้คือ a = 7.2014 Å อยู่ใน space group $P2_13$ มีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 0.06-0.08 S/cm ที่อุณหภูมิ 800°C (Goutenoire et al., 2000) และสำหรับ α-$La_2Mo_2O_9$ จัดอยู่ใน space group $P2_1$ โดยมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์คือ a = 7.1426 Å b = 7.1544 Å c = 7.1618 Å และมีมุม β = 89.538° (Evans, I.R., Howard, J.A.K., and Evans, J.S.O., 2005) ซึ่งในแต่ละงานวิจัยได้มีการรายงานค่าแลตทิซพารามิเตอร์แตกต่างกันเล็กน้อย ทั้งนี้ขึ้นกับอัตราการทำให้เย็นตัว ของตัวอย่างขณะเตรียม (Voronkova, Yanovskiĭ, and Kharitonova, 2005) และขึ้นกับปริมาณสิ่งเจือปน (impurity) ในวัสดุ (Lacorre et al., 2000)

2.6.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Goutenoire et al. (2001) ได้ศึกษาเกี่ยวกับสาร $(La_{2-x}M_x)Mo_2O_9$ โดย M = Sr Ba K Bi และ $La_2(Mo_{2-x}M_x)O_9$ โดย M = Re S W Cr V ทำการเตรียมสารด้วยวิธี solid-state reaction หลังจากบดผสมสารแล้วนำสารมาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นเผาแช่ที่อุณหภูมิ 700-1100°C ทั้งนี้ขึ้นกับสารที่ใช้เป็นตัวโดป และปล่อยให้เย็นตัวลงอย่างช้า ๆ ก่อนนำมาวัดค่าการนำไฟฟ้า จากนั้นนำสารหลังผ่านการเผาแคลไซน์มาอัดขึ้นรูปและนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 700-1100°C พบว่าชิ้นงานมีความหนาแน่น 70-80% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ผลของค่าการนำไฟฟ้าพบว่าส่วนผสมที่โดปด้วย Sr Ba K Bi S W Cr และ V ไม่เกิดการกระโดดของค่าการนำไฟฟ้า โดยค่าการนำไฟฟ้าของส่วนผสมที่โดปด้วย Bi(5%) W(15%) และ V(2.5%) มีค่าเท่ากับ 6.96×10^{-2} 6.04×10^{-2} และ 5.20×10^{-2} S/cm ตามลำดับ ซึ่งมีค่าต่ำกว่า β-$La_2Mo_2O_9$ เล็กน้อยคือ 8.02×10^{-2} S/cm ที่อุณหภูมิ 800°C และส่วนผสมที่โดปด้วย Ba(10%) K(5%) และ Sr(5%) มีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 2.74×10^{-3} 5.65×10^{-3} และ 6.03×10^{-3} S/cm ตามลำดับ ซึ่งมีค่าต่ำกว่า β-$La_2Mo_2O_9$ ที่อุณหภูมิ 800°C และที่อุณหภูมิ 500°C มีเพียงส่วนผสมเดียวคือ Cr(50%) มีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 5.42×10^{-4} S/cm ซึ่งมีค่าสูงกว่า α-$La_2Mo_2O_9$ ที่มีค่าเท่ากับ 4.60×10^{-5} S/cm

Wang and Fang (2002) ได้ศึกษาเกี่ยวกับสาร $(La_{1-x}Ca_x)_2Mo_2O_{9-\delta}$ โดย x = 0 0.05 0.1 และ 0.15 จากนั้นนำสารที่เตรียมได้ไปทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง และนำชิ้นงานไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 950°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ผลวิเคราะห์เฟสด้วย XRD พบว่าส่วนผสมที่มีตัวโดปเกิดเฟสเจือปนของ $CaMoO_4$ ขึ้นและเมื่อโดปในปริมาณมากขึ้นพบว่าความสูงพีคของเฟสเจือปนสูงขึ้น

Yi, Fang, Wang, and Zhang (2003) ได้ศึกษาเกี่ยวกับสาร $La_2Mo_2O_9$ โดยเตรียมสารแบบ sol-gel และสารที่เตรียมได้นำไปอบที่อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 570°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเผาต่อที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง มีค่าความหนาแน่นของชิ้นงานประมาณ 80% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ผลค่าการนำไฟฟ้าพบว่าชิ้นงานที่มีผลึกขนาดเล็กมีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่าชิ้นงานที่มีผลึกขนาดใหญ่

Georges et al. (2003) ได้ศึกษาเกี่ยวกับสาร $La_{2-x}R_xMo_2O_9$ โดย R = Nd Gd Y เตรียมสารด้วยวิธี solid-state reaction นำสารไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเผาแคลไซน์ต่อที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำชิ้นงานไปเผาผนึกที่ 950°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าชิ้นงานมีความหนาแน่น 80-90% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ผลของค่าการนำไฟฟ้าพบว่าทุกส่วนผสมที่มีตัวโดปมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า $La_2Mo_2O_9$

Subasri, Nafe, and Aldinger (2003) ทำการศึกษาเกี่ยวกับสาร $La_2Mo_2O_9$ ที่เตรียมด้วยวิธี Pechini โดยนำสารไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C และนำสารหลังเผาแคลไซน์ไปทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนเฟสด้วย DTA พบว่าเกิดการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิประมาณ 535 ± 3°C

Marrero-Lopez, Ruiz-Morales, Nunez, Abrantes, and Frade (2004) ทำการศึกษาเกี่ยวกับสาร $La_2Mo_2O_9$ ที่เตรียมด้วยวิธี solid-state reaction เปรียบเทียบกับ freeze-dried โดยสารที่เตรียมจากวิธี solid-state reaction ทำการเผาแคลไซน์ที่ 500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทำการบดและเผาต่อที่อุณหภูมิ 950°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ส่วนสารที่เตรียมด้วยวิธี freeze-dried นำมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์เฟสของสารด้วย XRD พบว่าสารที่เตรียมแบบ freeze-dried สามารถเกิดเฟสได้ที่อุณหภูมิ 400°C ส่วนสารที่เตรียมด้วยวิธี solid-state reaction ต้องทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850°C จึงจะได้เฟสเดี่ยวตามต้องการ ผลวิเคราะห์ด้วย DSC เพื่อตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงเฟสพบว่าเกิดการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิ 569°C ส่วนผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานหลังเผาผนึกที่ 1050°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เปรียบเทียบการเตรียมทั้ง 2 วิธี พบว่าชิ้นงานที่เตรียมด้วยวิธี solid-state reaction มีความหนาแน่น 80% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ส่วนชิ้นงานที่เตรียมแบบ freeze-dried มีความหนาแน่นสูงกว่า 95% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี และมีขนาดเกรนประมาณ 1-5 μm ผลค่าการนำไฟฟ้าพบว่าชิ้นงานที่เตรียมด้วยวิธี freeze-dried หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าชิ้นงานที่เตรียมด้วยวิธี solid-state reaction และสูงกว่าชิ้นงานที่เตรียมด้วยวิธี freeze-dried หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 950°C

Marrero-Lopez, Nunez, Abril, Lavin, Rodriguez-Mendoza, and Rodiguez (2004) ได้ศึกษาเกี่ยวกับสาร $La_{2-x}Eu_xMo_2O_9$ โดยเตรียมสารด้วยวิธี freeze-dried นำสารมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และปล่อยให้เย็นตัวอย่างช้า ๆ จนถึงอุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นนำสารไปขึ้นรูปแบบเม็ดด้วยแรงดัน 125 MPa และนำชิ้นงานไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 950°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์เฟสด้วย XRD ของส่วนผสม $La_{1.95}Eu_{0.05}Mo_2O_9$ หลังเผาแคลไซน์พบว่ามีโครงสร้างเป็นโมโนคลินิกที่บิดเบี้ยว (monoclinic distortion) แต่เมื่อเติม x = 0.25 พบว่ามีโครงสร้างเป็นคิวบิก ผลค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 650°C พบว่า $La_{1.95}Eu_{0.05}Mo_2O_9$ มีค่าเท่ากับ 5.00×10^{-2} S/cm ซึ่งมีค่าสูงกว่าส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ ที่มีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 5.50×10^{-3} S/cm

Subasri, Matusch, Nafe, and Aldinger (2004) ได้ศึกษาการสังเคราะห์สารและวิเคราะห์สาร $(La_{1-x}Ca_x)_2Mo_2O_{9-\delta}$ โดย x = 0.01-0.15 เปรียบเทียบกับส่วนผสมที่โดปด้วย Sr และ Ba ซึ่งมีผู้ศึกษาไว้ก่อนหน้านี้โดยเตรียมสารด้วยวิธี Pechini สารที่เตรียมได้นำมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง การวิเคราะห์เฟสหลังเผาแคลไซน์ด้วย XRD พบว่าส่วนผสมที่โดป x = 0.05 0.1 0.15 เกิด second phase ของสาร $CaMoO_4$ ขึ้น และส่วนผสมที่โดป x = 0.04 เท่านั้น ที่ได้โครงสร้างเป็นคิวบิกตามต้องการ ซึ่งสัมพันธ์กับผลวิเคราะห์การเปลี่ยนเฟสด้วย DTA พบว่าส่วนผสมที่โดป x = 0.04 ไม่เกิดพีคที่แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงเฟส ผลของค่าการนำไฟฟ้าพบว่าส่วนผสมที่โดป Sr มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าส่วนผสมที่โดป Ca และ Ba

Marozau et al. (2004) ทำการศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของสารผสมที่เตรียมด้วยวิธี solid-state reaction ได้แก่ $La_2Mo_{1.95}V_{0.05}O_9$ $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$ และ $La_{1.7}Bi_{0.3}Mo_2O_9$ นำสารมาทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 677-827°C เป็นเวลา 10-15 ชั่วโมง พร้อมทั้งทำการบดซ้ำหลาย ๆ ครั้ง เพื่อให้ได้เฟสเดี่ยวตามต้องการ หลังจากนั้นขึ้นรูปชิ้นงานโดยใช้แรงดัน 250-350 MPa และนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 967-1037°C เป็นเวลา 3-4 ชั่วโมง ชิ้นงานหลังเผาผนึกมีความหนาแน่นเท่ากับ 89-92% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ผลการวิเคราะห์เฟสของสารหลังเผาแคลไซน์ด้วย XRD พบว่าทุกส่วนผสมได้โครงสร้างเป็นคิวบิก ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนเฟสด้วย DSC พบว่าส่วนผสมทั้งหมดไม่เกิดพีคของการเปลี่ยนแปลงเฟสเช่นกัน โดยค่าการนำไฟฟ้าของทุกส่วนผสมมีค่าใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิสูง แต่ที่อุณหภูมิต่ำส่วนผสมที่มีตัวโดปมีการนำไฟฟ้าสูงกว่า $La_2Mo_2O_9$

Tealdi, Chiodelli, Malavasi, and Flor (2004) ทำการศึกษาเกี่ยวกับค่าการนำไฟฟ้าของสาร $(La_{0.95}A_{0.05})_2Mo_2O_9$ โดย A = Na K Rb ทำการเตรียมสารด้วยวิธี sol-gel และนำสารที่เตรียมได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาต่อที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาอุณหภูมิสุดท้ายที่ 900°C เป็นเวลา 2 สัปดาห์ ระหว่างนั้นนำสารมาบด 2-3 ครั้ง ชิ้นงานที่จะนำมาวัดค่าการนำไฟฟ้าต้องนำมาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยชิ้นงานหลังผ่านการเผาผนึกมีความหนาแน่นเท่ากับ 90% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ผลของค่าการนำไฟฟ้าพบว่าส่วนผสมที่โดปด้วย Na มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าส่วนผสมอื่นเล็กน้อย

Wang, Cheng, and Fang (2005) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการนำไฟฟ้าของสารผสม $La_{2-2x}K_{2x}Mo_2O_{9-\delta}$ โดย x = 0.015 0.025 0.0375 0.05 0.075 เตรียมสารด้วยวิธี solid-state reaction และนำสารที่เตรียมได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ในบรรยาศอากาศปกติ หลังเผาแคลไซน์นำสารมาบดให้ละเอียดก่อนนำไปขึ้นรูป โดยนำชิ้นงานไปทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 950°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ในบรรยากาศอากาศ ผลของค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 527°C พบว่าส่วนผสมที่โดปด้วย K ในปริมาณ x = 0.025 มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 2.90×10^{-4} S/cm โดยส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ มีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 7.00×10^{-5} S/cm

Tsai, Hsieh, Tseng, and Lee (2005) ได้ศึกษาเกี่ยวกับการนำไฟฟ้าของสารผสม $La_{1.8}M_{0.2}Mo_2O_9$ โดย M = Ce Nd Sm Gd Dy Er และ Yb ทำการเตรียมสารด้วยวิธี solid-state reaction และนำสารที่เตรียมได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 880°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นนำสารหลังผ่านการเผาแคลไซน์มาขึ้นรูปแบบเม็ดและเผาผนึกที่อุณหภูมิ 930°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ชิ้นงานหลังผ่านการเผาผนึกมีความหนาแน่นมากกว่า 97% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี โดยหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานด้วยวิธีของ Archimedes ผลวิเคราะห์เฟสของสารหลังเผาแคลไซน์ด้วย XRD โดยใช้แสงซินโครตรอนพบว่าส่วนผสมที่โดปด้วย Gd Dy Er ปริมาณ 10 โมลเปอร์เซ็นต์ สามารถยับยั้งการเปลี่ยนเฟสได้ และส่วนผสมนอกจากนี้ไม่สามารถยับยั้งการเปลี่ยนแปลงเฟสได้ ผลของค่าการนำไฟฟ้าพบว่าสารทุกส่วนผสมที่มีตัวโดปมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าสาร $La_2Mo_2O_9$

Georges, Goutenoire, Lacorre, and Steil (2005) ได้ศึกษาเกี่ยวกับการเผาผนึกและการนำไฟฟ้าของสารผสม $La_2Mo_2O_9$ $La_{1.7}Gd_{0.3}Mo_2O_9$ $La_{1.7}Gd_{0.3}Mo_{0.8}W_{1.2}O_9$ $La_{1.4}Nd_{0.6}Mo_2O_9$ และ $La_{1.9}Y_{0.1}Mo_2O_9$ ทำการเตรียมสารด้วยวิธี solid-state reaction และอัดขึ้นรูปชิ้นงานแบบเม็ดด้วยแรงแบบทิศทางเดียวก่อนนำไปอัดขึ้นรูปซ้ำอีกครั้งด้วยแรงดันเท่ากันทุกทิศทาง 350 MPa ผลของค่าการนำไฟฟ้าพบว่าที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิ 600°C ทุกส่วนผสมที่มีตัวโดปมีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่าส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ แต่ที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 500-550°C ค่าการนำไฟฟ้าแบบไอออนิกมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการโดปทำให้สารมีโครงสร้างเป็นคิวบิก และนอกจากนี้พบว่าการโดปด้วย W ทำให้สารมีความทนทานต่อสภาวะรีดิวส์ได้ดีขึ้น

Yang, Gu, Wen, and Yan (2005) ศึกษาการเตรียมและวิเคราะห์สาร $La_{2-x}A_xMo_2O_9$ โดย A = Sm Bi และ x = 0.1 0.2 0.3 0.4 $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$ และ $La_{1.7}A_{0.3}Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$ โดย A = Sm Bi เตรียมสารด้วยวิธี solid-state reaction นำมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อป้องกันการระเหยของสารโมลิบดินัมออกไซด์และที่อุณหภูมิ 850-1000°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง และปล่อยให้เย็นตัวอย่างช้า ๆ จากนั้นนำสารหลังการเผาแคลไซน์มาอัดขึ้นรูปแบบเม็ดด้วยแรงดัน 10 MPa และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ชิ้นงานมีความหนาแน่นเท่ากับ 85% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนเฟสด้วย DSC จากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 800°C พบว่าส่วนผสม $La_{1.9}Sm_{0.1}Mo_2O_9$ ไม่สามารถยับยั้งการเปลี่ยนเฟส เนื่องจากเกิดพีคของการเปลี่ยนเฟสที่ 575°C แต่ส่วนผสมอื่นสามารถยับยั้งการเปลี่ยนเฟส ผลของค่าการนำไฟฟ้าพบว่าส่วนผสมที่โดป Sm มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าส่วนผสมที่โดปด้วย Bi และทั้งสองส่วนผสมมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า $La_2Mo_2O_9$ ทั้งที่ช่วงอุณหภูมิต่ำและสูง

Marrero-Lopez, Canales-Vazquez, Ruiz-Morales, Irvine, and Nunez (2005) ศึกษาเกี่ยวกับการนำไฟฟ้าของสาร $La_2Mo_{2-x}W_xO_9$ โดย x = 0-2 โดยเตรียมสารด้วยวิธี freeze-dried และ

ชิ้นงานหลังขึ้นรูปนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1050 และ 1100°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ผลค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานพบว่าทุกส่วนผสมมีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่า $La_2Mo_2O_9$ ที่ช่วงอุณหภูมิสูง

Fang, Liang, Wang, Zhang, and Cheng (2006) ทำการศึกษาเกี่ยวกับการนำไฟฟ้าของสาร $(La_{1-x}A_x)_2Mo_2O_9$ ซึ่ง A = Ca Bi K โดย x = 0-0.075 เตรียมสารด้วยวิธี solid-state reaction และนำสารที่เตรียมได้มาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 350°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ในบรรยากาศอากาศ และเผาต่อที่ 900-950°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง พร้อมทั้งทำการบดซ้ำ 2-3 ครั้ง หลังจากนั้นนำผงหลังเผาแคลไซน์มาอัดขึ้นรูปแบบเม็ดและนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 950-1050°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ผลค่าการนำไฟฟ้าพบว่าสาร $La_2Mo_2O_9$ เกิดการกระโดดของค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 580°C เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟส แต่ส่วนผสมที่โดปด้วย Bi และ K พบว่ามีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่าส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ และไม่เกิดการกระโดดของค่าการนำไฟฟ้า

Marrero-Lopez, Canales-Vazquez, Zhou, Irvine, and Nunez (2006) ทำการศึกษาเกี่ยวกับการนำไฟฟ้าของส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ (LMO) $La_2Mo_{2-y}W_yO_9$ (LMW) และ $La_{2-x}Nd_xMo_2O_9$ (LNM) ทำการเตรียมสารด้วยวิธี freeze-dried precursor และนำสารมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 และ 1000°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และปล่อยให้เย็นตัวด้วยอัตรา 1-2°C ต่อนาที ชิ้นงานแบบเม็ดนำมาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 950-1100°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ชิ้นงานมีความหนาแน่นสูงกว่า 98% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี จากผลค่าการนำไฟฟ้าพบว่าส่วนผสมที่มีตัวโดปมีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่า $La_2Mo_2O_9$ และไม่เกิดการกระโดดของค่าการนำไฟฟ้าที่ช่วงอุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงเฟส

Selmi, Corbel, and Lacorre (2006) ทำการศึกษาเกี่ยวกับสาร $La_{1.92}Ca_{0.08}Mo_2O_{8.96}$ โดยเตรียมสารด้วยวิธี solid-state reaction และนำสารที่เตรียมได้มาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อป้องกันการระเหยของสารโมลิบดินัมออกไซด์และเผาต่อที่อุณหภูมิ 1150°C โดยปล่อยให้เย็นตัวจนถึงอุณหภูมิห้อง ชิ้นงานแบบเม็ดนำมาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์เฟสด้วย XRD พบว่ามีเฟสเป็นคิวบิก สำหรับผลของค่าการนำไฟฟ้าพบว่าส่วนผสม $La_{1.92}Ca_{0.08}Mo_2O_{8.96}$ มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า $La_2Mo_2O_9$ ที่ช่วงอุณหภูมิ 400-600°C

Georges et al. (2006) ได้ศึกษาเกี่ยวกับสาร $La_2Mo_{2-y}W_yO_9$ โดย $y \leq 1.4$ เตรียมสารด้วยวิธี solid-state reaction และเผาผนึกชิ้นงานที่อุณหภูมิ 1100-1325°C เพื่อให้ชิ้นงานหลังเผาผนึกมีความหนาแน่นมากกว่า 95% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณการโดป W ผลการวิเคราะห์เฟสพบว่าทุกส่วนผสมมีเฟสเป็นคิวบิกยกเว้นที่ y = 0 และ y = 0.1 และผลของค่าความต้านทานไฟฟ้าของชิ้นงานที่วัดด้วยเครื่องวัดค่าอิมพีแดนซ์พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ W ทำให้มีค่าความต้านทานไฟฟ้าสูงขึ้น

Li et al. (2007) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับค่าการนำไฟฟ้าของสาร $La_2Mo_{2-x}T_xO_{9-\delta}$ โดย T = Al Fe Mn Nb V และ x = 0 0.05 เตรียมสารด้วยวิธี solid-state reaction และนำชิ้นงาน

ไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 920-1000°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ในบรรยากาศอากาศปกติ เพื่อให้ชิ้นงานมีความหนาแน่น 90-95% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ผลการวิเคราะห์เฟสด้วย XRD พบว่าสาร $La_2Mo_{1.95}V_{0.05}O_{9-\delta}$ เพียงส่วนผสมเดียวเท่านั้นที่มีเฟสเป็นคิวบิกหรือ β-phase ซึ่งสัมพันธ์กับผลวิเคราะห์การเปลี่ยนเฟสด้วย DSC พบว่า $La_2Mo_{1.95}V_{0.05}O_{9-\delta}$ ไม่เกิดพีคที่แสดงถึงการเปลี่ยนเฟส สำหรับผลค่าการนำไฟฟ้าของส่วนผสม $La_2Mo_{1.95}V_{0.05}O_{9-\delta}$ ที่อุณหภูมิ 500 และ 600°C มีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 1.68×10^{-3} และ 1.62×10^{-2} S/cm ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่า $La_2Mo_2O_9$ ที่อุณหภูมิ 500 และ 600°C ที่มีค่าเท่ากับ 9.00×10^{-4} และ 7.60×10^{-3} S/cm ตามลำดับ

Jin, Madhava Rao, Cheng, Tsai, and Hung (2007) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับสาร $(La_{1.8}Dy_{0.2})(Mo_{2-x}W_x)O_9$ โดย x = 0.0-1.4 เตรียมสารด้วยวิธี solid-state reaction เผาแคลไซน์สารที่อุณหภูมิ 830°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 950°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ W จะทำให้ขนาดของเกรนเล็กลง สำหรับค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 800°C พบว่า $La_{1.8}Dy_{0.2}MoWO_9$ มีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 0.18 S/cm สูงกว่า $La_2Mo_2O_9$ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.08 S/cm

Marrero-Lopez et al. (2007) ได้ศึกษาเกี่ยวกับสาร $La_{2-x}A_xMo_2O_{9-\delta}$ โดย A = Ca^{2+} Sr^{2+} Ba^{2+} K^+ เตรียมสารแบบ freeze-dried precursor เผาแคลไซน์สารที่อุณหภูมิ 300°C และเผาต่อที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์เฟสด้วย XRD การวิเคราะห์ TEM และ DSC พบว่าที่ส่วนผสม $La_{2-x}A_xMo_2O_{9-\delta}$ ซึ่ง A = Ca^{2+} Sr^{2+} Ba^{2+} K^+ โดย x > 0.01 ได้โครงสร้างเป็นคิวบิก จากนั้นนำชิ้นงานไปทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 950 1050 และ 1150°C ทั้งนี้ขึ้นกับส่วนผสมของสาร โดยชิ้นงานมีความหนาแน่นมากกว่า 95% ส่วนผสมที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดคือ $La_2Mo_2O_9$ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.08 S/cm ที่อุณหภูมิ 700°C นอกจากนี้ส่วนผสมที่โดป Sr มีการนำไฟฟ้าสูงกว่าตัวโดปอื่น โดยมีค่าเท่ากับ 0.06 S/cm ที่อุณหภูมิ 700°C

Subramania, Saradha, and Muzhumathi (2007) ทำการศึกษาเกี่ยวกับสารผสม $La_{2-x}Pr_xMo_2O_9$ โดย x = 0.2-0.8 ทำการเตรียมสารด้วยวิธี pyrolysis polyacrylates precursor จากนั้นนำสารไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 510°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในบรรยากาศอากาศ จากนั้นนำชิ้นงานไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นมากกว่า 98% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี การวิเคราะห์ด้วย DSC พบว่าการโดปด้วย Pr ไม่สามารถยับยั้งการเปลี่ยนแปลงเฟสได้ ส่วนผลการวิเคราะห์วัฏภาคด้วย XRD พบว่า solubility limit ของ Pr ใน La สามารถแทนที่ได้สูงสุดที่ x = 0.7 โดยผลของค่าการนำไฟฟ้าพบว่าส่วนผสม $La_{1.5}Pr_{0.5}Mo_2O_9$ เท่ากับ 0.165 S/cm ซึ่งสูงกว่า $La_2Mo_2O_9$ ที่มีค่าเท่ากับ 0.12 S/cm ที่อุณหภูมิ 800°C โดยค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุจากงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้นได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุระบบ LAMOX ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ส่วนผสม	อุณหภูมิ (°C)	ค่าการนำไฟฟ้า (S/cm)
$La_2Mo_2O_9$	500	4.60×10^{-5}
	800	8.02×10^{-2}
$La_2Mo_{2-x}W_xO_9$ (W = 15%)	500	1.77×10^{-4}
	800	6.04×10^{-2}
$La_2Mo_{2-x}W_xO_9$ (W = 50%)	500	9.33×10^{-6}
	800	4.21×10^{-3}
$La_{2-x}Sr_xMo_2O_9$ (Sr = 5%)	500	1.20×10^{-5}
	800	6.03×10^{-3}
$La_{2-x}K_xMo_2O_9$ (K = 5%)	500	1.40×10^{-5}
	800	5.65×10^{-3}
$La_{2-x}Ba_xMo_2O_9$ (Ba = 10%)	500	8.56×10^{-6}
	800	2.74×10^{-3}
$La_2Mo_{2-x}Cr_xO_9$ (Cr = 50%)	500	5.42×10^{-4}
	800	9.98×10^{-3}
$La_{2-x}Bi_xMo_2O_9$ (Bi = 5%)	500	2.05×10^{-4}
	800	6.96×10^{-2}
$La_{2-x}Bi_xMo_2O_9$ (Bi = 15%)	500	1.33×10^{-4}
	800	2.22×10^{-2}
$La_2Mo_{2-x}S_xO_9$ (S = 20%)	500	1.01×10^{-4}
	800	4.81×10^{-2}
$La_2Mo_{2-x}V_xO_9$ (V = 2.5%)	500	3.00×10^{-5}
	800	5.20×10^{-2}
$La_2Mo_2O_9$	650	5.50×10^{-3}
$La_{1.95}Eu_{0.05}Mo_2O_9$	650	5.00×10^{-2}
$La_2Mo_2O_9$	527	7.00×10^{-5}
$La_{1.95}K_{0.05}Mo_2O_9$	527	2.90×10^{-4}
$La_2Mo_2O_9$	500	9.00×10^{-4}
	600	7.60×10^{-3}

ตารางที่ 2.6 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุระบบ LAMOX ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (ต่อ)

ส่วนผสม	อุณหภูมิ (°C)	ค่าการนำไฟฟ้า (S/cm)
$La_2Mo_{1.95}V_{0.05}O_9$	500	1.68×10^{-3}
	600	1.62×10^{-2}
	650	2.40×10^{-4}
$La_2Mo_{1.95}Fe_{0.05}O_9$	650	2.90×10^{-4}
$La_2Mo_{1.95}Mn_{0.05}O_9$	650	9.40×10^{-5}
$La_2Mo_{1.95}Al_{0.05}O_9$	650	2.20×10^{-4}
$La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$	650	1.10×10^{-4}
$La_2Mo_2O_9$	800	8.00×10^{-2}
$La_{1.8}Dy_{0.2}MoWO_9$	800	0.18
$La_{1.8}Dy_{0.2}MoWO_9$	710	7.70×10^{-2}
$La_{1.8}Dy_{0.2}Mo_2O_9$	710	0.27
$La_{1.8}Dy_{0.2}Mo_{1.8}W_{0.2}O_9$	710	0.20
$La_{1.8}Dy_{0.2}Mo_{1.6}W_{0.4}O_9$	710	0.12
$La_{1.8}Dy_{0.2}Mo_{1.4}W_{0.6}O_9$	710	0.10
$La_2Mo_2O_9$	700	8.00×10^{-2}
$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$	700	6.00×10^{-2}
$La_{1.85}Ba_{0.15}Mo_2O_9$	700	4.00×10^{-2}
$La_{1.9}Ba_{0.1}Mo_{0.5}W_{1.5}O_9$	700	1.50×10^{-2}
$La_2Mo_2O_9$	800	0.12
$La_{1.5}Pr_{0.5}Mo_2O_9$	800	0.165

งานวิจัยที่เกี่ยวกับวัสดุ LAMOX ส่วนใหญ่ศึกษาเพียงการโดปเฉพาะตำแหน่ง A หรือ B เท่านั้น ส่วนในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาผลของการโดปร่วมทั้งในตำแหน่ง A และ B อีกทั้งยังได้ทำการศึกษาผลการแทนที่บางส่วนของ Zr เข้าไปในตำแหน่งของ Mo ซึ่งยังไม่มีผู้ทำการศึกษาวิจัย

บทที่ 3
วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ประเภทสาร	ชื่อสารเคมี	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
สารตั้งต้น	Lanthanum (III) Oxide	La_2O_3	99.99%	Johnson Matthey
	Strontium (II) Carbonate	$SrCO_3$	99.90%	Aldrich
	Molybdenum (VI) Oxide	MoO_3	99.90%	Kanto
	Tungsten (VI) Oxide	WO_3	99.00%	Kanto
	Zirconium (IV) Oxide	ZrO_2	99.00%	Kanto
	Niobium (V) Oxide	Nb_2O_5	99.90%	Kanto
ตัวกลาง	เอทานอล	C_2H_5OH	99.80%	Liquor Distillery Organization

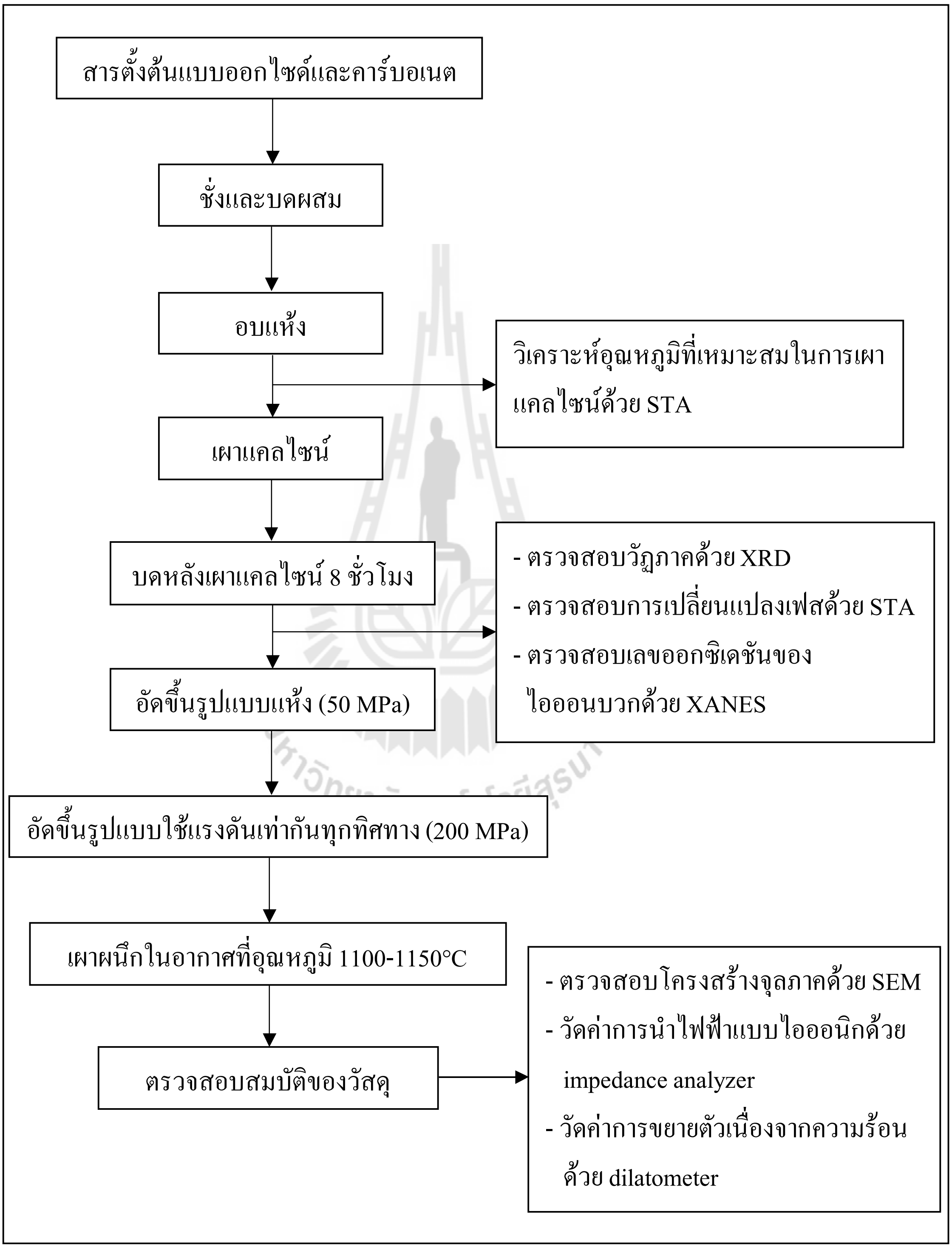
ตารางที่ 3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

อุปกรณ์	ผู้ผลิต	แบบ/รุ่น
Hydraulic Press	Carver	2702
Cold Isostatic Press (CIP)	Convum Corp	CIP-50x2000
Simultaneous Thermal Analyzer (STA)	TA Instruments	SDT 2960
X-Ray Diffractometer (XRD)	Bruker	D5005
Scanning Electron Microscope (SEM)	JEOL	JSM-6400
Impedance Analyzer	Solartron	SI 1260
Multimeter	Hewlett packard	937A
Dilatometer	Netzsch	402
Vernier caliper แบบดิจิตอล	Mizutoyo	CD-20CPX
เครื่องชั่ง	Denver Instrument	TC-254

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

3.2 วิธีการทดลอง

ขั้นตอนและวิธีการทดลอง แสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนและวิธีการทดลอง

จากรูปที่ 3.1 สามารถแบ่งเป็นขั้นตอนและวิธีการทดลองโดยละเอียด ดังนี้

3.2.1 การเตรียมผงตัวอย่าง

เตรียมผงอนุภาคของสาร $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yM_zO_{9-\delta}$ (M = Nb Zr) โดย x = 0 0.1 0.2 และ y = 0 0.1 0.2 0.3 1.0 1.3 และ z = 0 0.05 0.1 0.2 ด้วยวิธี solid-state reaction จากการผสมสารออกไซด์และคาร์บอเนตของสารตั้งต้น โดยทำการเผาแคลไซน์ La_2O_3 ที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้นและสารคาร์บอเนตออกก่อนนำมาชั่งผสมกับสารออกไซด์ชนิดอื่นตามสัดส่วน ทำการบดผสมเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ด้วยเอทานอลในขวดพลาสติก high density polyethylene ที่มีลูกบดเซอร์โคเนีย เพื่อให้มีความเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำสารที่ได้หลังบดผสมมาอบแห้งที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

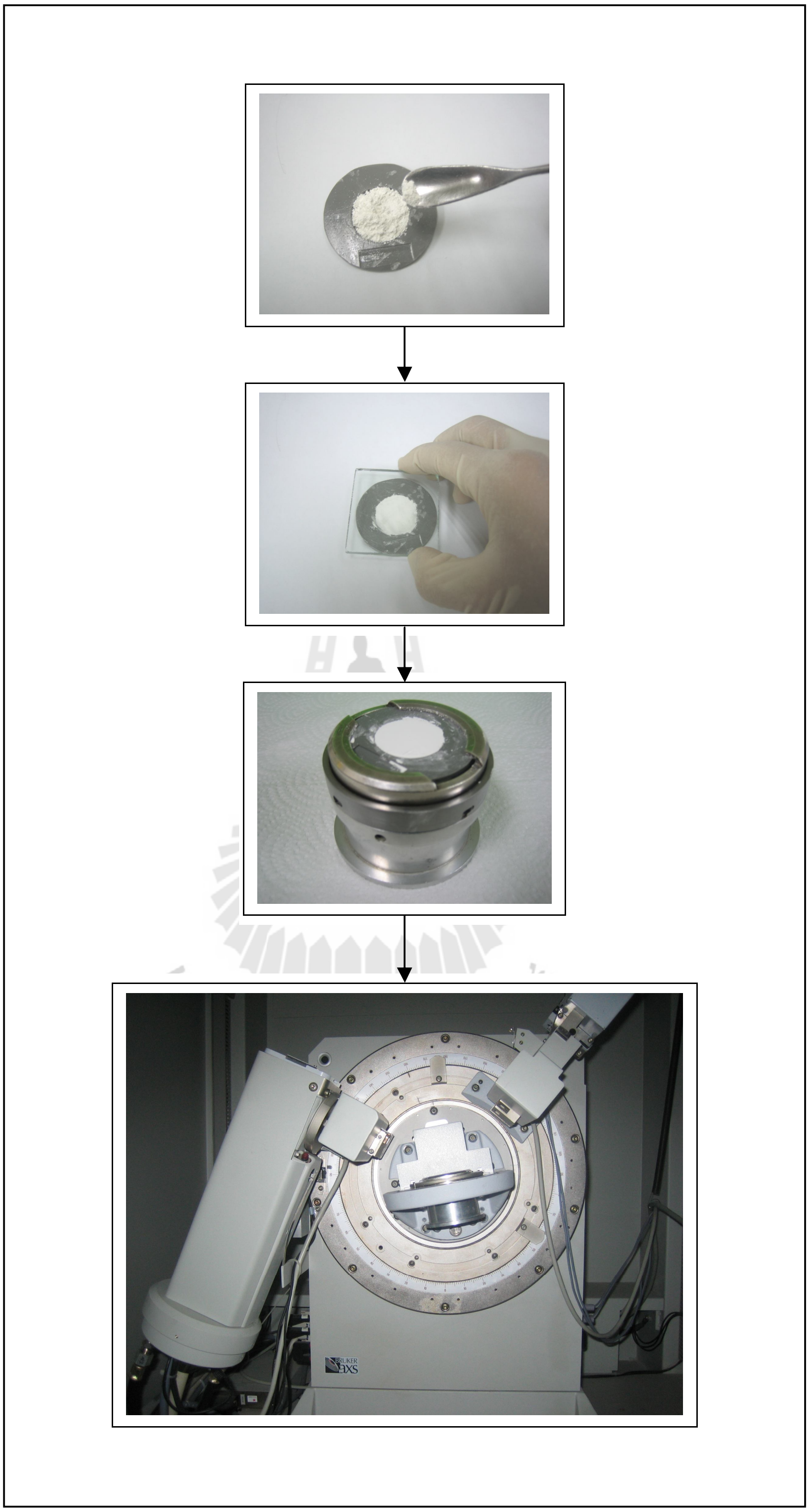
3.2.2 การตรวจสอบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ผงตัวอย่าง

ผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้หลังจากอบแห้งแล้ว นำไปวิเคราะห์อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ด้วยเครื่อง STA (Simultaneous Thermal Analyzer) ก่อนนำเข้าเครื่องวิเคราะห์ใส่ผงตัวอย่างลงในถ้วยใส่ผงตัวอย่างที่ทำจากอะลูมินา (alumina crucible) และใส่สารมาตรฐานคือผงอะลูมินาลงในถ้วยใส่ผงตัวอย่างอีกถ้วยหนึ่ง จากนั้นจึงนำถ้วยทั้งสองเข้าไปวางบนแท่นวางในเครื่องวิเคราะห์ โดยทดสอบจากอุณหภูมิ 100-1000°C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10°C ต่อนาทีภายใต้บรรยากาศอากาศปกติ โดยใช้อัตราการไหลของอากาศ 100 มิลลิลิตรต่อนาที

3.2.3 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของผงตัวอย่าง

3.2.3.1 การตรวจสอบวัฏภาคของผงตัวอย่าง

ผงตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์และบดละเอียดแล้วนำไปตรวจสอบวัฏภาคด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) เพื่อทดสอบว่าได้เฟสเดี่ยวตามต้องการก่อนนำไปวิเคราะห์ขั้นตอนต่อไป ก่อนทำการวิเคราะห์นำผงตัวอย่างใส่ลงไปในกรอบใส่ผงตัวอย่าง (sample holder) และกดให้เรียบแน่นเสมอกันด้วยกระจกสำหรับกดผงตัวอย่างและนำเข้าเครื่องวิเคราะห์ดังรูปที่ 3.2 โดยทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องโดยใช้รังสี Cu Kα และช่วง 2θ ที่ 20°-60° ด้วยอัตราการเพิ่ม 0.02° ต่อ 0.5 วินาที โดยขณะทำการวิเคราะห์ใช้แรงดันไฟฟ้าเท่ากับ 40 kV และค่ากระแส 40 mA



รูปที่ 3.2 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการตรวจสอบวัฏภาคผงตัวอย่าง

3.2.3.2 การตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงเฟส

ผงตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์และได้เฟสเดี่ยวตามต้องการแล้วนำไปตรวจสอบการเปลี่ยนเฟสของสารด้วยเครื่อง STA โดยก่อนนำเข้าเครื่องวิเคราะห์ ใส่ผงตัวอย่างที่ต้องการทดสอบลงในถ้วยใส่ผงตัวอย่างที่ทำจากอะลูมินาและใส่สารมาตรฐานคือ ผงอะลูมินาในถ้วยใส่ผงตัวอย่างอีกถ้วยหนึ่ง จากนั้นนำถ้วยทั้งสองเข้าไปวางบนแท่นวางในเครื่องวิเคราะห์ โดยทำการวิเคราะห์จากอุณหภูมิ 450-650°C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10°C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศอากาศปกติ โดยใช้อัตราการไหลของอากาศ 100 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งจากผลการทดสอบหากพบพีคเกิดขึ้นแสดงว่าส่วนผสมนั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟส

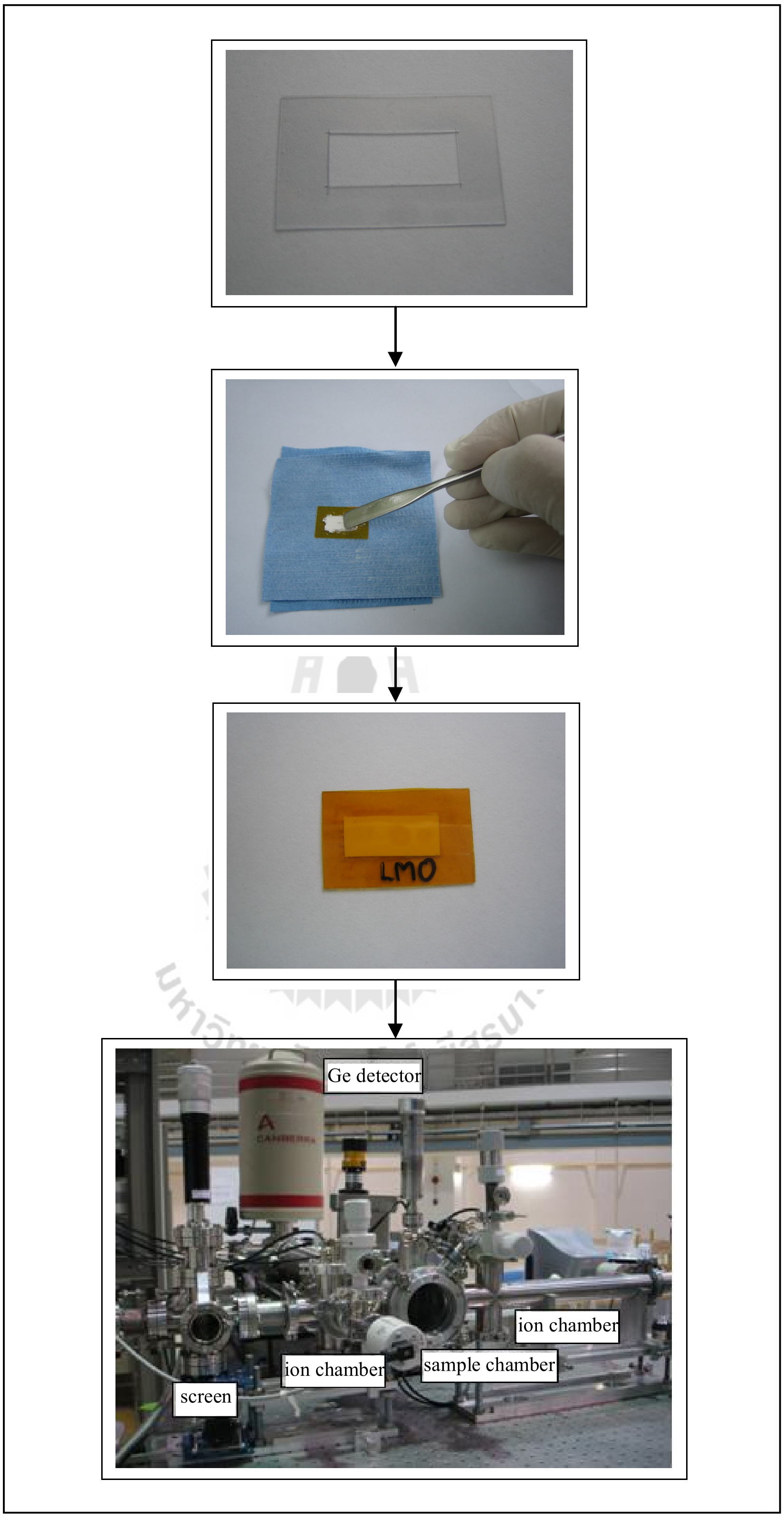
3.2.4 การตรวจสอบเลขออกซิเดชันของไอออนบวก

สารที่สังเคราะห์ได้หลังผ่านการเผาแคลไซน์และได้เฟสเดี่ยวตามต้องการแล้วนำไปตรวจสอบเลขออกซิเดชันด้วยเทคนิค XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) ณ สถานีการทดลองที่ 8 สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) โดยก่อนนำตัวอย่างเข้าทดสอบจะต้องเตรียมแผ่นเฟรมพลาสติกและนำเทป kapton ติดลงบนด้านหนึ่งของแผ่นเฟรมที่เจาะเป็นช่องสี่เหลี่ยมผืนผ้า และใส่ผงตัวอย่างลงในช่องสี่เหลี่ยมอีกด้านที่เป็นกาวและเกลี่ยผงให้เป็นชั้นบาง ๆ เรียบสม่ำเสมอกัน จากนั้นใช้เทป kapton ปิดทับบนตัวอย่างแล้วนำเข้าเครื่องเพื่อทำการวิเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 3.3 โดยทำการวิเคราะห์ธาตุ Mo และ Nb ในสารประกอบที่ช่วงการดูดกลืนในชั้น L_{III} (L_{III}-edge absorption) ด้วยระบบวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์แบบทะลุผ่าน (transmission mode) ภายใต้บรรยากาศอากาศ ในการปรับเทียบพลังงาน (energy calibration) ใช้ Mo-foil และ Nb-foil โดย Mo L_{III}-edge ทำการวัดสเปกตรัม XANES ที่ช่วงพลังงาน 2490-2590 eV สำหรับ Nb L_{III}-edge วัดที่ช่วงพลังงาน 2341-2441 eV ใช้ตัวคัดเลือกพลังงานแสง (monochromator) เป็น InSb(111) แบบผลึกคู่ (double crystal)

3.2.5 การขึ้นรูป

3.2.5.1 การขึ้นรูปโดยการอัดแห้ง

ผงอนุภาคของสารหลังผ่านการเผาแคลไซน์ที่ได้เฟสเดี่ยวแล้วนำมาชั่งน้ำหนักด้วยเครื่องชั่ง จากนั้นบรรจุผงอนุภาคลงในแม่แบบเหล็กสำหรับอัดชิ้นงานเม็ดกลมแบนเพื่อใช้สำหรับวัดค่าการนำไฟฟ้าและตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค และแม่แบบเหล็กสำหรับอัดชิ้นงานแบบแท่งสี่เหลี่ยมผืนผ้าเพื่อใช้สำหรับวัดค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อน โดยอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก (hydraulic press) ด้วยแรงดัน 50 MPa เป็นเวลา 10 วินาที



รูปที่ 3.3 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการตรวจสอบเลขออกซิเดชันด้วยเทคนิค XANES

3.2.5.2 การอัดขึ้นรูปแบบให้ความดันเท่ากันทุกทิศทาง

นำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปจากข้อ 3.2.5.1 มาอัดขึ้นรูปแบบความดันเท่ากันทุกทิศทาง (Cold Isostatic Press, CIP) ด้วยเครื่อง CIP อีกครั้งเพื่อเพิ่มความหนาแน่นและความแข็งแรงให้กับชิ้นงาน โดยก่อนนำเข้าเครื่อง CIP จะต้องนำชิ้นงานมาห่อหุ้มด้วยถุงยางอนามัยเพื่อป้องกันไม่ให้ชิ้นงานถูกปนเปื้อนจากของเหลวที่อยู่ภายในเครื่อง CIP และใช้ปั๊มดูดอากาศออกจากถุงยางอนามัยก่อนรัดปิดให้สนิทและนำเข้าเครื่องโดยใช้แรงดัน 200 MPa เป็นเวลา 5 นาที

3.2.6 การเผาผนึก

ชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปจากข้อ 3.2.5.2 นำไปทำการเผาผนึกด้วยเตาเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5°C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศอากาศปกติ ก่อนนำไปวัดค่าการนำไฟฟ้าและตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน

3.2.7 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน

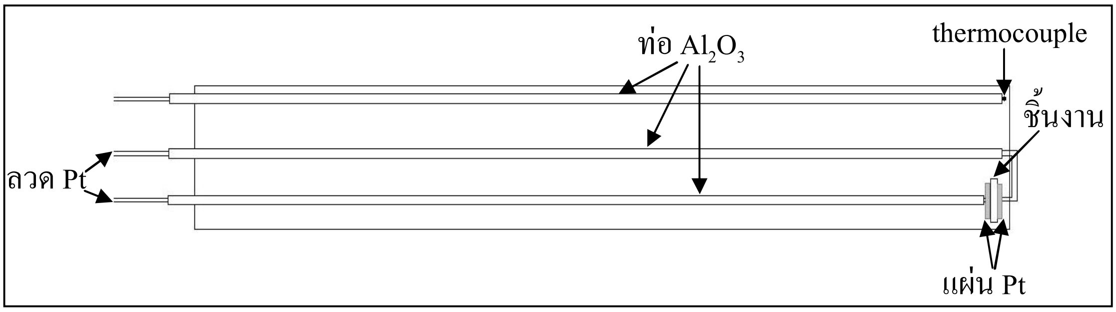
ชิ้นงานหลังผ่านการเผาผนึกแล้วนำมาตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ในรูปที่ 3.4 แสดงการเตรียมตัวอย่างก่อนนำไปตรวจสอบ โดยนำชิ้นงานหลังผ่านการเผาผนึกไปขัดผิวหน้าด้วยกระดาษทรายจากเบอร์หยาบไปจนถึงเบอร์ละเอียด ได้แก่ 100 180 360 400 800 1000 และ 1200 ตามลำดับ และทำการขัดผิวหน้าชิ้นงานแบบละเอียดด้วยผงขัดเพชรขนาด 6 3 และ 1 μm โดยจะต้องทำความสะอาดชิ้นงานด้วยเครื่องสั่นสะเทือนคลื่นความถี่สูง (ultrasonic) ทุกครั้งที่เปลี่ยนเบอร์กระดาษทรายและผงเพชร เพื่อขจัดอนุภาคที่เกาะอยู่บนผิวหน้าออก เมื่อขัดผิวชิ้นงานเรียบร้อยแล้วจึงนำชิ้นงานไปทำการกัดผิวหน้าโดยใช้ความร้อน (thermal etching) ซึ่งใช้อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาผนึก 100°C และเผาแช่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5°C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศอากาศปกติ และหลังจากนั้นนำชิ้นงานมาฉาบผิวด้วยทองก่อนนำเข้าเครื่องวิเคราะห์ โดยทำการถ่ายรูปโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 1000 และ 3000 เท่า โดยใช้แรงดันไฟฟ้าที่ 20 kV ภายใต้สุญญากาศ

รูปที่ 3.4 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค

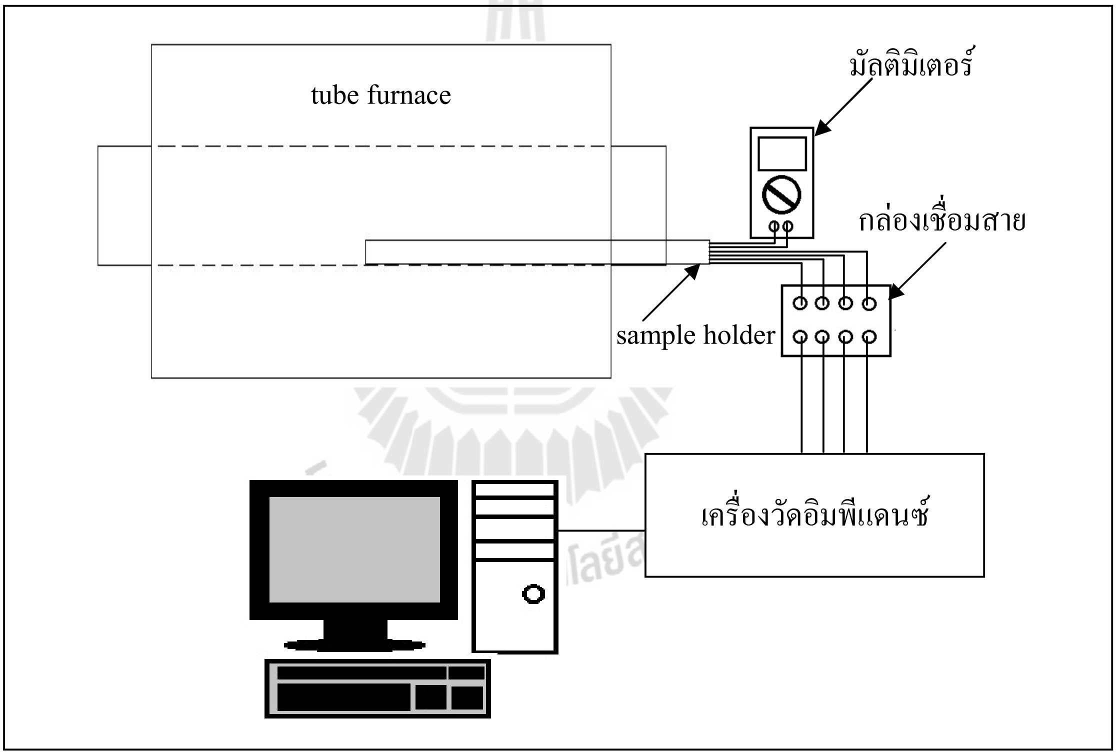
3.2.8 การตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน

ชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกแล้วนำมาวัดค่าการนำไฟฟ้าด้วยเครื่องวัดอิมพีแดนซ์ ดังรูปที่ 3.5 โดยก่อนนำมาทดสอบจะต้องนำชิ้นงานมาทาด้วยทองทั้งสองด้านเพื่อทำเป็นขั้วและนำไปเผาที่อุณหภูมิ 820°C เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นนำชิ้นงานที่ต้องการตรวจสอบมาใส่ใน sample holder ดังแสดงในรูปที่ 3.6 ซึ่ง sample holder ประกอบด้วยตัววัดอุณหภูมิเป็น thermocouple ชนิด K และลวดแพลทตินัมจำนวน 2 คู่ สำหรับเชื่อมต่อไปยังเครื่องวัดอิมพีแดนซ์เพื่อวัดค่า ซึ่งส่วนปลายของลวดติดกับแผ่นแพลทตินัมเพื่อให้มีการเชื่อมต่อที่ดีกับขั้วทั้งสองด้านของชิ้นงาน ก่อนการวัดค่านำ sample holder ไปวางในเตาไฟฟ้าแบบท่อ (tube furnace) และควรวางให้ชิ้นงานอยู่ส่วนกลางของเตา หลังจากนั้นทำการเชื่อมต่ออุปกรณ์และเครื่องวัด ดังแสดงในรูปที่ 3.7 โดยนำเส้นลวดที่เป็น thermocouple เชื่อมต่อกับมัลติมิเตอร์เพื่อวัดอุณหภูมิภายในเตา สำหรับลวดแพลทตินัมจำนวน 4 เส้น เชื่อมต่อเข้ากับเครื่องวัดค่าอิมพีแดนซ์และเชื่อมต่อเครื่องวัดอิมพีแดนซ์เข้ากับเครื่องคอมพิวเตอร์ โดยใช้โปรแกรม Zplot ในการตั้งค่าและการวัดค่า ซึ่งจะทำการวัดค่าความต้านทานที่อุณหภูมิ 300-700°C โดยใช้ความถี่ในช่วง $0.1\text{-}1\times10^{7}$ Hz ภายใต้บรรยากาศอากาศปกติ

รูปที่ 3.5 เครื่องวัดค่าอิมพีแดนซ์



รูปที่ 3.6 ลักษณะของ sample holder และการใส่ชิ้นงาน



รูปที่ 3.7 การติดตั้งและเชื่อมต่ออุปกรณ์การวัดค่าอิมพีแดนซ์

3.2.9 การตรวจสอบค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของชิ้นงาน

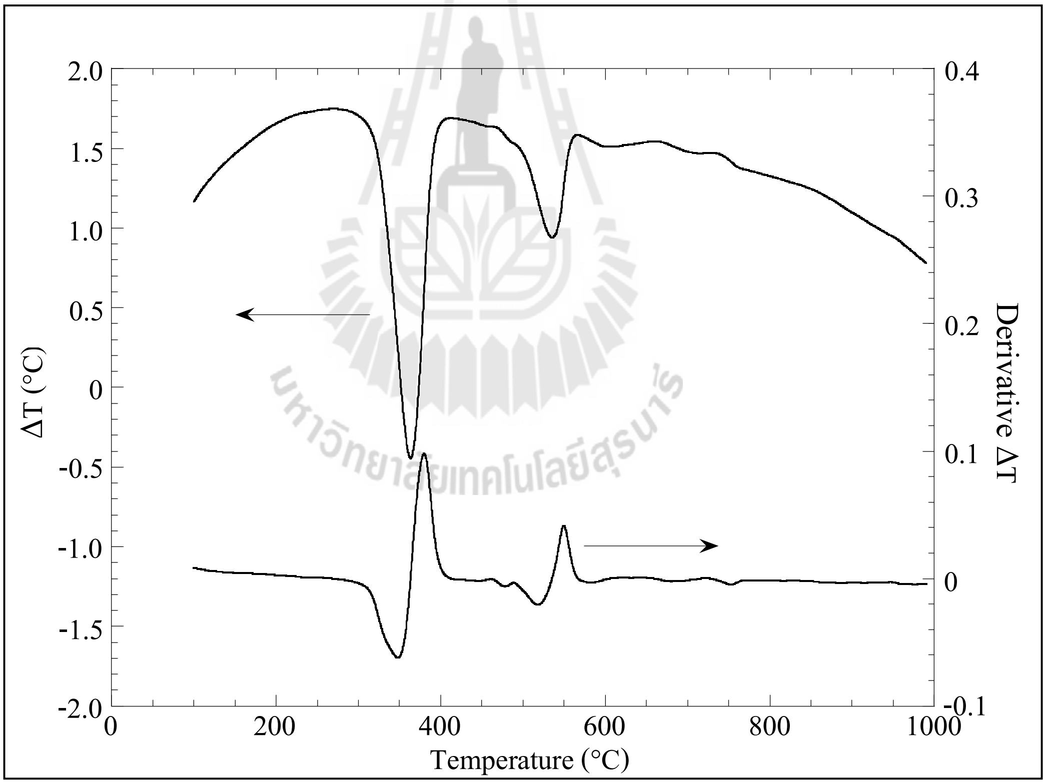
ชิ้นงานแบบแท่งสี่เหลี่ยมผืนผ้าหลังเผาผนึกของส่วนผสมที่มีค่าการนำไฟฟ้าดีที่สุด นำมาทดสอบค่าการขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion) ด้วยเครื่อง dilatometer โดยทำการทดสอบจากอุณหภูมิห้องจนถึง 1000°C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5°C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศอากาศปกติ

บทที่ 4
ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

4.1 ศึกษาสภาวะการสังเคราะห์สาร

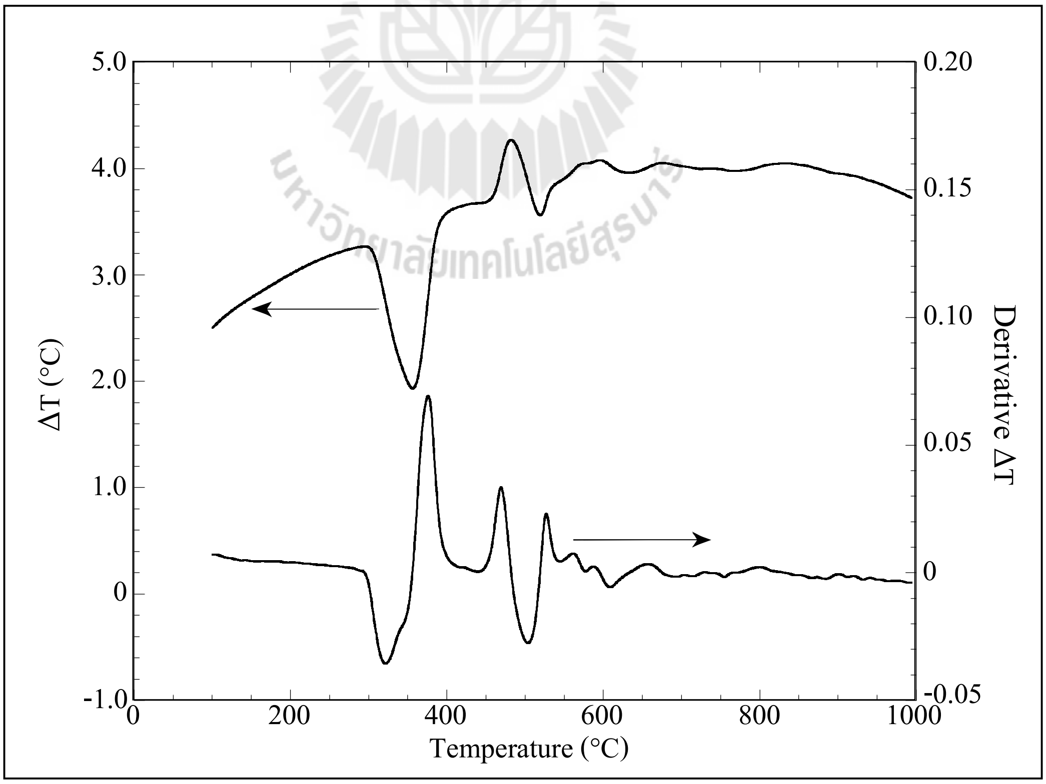
4.1.1 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

รูปที่ 4.1 และ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการเผาของสารผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{0.5}W_{1.3}Nb_{0.2}O_{9-\delta}$ และ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_{9-\delta}$ ตามลำดับ หลังบดผสมและอบแห้ง



รูปที่ 4.1 ผล DTA ของสารผสมที่ใช้เตรียม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{0.5}W_{1.3}Nb_{0.2}O_{9-\delta}$

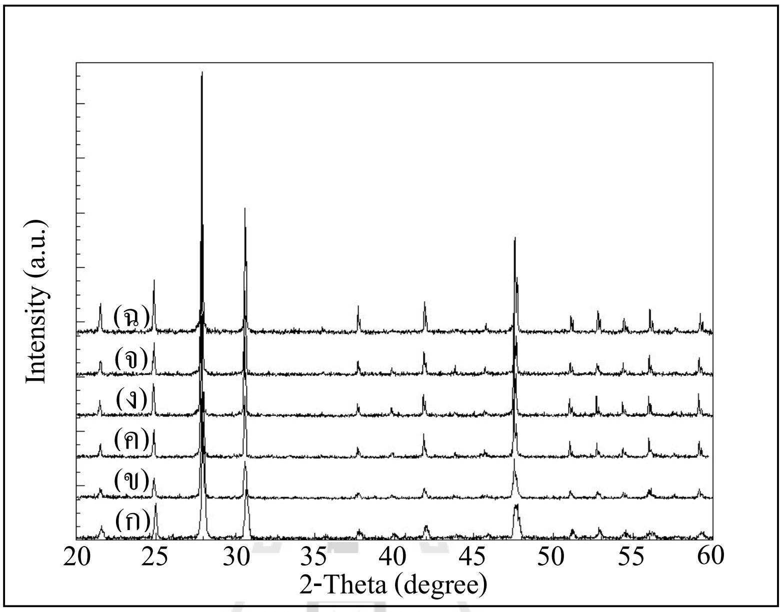
จากผล DTA ของสารผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{0.5}W_{1.3}Nb_{0.2}O_{9-\delta}$ ดังรูปที่ 4.1 พบว่าพีคของอุณหภูมิเกิดปฏิกิริยาอยู่ที่ประมาณ 360 และ 540°C ซึ่งสัมพันธ์กับการเกิดปฏิกิริยาสลายตัวของแลนทานัมไฮดรอกไซด์ ($La(OH)_3$) ไปเป็นแลนทานัมไฮดรอกไซด์ออกไซด์ (LaOOH) และเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของแลนทานัมไฮดรอกไซด์ออกไซด์ไปเป็นแลนทานัมออกไซด์ (La_2O_3) (Neumann and Walter, 2006) ตามลำดับ เช่นเดียวกับผล DTA ของสาร $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_{9-\delta}$ ในรูปที่ 4.2 พบว่าพีคของอุณหภูมิเกิดปฏิกิริยาอยู่ที่ประมาณ 360 และ 520°C ซึ่งเห็นได้ว่าค่อนข้างใกล้เคียงกัน ดังนั้น ผลที่ได้นี้จะนำมาใช้เป็นข้อมูลในการเผาแคลไซน์และเผาแช่ที่อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยา และใช้กับการเตรียมสารทุกส่วนผสม โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 2°C ต่อนาที ซึ่งอุณหภูมิที่ทำการเผาแช่อยู่ที่ประมาณ 340 และ 500°C และใช้เวลาประมาณ 1-1½ ชั่วโมง ขึ้นกับพื้นที่ของพีคและปริมาณของสารที่ใช้เผา ถ้ามีมากอาจเพิ่มเวลาเป็น 2 ชั่วโมง ถึงแม้ปฏิกิริยาจากผล DTA สิ้นสุดที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800°C แต่การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 950°C ไม่สามารถได้เฟสที่มีลักษณะเดียวกับ $La_2Mo_2O_9$ การเผาแคลไซน์จึงจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิ 950°C สำหรับส่วนผสมที่เติม Sr หรือ W และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C สำหรับสารผสมที่เติม Zr หรือ Nb และจะต้องทำการบดและเผาซ้ำเพื่อให้ได้เฟสที่ต้องการ



รูปที่ 4.2 ผล DTA ของสารผสมที่ใช้เตรียม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_{9-\delta}$

4.1.2 วัฏภาคของสารหลังจากเผาแคลไซน์

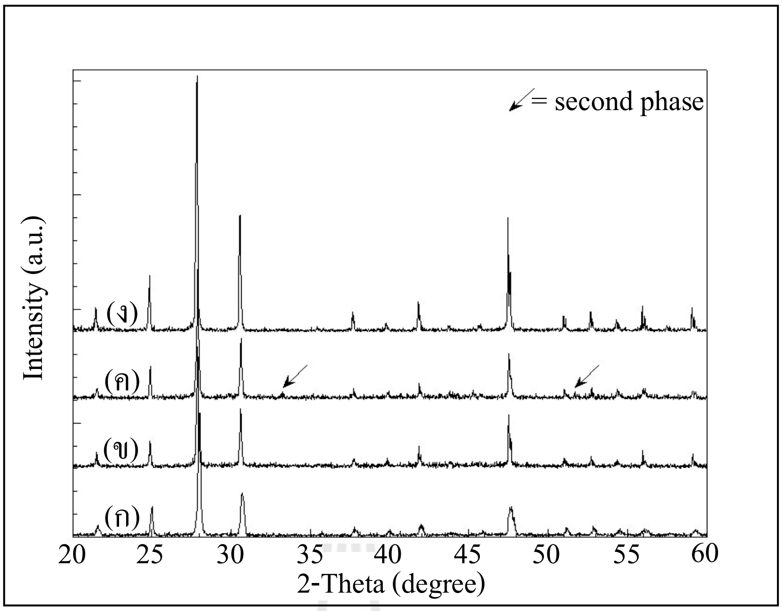
รูปที่ 4.3 ถึง 4.6 แสดงผลการศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของสารหลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 และ 1000°C



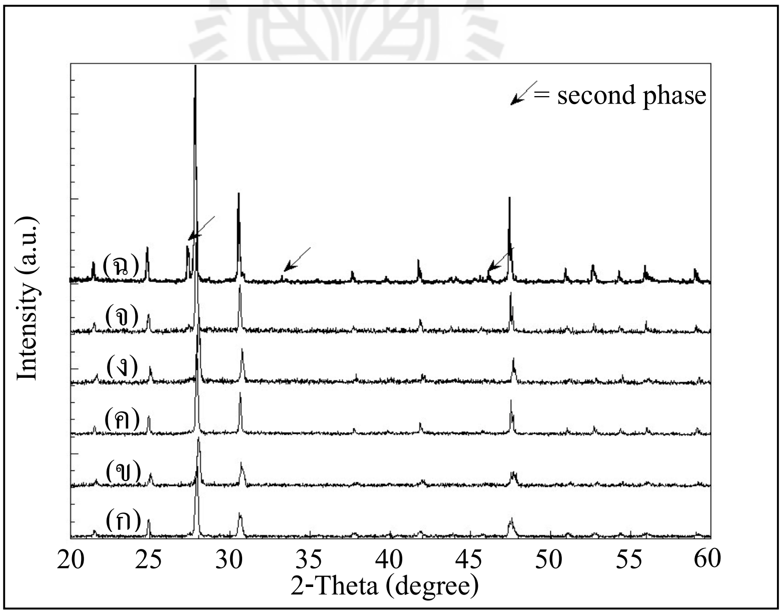
รูปที่ 4.3 ผล XRD ของสารหลังจากเผาแคลไซน์ที่ 950°C : (ก) $La_2Mo_2O_9$ (ข) $La_2Mo_{1.9}W_{0.1}O_9$ (ค) $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ (ง) $La_2Mo_{1.8}W_{0.2}O_9$ (จ) $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$ (ฉ) $La_2Mo_{0.7}W_{1.3}O_9$

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

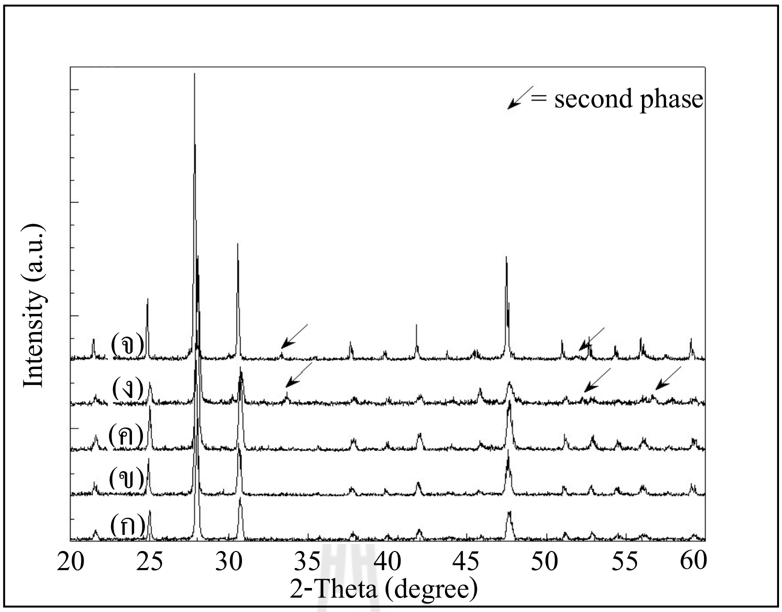
จากผล XRD ในรูปที่ 4.3 พบว่าสารหลังจากเผาแคลไซน์ทุกส่วนผสมสามารถเกิดเป็นเฟสเดี่ยวได้และมีรูปแบบพีคที่สอดคล้องกับ $La_2Mo_2O_9$ โดยการเติม W เข้าไปแทนที่บางส่วนในตำแหน่งของ Mo สามารถเติมได้มากถึง 65 โมลเปอร์เซ็นต์ ($La_2Mo_{0.7}W_{1.3}O_9$) โดยที่ไม่เกิด second phase ขึ้น เนื่องจากมีขนาดของไอออนใกล้เคียงกันมาก (ขนาดไอออนของ Mo^{6+} = 0.59 Å และ Mo^{6+} = 0.60 Å) (Shannon, 1976) ในรูปที่ 4.4 เมื่อโดปด้วย Sr ในปริมาณ 10 โมลเปอร์เซ็นต์ ($La_{1.8}Sr_{0.2}Mo_2O_9$) พบพีค second phase ของสาร $SrMoO_4$ เกิดขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากเกิน solubility limit ดังนั้น จึงทำการเติมได้แค่เพียง 5 โมลเปอร์เซ็นต์ ($La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$) เพื่อให้ได้เฟสเดี่ยวของสาร $La_2Mo_2O_9$ นอกจากนี้การโดป W ในปริมาณ 7.5 โมลเปอร์เซ็นต์ ร่วมเข้าไปในส่วนผสมที่มี Sr ในปริมาณ 5 โมลเปอร์เซ็นต์ ($La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$) ยังสามารถทำให้เป็นเฟสเดี่ยวได้หลังผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950°C



รูปที่ 4.4 ผล XRD ของสารหลังจากเผาแคลไซน์ที่ 950°C : (ก) $La_2Mo_2O_9$ (ข) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ (ค) $La_{1.8}Sr_{0.2}Mo_2O_9$ (ง) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$



รูปที่ 4.5 ผล XRD ของสารหลังจากเผาแคลไซน์ที่ 1000°C : (ก) $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ (ข) $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ (ค) $La_2Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$ (ง) $La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$ (จ) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ (ฉ) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$

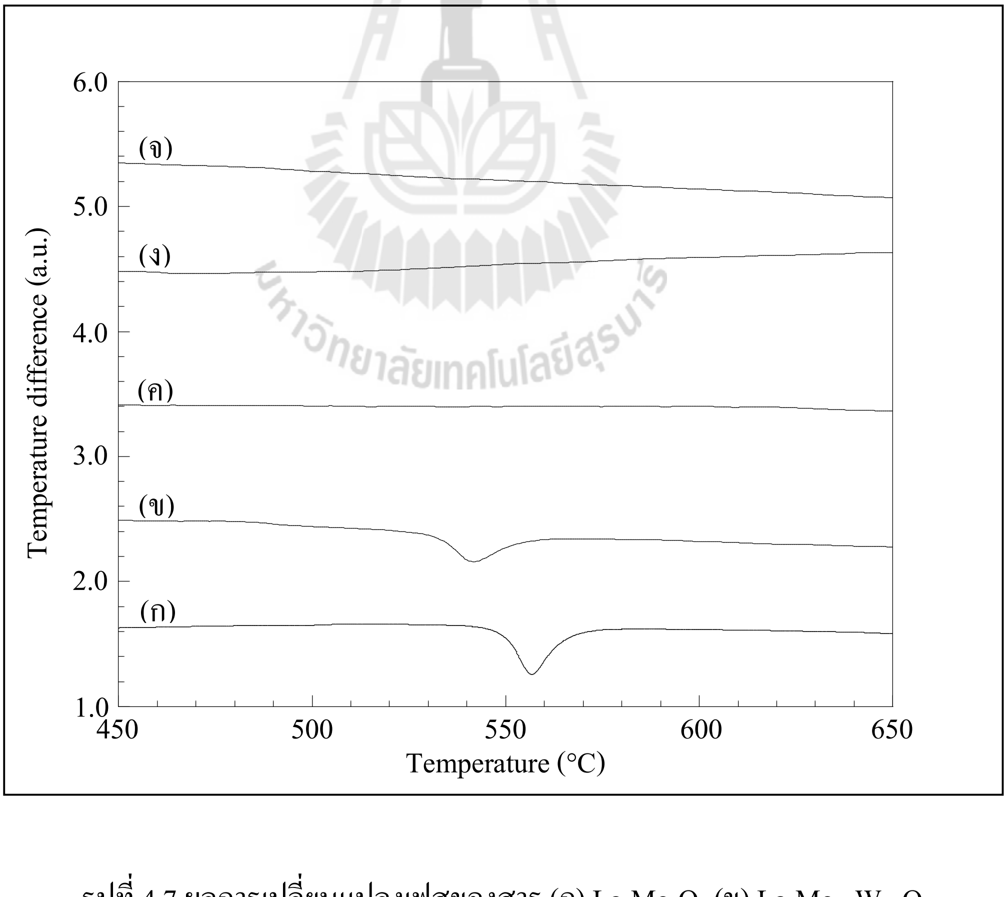


รูปที่ 4.6 ผล XRD ของสารหลังจากเผาแคลไซน์ที่ 1000°C : (ก) $La_2Mo_2O_9$ (ข) $La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$ (ค) $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ (ง) $La_2Mo_{1.8}Nb_{0.2}O_9$ (จ) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.8}W_{0.15}Nb_{0.05}O_9$

ในรูปที่ 4.5 พบว่าการโดป Zr เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Mo สามารถเติมได้สูงสุดเพียง 5 โมลเปอร์เซ็นต์ ($La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$) เพื่อให้ได้เฟสเดี่ยวของสาร $La_2Mo_2O_9$ และการเติมตัวโดปหลายตัวพร้อมกัน ตัวอย่างเช่น ในส่วนผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$ ทำให้เกิด second phase ได้ง่าย ในรูปที่ 4.6 เมื่อเติม Nb ปริมาณ 10 โมลเปอร์เซ็นต์ ($La_2Mo_{1.8}Nb_{0.2}O_9$) พบว่าเกิด second phase ของสาร $LaNbO_4$ ขึ้น ดังนั้น จึงสามารถเติม Nb ได้เพียง 5 โมลเปอร์เซ็นต์ ($La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$) เพื่อให้ได้เฟสเดี่ยวตามต้องการ และเช่นเดียวกันกับการเติม Zr ปริมาณการโดป Nb ที่เพิ่มขึ้นและการเติมตัวโดปหลายตัวพร้อมกันจะทำให้เกิด second phase ได้ง่ายขึ้น ตัวอย่างเช่น ส่วนผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.8}W_{0.15}Nb_{0.05}O_9$ แม้จะเติม Nb ในปริมาณน้อยเท่ากับ 2.5 โมลเปอร์เซ็นต์ แต่เนื่องจากมีการโดปร่วมทั้ง Sr และ W เข้าไป จึงทำให้เกิด second phase ของ $SrMoO_4$ หรือ $LaNbO_4$ ได้ง่ายนอกจากนี้การเติม Zr และ Nb จะต้องเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 1000°C และต้องบดซ้ำและนำไปเผาหลายครั้งเพื่อให้ได้เฟสเดี่ยว และหากทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่านี้ จะทำให้สารหลังเผาแคลไซน์เริ่มหลอมเป็นบางส่วน เกิดการเกาะกันเป็นก้อนแข็ง และยังอาจทำให้เกิดการแยกเฟสไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งจะทำให้ได้เฟสเดี่ยวได้ยากขึ้น

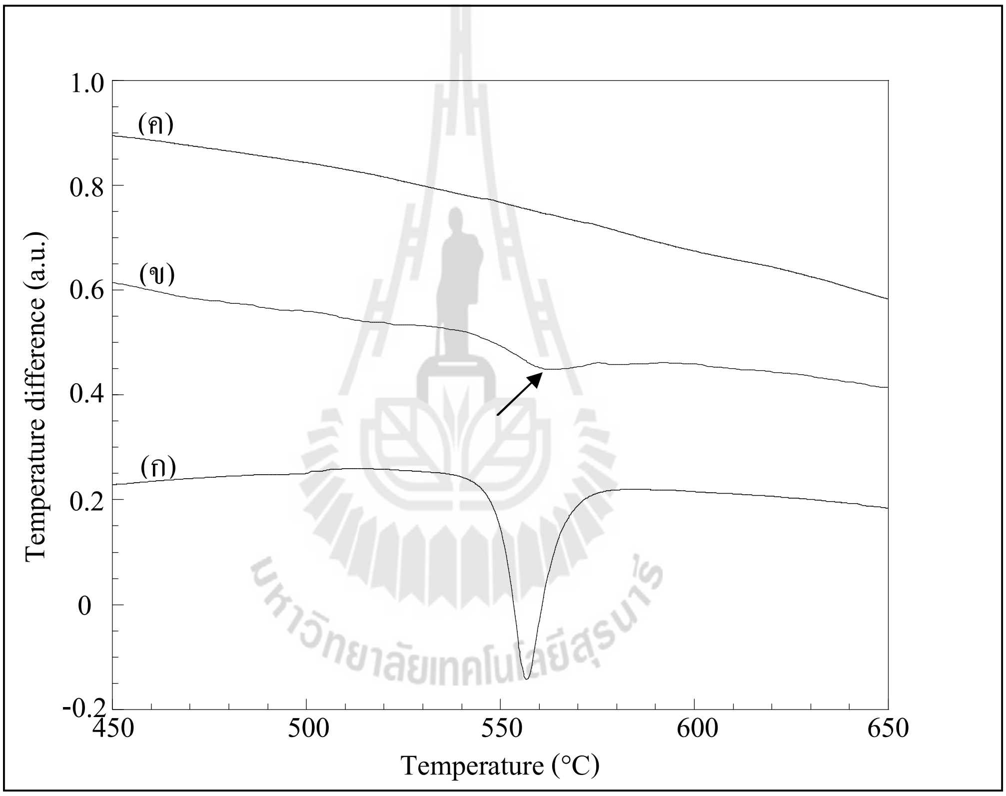
4.2 การเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร

เนื่องจากสารชนิดนี้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากโมโนคลินิกไปเป็นคิวบิกที่อุณหภูมิประมาณ 500-580°C ซึ่งหลังจากการเปลี่ยนเฟสนี้จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุสูงขึ้น ดังนั้น การทำให้เฟสคิวบิกมีความเสถียรได้ที่อุณหภูมิต่ำลงหรือมีความเสถียรได้ที่อุณหภูมิห้องจะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น ในงานวิจัยนี้การศึกษาผลของการโดปที่มีต่อการเปลี่ยนเฟสของสาร จะนำผงของสารผสมหลังผ่านการเผาแคลไซน์ที่ได้เฟสเดี่ยวแล้วมาทดสอบด้วย DTA ซึ่งพีคที่เกิดปฏิกิริยาจะไม่เกิดขึ้นอีกแล้ว ดังนั้น พีคที่เกิดขึ้นจะแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร จากผลงานวิจัยที่มีผู้ศึกษามาแล้วพบว่า W เป็นตัวโดปที่ดีที่ทำให้สาร $La_2Mo_2O_9$ มีเสถียรภาพที่ดี ทำให้วัสดุมีเฟสเป็นคิวบิกที่อุณหภูมิห้องได้ ในงานวิจัยนี้จึงมีจุดประสงค์เพื่อหาปริมาณการเติม W ที่น้อยที่สุดที่ทำให้เฟสคิวบิกของสาร $La_2Mo_2O_9$ เสถียรอยู่ที่อุณหภูมิห้องได้ แต่ตัวโดปบางตัวก็ไม่มีผลกระทบต่อการยับยั้งการเปลี่ยนเฟสเลย และไม่พบรายงานที่อธิบายในเชิงทฤษฎีได้ว่าการเติมสารเติมแต่งเข้าไปสามารถยับยั้งการเปลี่ยนเฟสได้อย่างไร แม้ว่าจะเป็นสาร LAMOX หรือสารชนิดอื่นก็ตาม



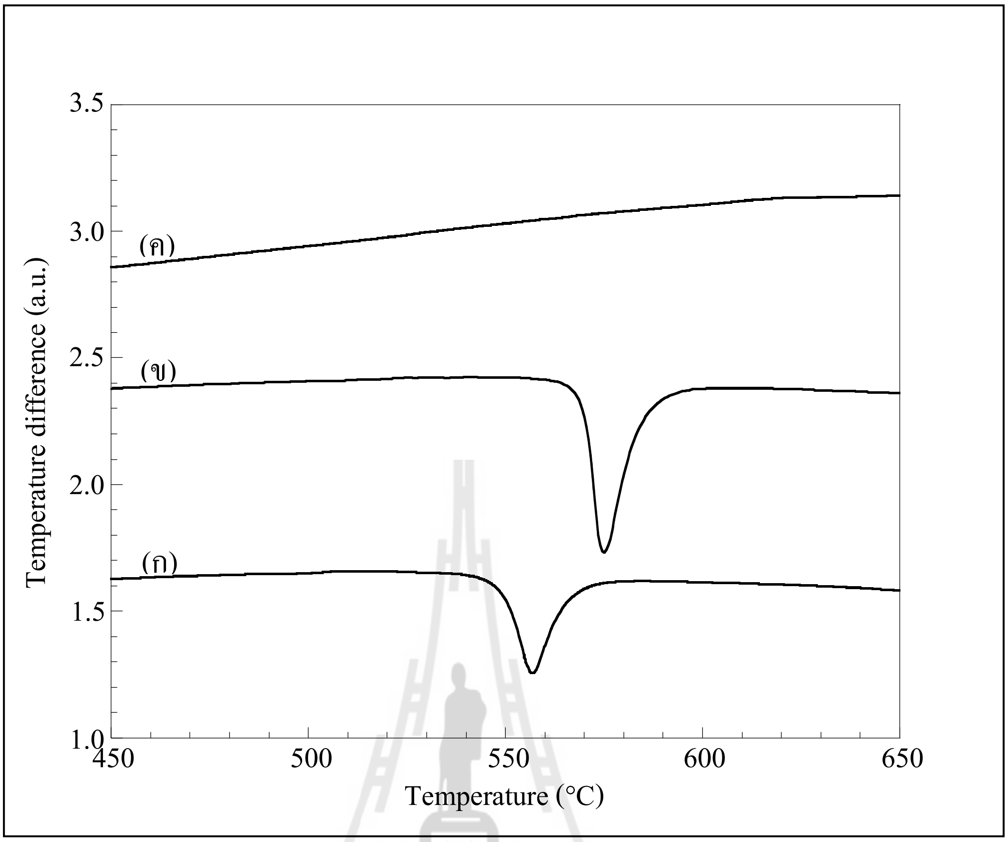
รูปที่ 4.7 ผลการเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร (ก) $La_2Mo_2O_9$ (ข) $La_2Mo_{1.9}W_{0.1}O_9$ (ค) $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ (ง) $La_2Mo_{1.8}W_{0.2}O_9$ และ (จ) $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$

รูปที่ 4.7 แสดงผลการศึกษาการเปลี่ยนเฟสของสารที่มี W เป็นองค์ประกอบหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950°C พบว่าการเปลี่ยนเฟสของสาร $La_2Mo_2O_9$ เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 557°C โดยพิจารณาจากพีค DTA ที่เกิดขึ้น โดยปริมาณการเติม W ที่เพิ่มขึ้นทำให้แนวโน้มการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลง และส่วนผสมที่มี W เป็นองค์ประกอบในปริมาณตั้งแต่ 7.5 โมลเปอร์เซ็นต์ ($La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$) ไม่พบพีคของการเปลี่ยนแปลงเฟส แสดงให้เห็นว่าปริมาณการเติม W ที่เหมาะสมที่สุดที่ทำให้เฟสคิวบิกของ $La_2Mo_2O_9$ มีความเสถียรที่อุณหภูมิห้องคือ 7.5 โมลเปอร์เซ็นต์



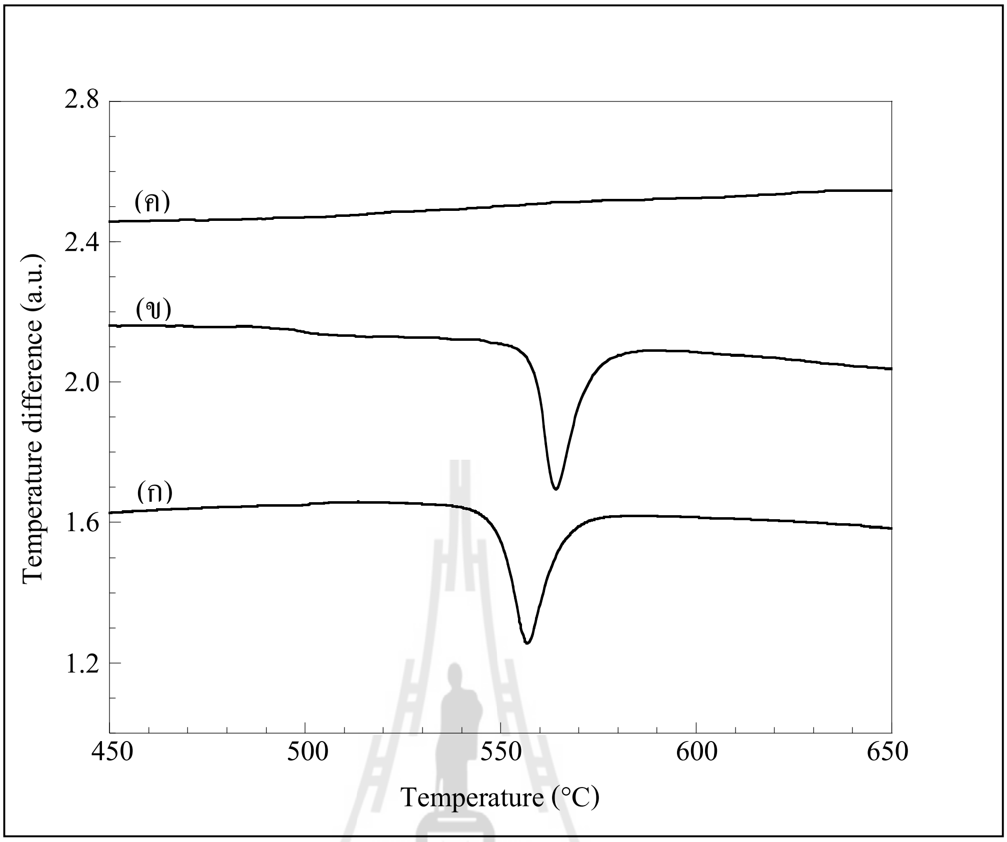
รูปที่ 4.8 ผลการเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร (ก) $La_2Mo_2O_9$ (ข) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ และ (ค) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$

ในรูปที่ 4.8 ส่วนผสมที่โดปด้วย Sr ในปริมาณ 5 โมลเปอร์เซ็นต์ ($La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$) พบว่าเกิดพีคของการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิประมาณ 560°C ซึ่งเกิดพีคการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ดังแสดงในตำแหน่งที่ลูกศรชี้อยู่ จึงสามารถสรุปได้ว่าการเติม Sr ไม่สามารถยับยั้งการเปลี่ยนเฟสได้อย่างสมบูรณ์ และเมื่อโดป W ร่วมเข้าไป ในปริมาณ 7.5 โมลเปอร์เซ็นต์ ($La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$) ทำให้พีคที่แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสหายไป



รูปที่ 4.9 ผลการเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร (ก) $La_2Mo_2O_9$ (ข) $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ และ (ค) $La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$

รูปที่ 4.9 เมื่อเติม Zr ในปริมาณ 5 โมลเปอร์เซ็นต์ โดยไม่มี W อยู่ ($La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$) พบว่าเกิดพีคของการเปลี่ยนแปลงเฟสอย่างชัดเจนที่อุณหภูมิประมาณ 575°C และเกิดพีคที่ตำแหน่งอุณหภูมิสูงกว่าส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ แสดงให้เห็นว่าการเติม Zr เข้าไป ทำให้แนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงเฟสเกิดที่อุณหภูมิสูงขึ้น และเมื่อทำการโดปร่วม W ในปริมาณ 7.5 โมลเปอร์เซ็นต์เข้าไปในส่วนผสมที่มี Zr เป็นองค์ประกอบ ($La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$) พบว่าพีคของการเปลี่ยนเฟสหายไป แสดงให้เห็นว่าการยับยั้งการเปลี่ยนแปลงเฟสไม่ได้มีผลมาจาก Zr แต่เป็นผลเนื่องมาจากการเติม W



รูปที่ 4.10 ผลการเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร (ก) $La_2Mo_2O_9$ (ข) $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ และ (ค) $La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Nb_{0.1}O_9$

ในรูปที่ 4.10 พบว่าส่วนผสมที่โดปด้วย Nb เพียงอย่างเดียว เกิดพีคของการเปลี่ยนเฟส ที่อุณหภูมิสูงกว่าส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ เล็กน้อย โดยเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 565°C แสดงให้เห็นว่า การเติม Nb ไม่ช่วยทำให้เฟสคิวบิกของสาร $La_2Mo_2O_9$ มีความเสถียรที่อุณหภูมิห้องและยังทำให้ อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงเฟสเลื่อนไปที่อุณหภูมิสูงขึ้นอีกด้วย และเมื่อทำการเติม W ในปริมาณ 7.5 โมลเปอร์เซ็นต์ เข้าไปในส่วนผสมที่มี Nb เป็นองค์ประกอบ ($La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Nb_{0.1}O_9$) พบว่า พีคของการเปลี่ยนเฟสหายไป แสดงให้เห็นว่าการเติม W ร่วมเข้าไปในส่วนผสมที่มีตัวโดปอื่น เป็นองค์ประกอบ ก็สามารถช่วยยับยั้งการเปลี่ยนแปลงเฟสได้เช่นกัน

4.3 การศึกษาเลขออกซิเดชันของไอออนบวกด้วยเทคนิค XANES

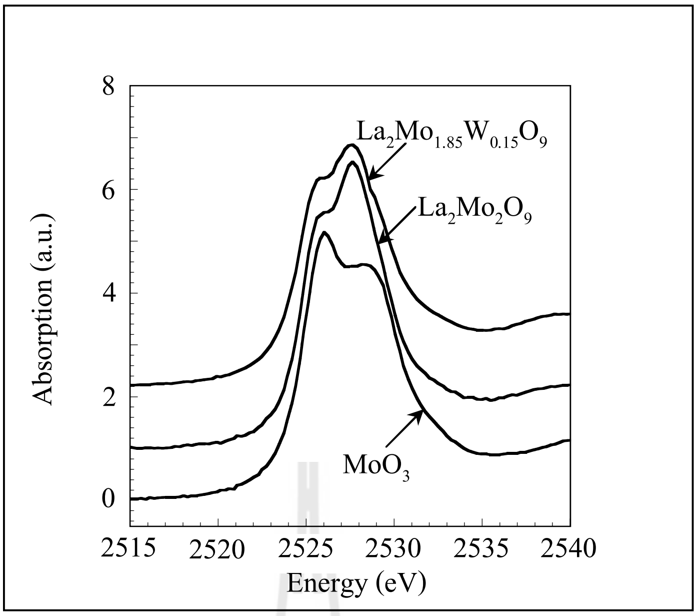
ผงละเอียดของสารหลังผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 และ 1000°C ที่ได้เฟสเดี่ยวแล้ว นำไปทดสอบหาเลขออกซิเดชันของไอออนด้วย XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)

ณ สถานีการทดลองที่ 8 ของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน โดยประจุที่เป็นไปได้ของสารที่ใช้ในการวิจัยแสดงไว้ในตารางที่ 4.1 ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำการทดสอบธาตุ Mo และ Nb เท่านั้น เนื่องจากธาตุ W อยู่ในช่วงพลังงานที่สูงมาก ซึ่งศูนย์วิจัยแสงซินโครตรอนไม่สามารถผลิตพลังงานได้สูงเพียงพอที่จะทำการทดสอบ

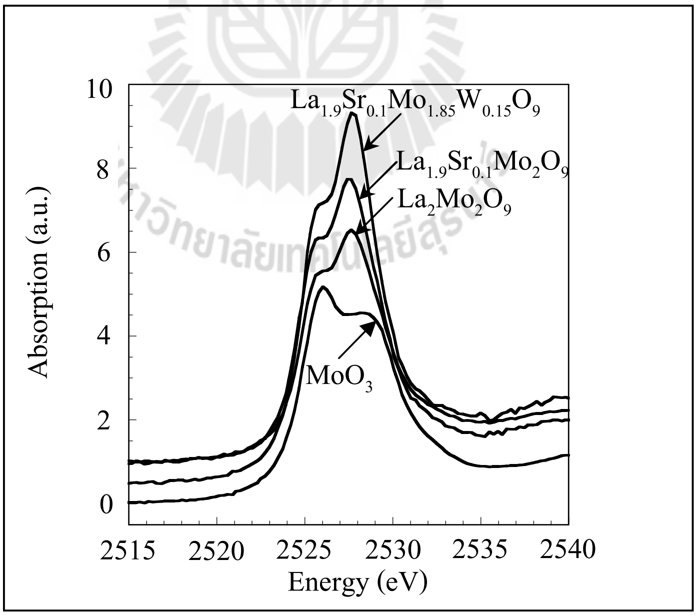
ตารางที่ 4.1 เลขออกซิเดชันที่เป็นไปได้ของสารที่ใช้ในการวิจัย

ธาตุ	เลขออกซิเดชัน
La	+3
Sr	+2
Mo	+6 +5 +4 +3 +2
W	+6 +5 +4 +2
Nb	+5 +4 +3 +2
Zr	+4

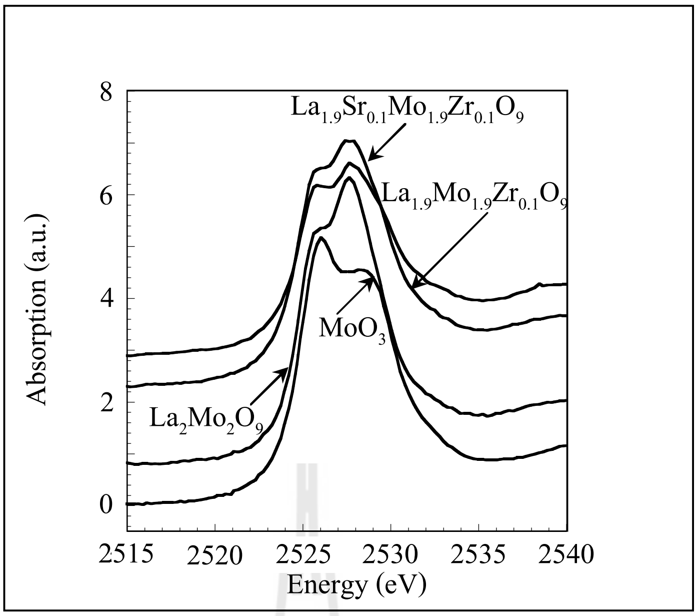
ผลการทดลองในรูปที่ 4.11-4.14 พบว่าสเปกตรัม XANES ของ Mo L_{III}-edge ของสารมาตรฐาน MoO_3 และสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะแบ่งออกเป็นสองพีค เนื่องจากเมื่อสารดูดกลืนรังสีเอกซ์แล้วเกิดการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานระดับลึกคือ จากชั้น 2p ไปสู่สถานะพลังงานที่ว่างอยู่คือ ชั้น 4d (Kim, Ogura, Ikuta, Uchimoto, and Wakihara, 2002; Aritani, Fukuda, Miyaji, and Hasegawa, 2001) โดยสาร MoO_3 มีตำแหน่งพีคแรกอยู่ที่พลังงาน 2526.1 eV และตำแหน่งที่สองอยู่ที่ 2528.2 eV นอกจากนี้สารตัวอย่าง LAMOX ที่สังเคราะห์ได้ทุกส่วนผสม มีลักษณะและตำแหน่งของพีคเหมือนกันทั้งหมด และยังมีตำแหน่งพีคแรกตรงกับสารมาตรฐาน MoO_3 ซึ่งมีเลขออกซิเดชันเป็น +6 ดังนั้น จึงสามารถสรุปได้ว่าเลขออกซิเดชันของ Mo ในสารตัวอย่าง LAMOX คือ +6 เช่นกัน การที่สเปกตรัม XANES ของสารมาตรฐานและตัวอย่างมีลักษณะความสูงต่ำของพีคแตกต่างกัน เนื่องมาจาก Mo^{6+} ของสารทั้งสองประเภทอยู่ในตำแหน่งที่มีอะตอมล้อมรอบแตกต่างกัน โดย Mo^{6+} ในสาร MoO_3 อยู่ในตำแหน่งที่มีอะตอมออกซิเจนล้อมรอบ 6 ตัว (octahedral) จะมีพีคที่พลังงานต่ำคือ พีคด้านซ้ายสูงกว่าพีคด้านขวา ส่วน Mo^{6+} ในสารตัวอย่างอยู่ในตำแหน่งที่มีอะตอมออกซิเจนล้อมรอบอยู่ 4 ตัว (tetrahedral) จะมีพีคที่พลังงานสูงคือ พีคด้านขวาสูงกว่าพีคด้านซ้าย ซึ่งในงานวิจัยของ Tealdi, Chiodelli, Malavasi, and Flor (2004) ได้แสดงให้เห็นว่า Mo^{6+} ในสาร $La_2Mo_2O_9$ อยู่ในตำแหน่งที่มีออกซิเจนล้อมรอบจำนวน 4 ตัว



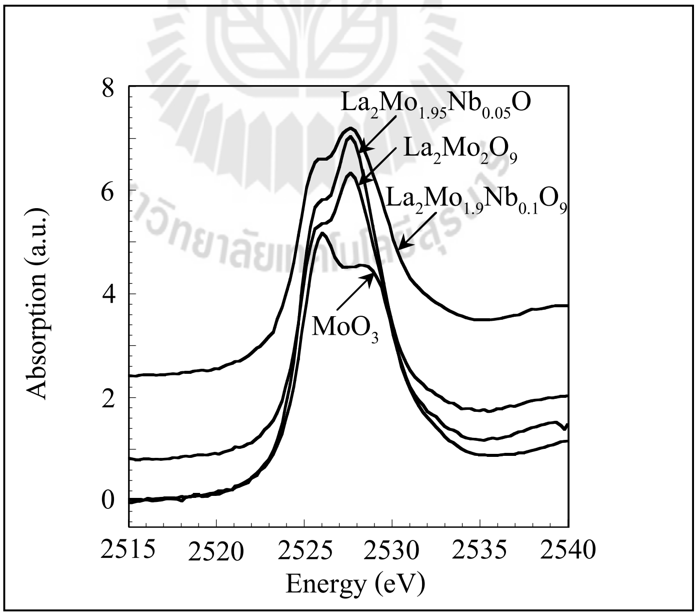
รูปที่ 4.11 สเปกตรัม XANES ที่ Mo-L_{III} edge ของสารมาตรฐาน MoO_3 และสาร $La_2Mo_{2-y}W_yO_9$ (y = 0 0.15)



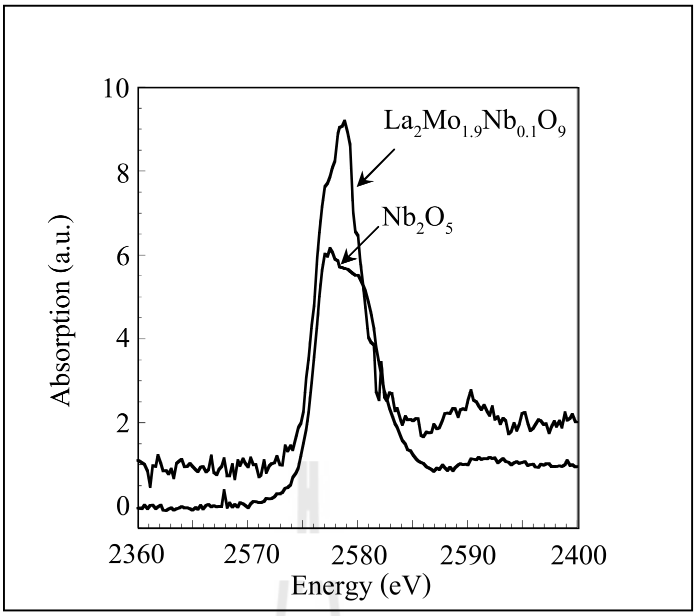
รูปที่ 4.12 สเปกตรัม XANES ที่ Mo-L_{III} edge ของสารมาตรฐาน MoO_3 และสาร $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_9$ (x = 0 0.1; y = 0 0.15)



รูปที่ 4.13 สเปกตรัม XANES ที่ Mo-L_{III} edge ของสารมาตรฐาน MoO_3
และสาร $La_{2-x}Sr_xMo_{2-z}Zr_zO_9$ (x = 0 0.1; z = 0 0.1)



รูปที่ 4.14 สเปกตรัม XANES ที่ Mo-L_{III} edge ของสารมาตรฐาน MoO_3
และสาร $La_2Mo_{2-z}Nb_zO_9$ (z = 0-0.1)

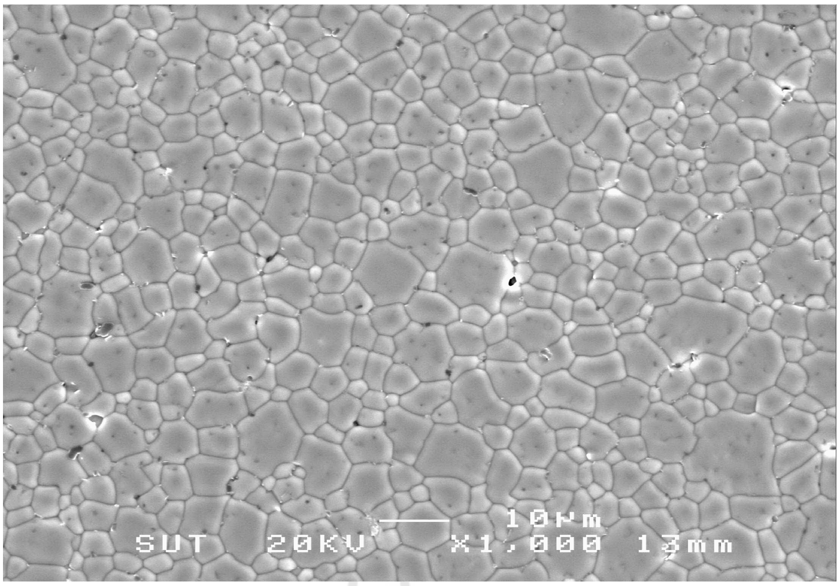


รูปที่ 4.15 สเปกตรัม XANES ที่ Nb-L_{III} edge ของสารมาตรฐาน Nb_2O_5 และสาร $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$

สเปกตรัม XANES ของ Nb L_{III}-edge แสดงในรูปที่ 4.15 พบว่าสารมาตรฐาน Nb_2O_5 และสารตัวอย่าง $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ ที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะแบ่งออกเป็นสองพีคคล้ายกับสเปกตรัม XANES ของ Mo L_{III}-edge แต่เห็นได้ไม่ชัดเจนมากนัก ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากช่วงพลังงานที่ใช้วัดอยู่ในช่วงพลังงานที่ค่อนข้างต่ำ สเปกตรัมที่ได้จึงมีสัญญาณรบกวนมาก นอกจากนี้ปริมาณของธาตุ Nb ที่อยู่ในส่วนผสม $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ มีน้อยมาก จึงทำให้สเปกตรัมที่ได้มีสัญญาณรบกวนมากขึ้น โดยสองพีคที่เกิดขึ้นนี้เนื่องมาจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจาก 2p ไปสู่สถานะพลังงานสุดท้ายที่ชั้น 4d (Cheng, Jan, Chiou, and Pong, 2000) สารมาตรฐาน Nb_2O_5 มีตำแหน่งพีคแรกอยู่ที่พลังงาน 2377.5 eV และตำแหน่งที่สองอยู่ที่ 2379.2 eV โดยส่วนผสม $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ มีตำแหน่งพีคแรกตรงกับสารมาตรฐาน Nb_2O_5 ซึ่งมีประจุ +5 ดังนั้น จึงสามารถสรุปได้ว่าเลขออกซิเดชันของธาตุ Nb ในส่วนผสม $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ คือ +5 แม้ว่าลักษณะของพีคทั้งสองพีคจะมีความความสูงแตกต่างกันก็ตาม

4.4 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุหลังเผาผนึก

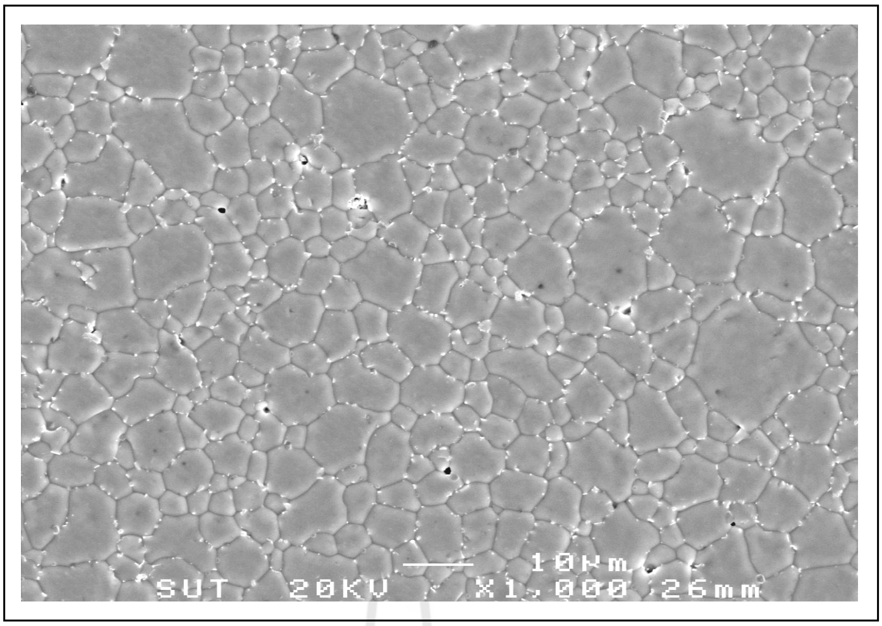
โครงสร้างจุลภาคหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.16-4.33 โดยใช้กำลังขยายที่ 1000 และ 3000 เท่า เพื่อศึกษาผลของตัวโดปที่มีต่อโครงสร้างจุลภาค



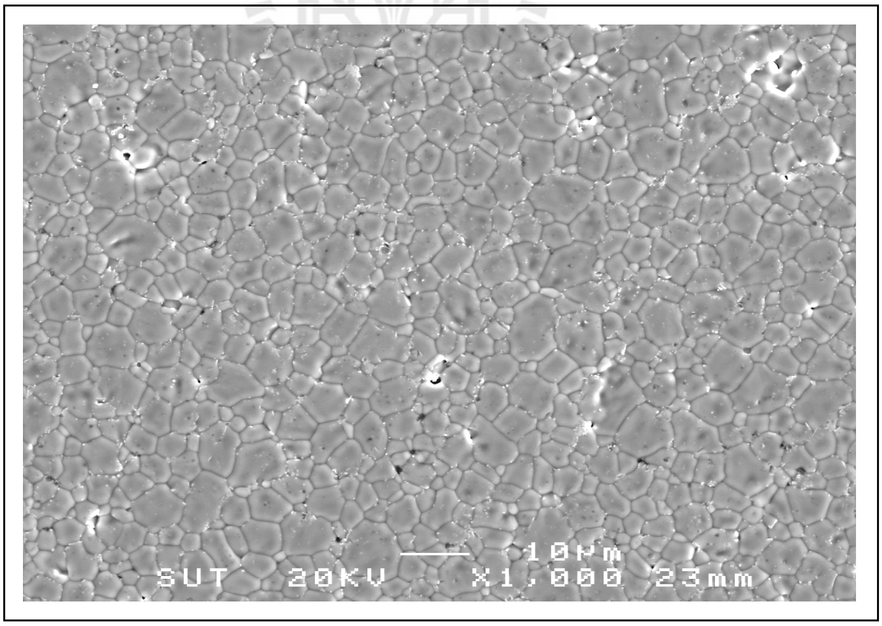
รูปที่ 4.16 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_2O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 1000 เท่า

โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่ไม่มีตัวโดปหรือ $La_2Mo_2O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4.16 พบว่าโดยทั่วไปมีรูพรุนน้อย ความหนาแน่นค่อนข้างสูง โดยมีขนาดเกรนประมาณ 5-8 µm และเมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อตรวจสอบว่าการเพิ่มอุณหภูมิเผาผนึกมีผลต่อโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ อย่างไร ดังแสดงรูปที่ 4.17 พบว่าความหนาแน่นของชิ้นงานไม่แตกต่างกันและมีขนาดเกรนใหญ่กว่าชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เล็กน้อย ดังนั้น อุณหภูมิการเผาผนึกที่เหมาะสมจึงอยู่ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เนื่องจากการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้นทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ ซึ่งอาจส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้าได้

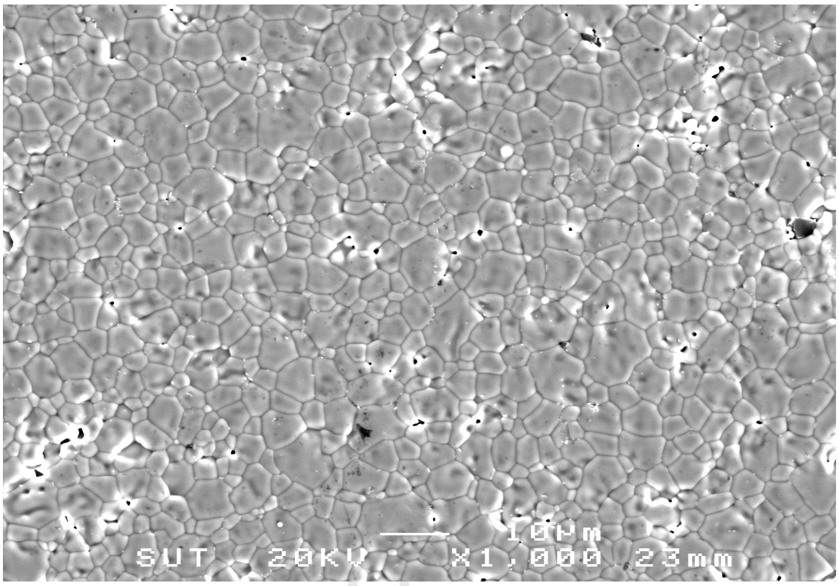
ในรูปที่ 4.18 แสดงรูปโครงสร้างจุลภาคของส่วนผสมที่โดปด้วย W เข้าไปใน $La_2Mo_2O_9$ ปริมาณ 7.5 โมลเปอร์เซ็นต์ ($La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$) หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าชิ้นงานมีความหนาแน่นใกล้เคียงกันและมีขนาดเกรนเล็กกว่าส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ เล็กน้อย



รูปที่ 4.17 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_2O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 1000 เท่า



รูปที่ 4.18 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 1000 เท่า

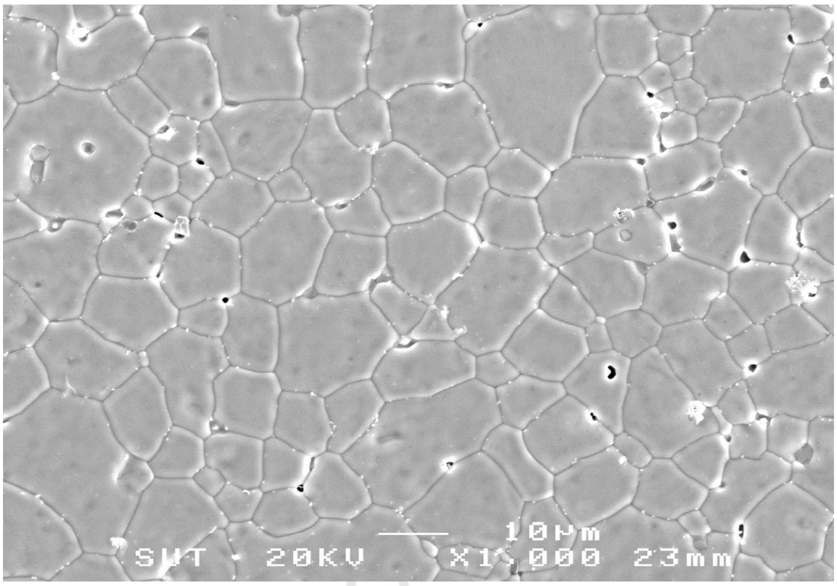


รูปที่ 4.19 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 1000 เท่า

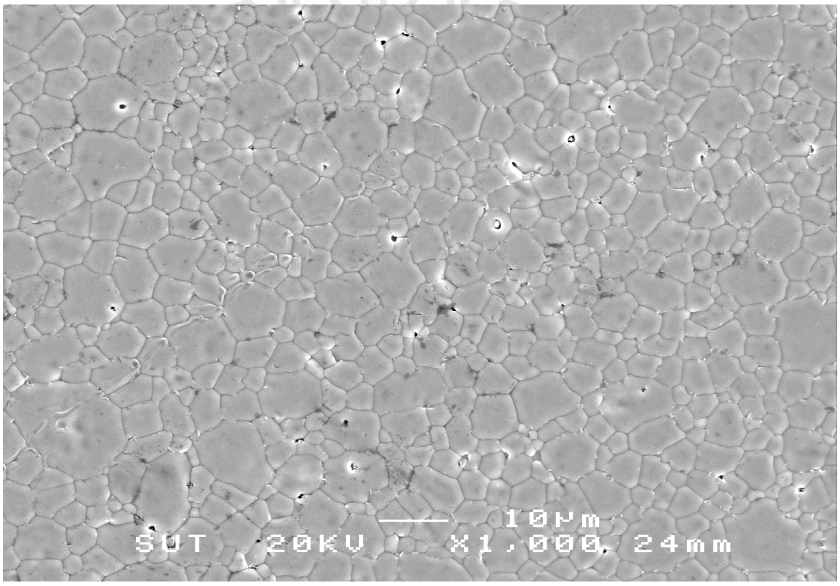
เมื่อเพิ่มปริมาณการโดป W เป็น 15 โมลเปอร์เซ็นต์ ($La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$) ดังรูปที่ 4.19 พบว่ามีขนาดเกรนเล็กลงและมีความพรุนตัวสูงกว่าชิ้นงาน $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ และ $La_2Mo_2O_9$ เล็กน้อย แสดงให้เห็นว่า W อาจช่วยลดขนาดเกรนได้ และหากทำการเติมในปริมาณมากขึ้นกว่านี้จะทำให้ชิ้นงานมีความพรุนตัวสูงขึ้น

ในรูปที่ 4.20 แสดงโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่โดปด้วย Sr ในปริมาณ 5 โมลเปอร์เซ็นต์ ($La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$) พบว่ามีขนาดเกรนใหญ่กว่าชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ แสดงให้เห็นว่า Sr อาจช่วยลดอุณหภูมิในการเผาผนึกของชิ้นงานลงได้

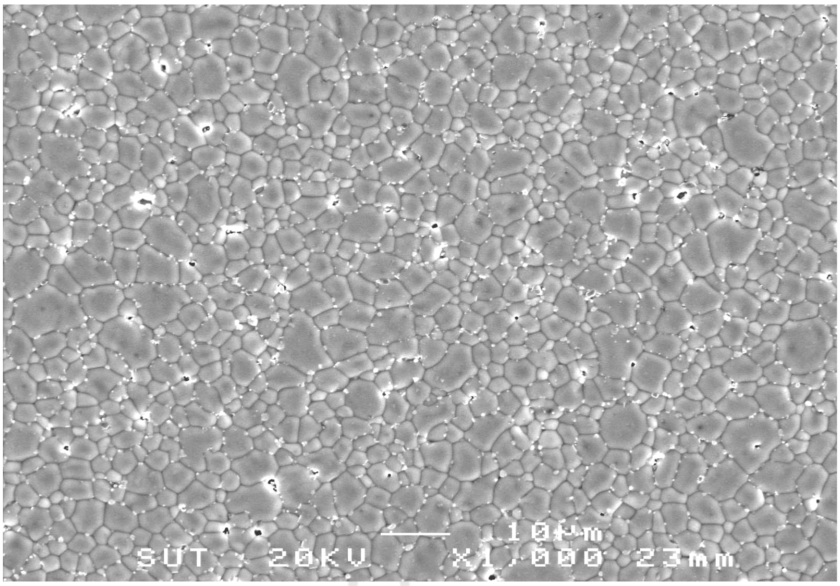
เมื่อทำการโดปร่วมด้วย W ในปริมาณ 7.5 โมลเปอร์เซ็นต์ เข้าไปในส่วนผสมที่มี Sr เป็นองค์ประกอบ ($La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$) ดังรูปที่ 4.21 พบว่ามีขนาดของเกรนเล็กกว่าชิ้นงาน $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ และมีความหนาแน่นใกล้เคียงกับชิ้นงานที่ไม่มีตัวโดป ($La_2Mo_2O_9$) แสดงให้เห็นว่าการโดป W ช่วยลดขนาดเกรนของชิ้นงานลงได้



รูปที่ 4.20 โครงสร้างจุลภาคของ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 1000 เท่า

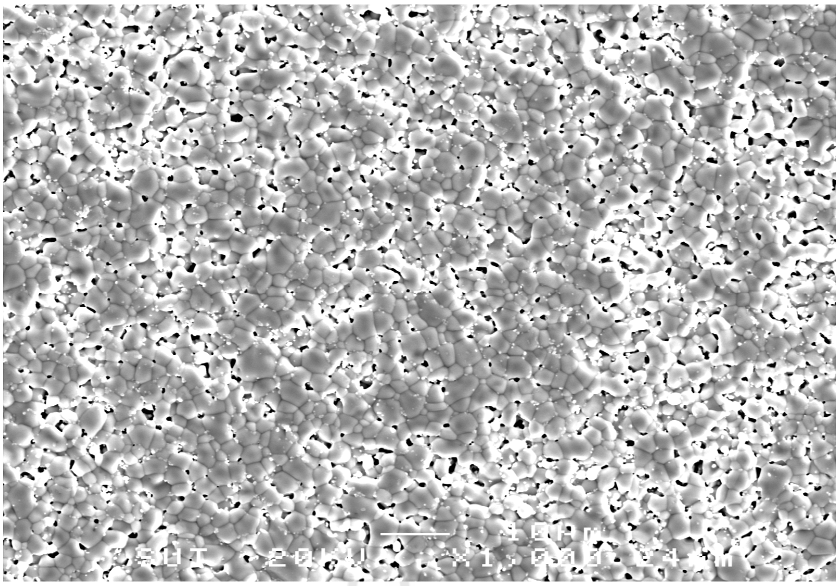


รูปที่ 4.21 โครงสร้างจุลภาคของ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 1000 เท่า

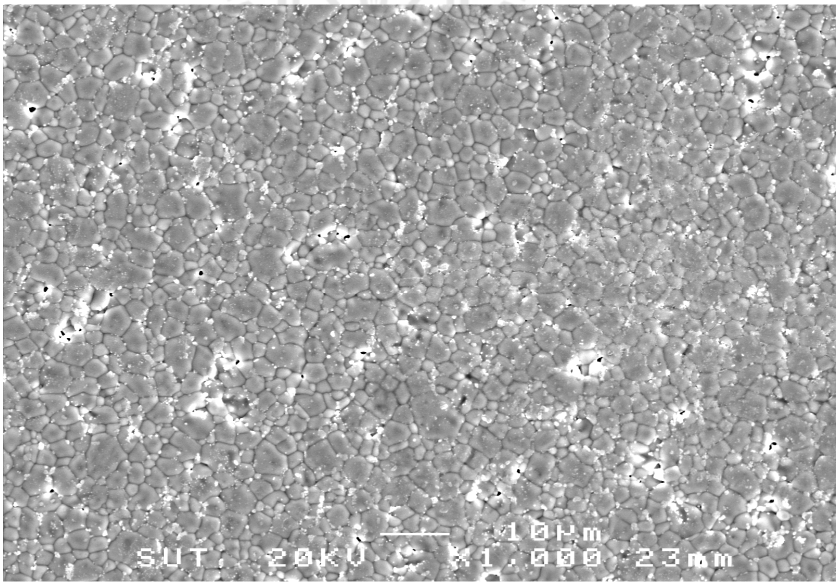


รูปที่ 4.22 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 1000 เท่า

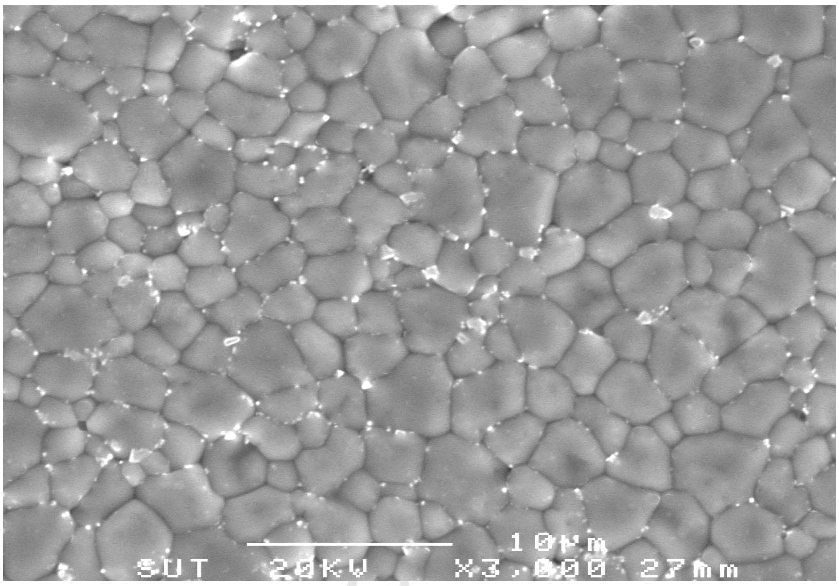
โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน $La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$ หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4.22 พบว่ามีขนาดเกรนเล็กกว่าชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ โดยมีขนาดประมาณ 3-5 μm แสดงให้เห็นว่าการโดป Nb ช่วยลดขนาดเกรนของ $La_2Mo_2O_9$ ลงได้ และเมื่อเพิ่มปริมาณการโดป Nb เป็น 5 โมลเปอร์เซ็นต์ ($La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$) ดังรูปที่ 4.23 พบว่ามีขนาดเกรนเล็กลงและมีรูพรุนสูงกว่าชิ้นงาน $La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$ แสดงให้เห็นว่าปริมาณการเติมสาร Nb_2O_5 ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้ชิ้นงานมีความพรุนตัวสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากสาร Nb_2O_5 มีจุดหลอมตัว (melting point) ค่อนข้างสูง เมื่อเติมในปริมาณมากขึ้น จะต้องทำการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาผนึกให้สูงขึ้นอีก และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาผนึกของชิ้นงาน $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ เป็น 1150°C โดยใช้เวลา 3 ชั่วโมง โครงสร้างจุลภาคแสดงในรูปที่ 4.24 พบว่าชิ้นงานมีความหนาแน่นสูงขึ้นจำนวนรูพรุนลดลงเมื่อเทียบกับชิ้นงานหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 4.23 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 1000 เท่า

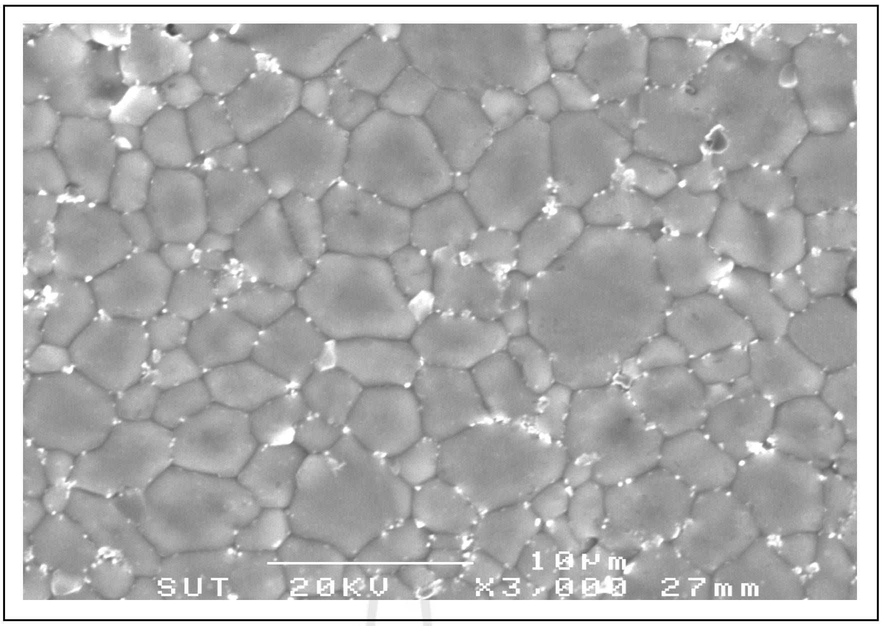


รูปที่ 4.24 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 1000 เท่า

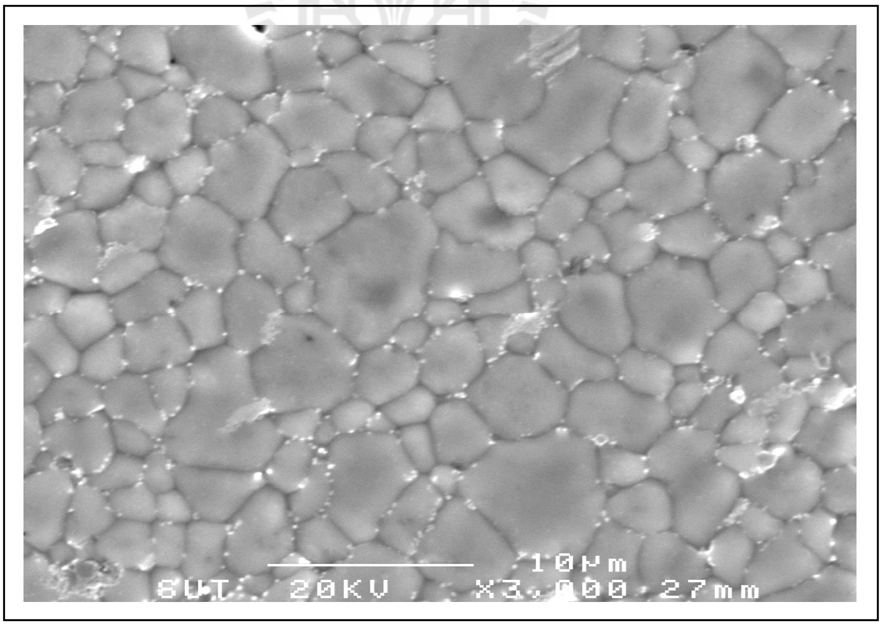


รูปที่ 4.25 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 3000 เท่า

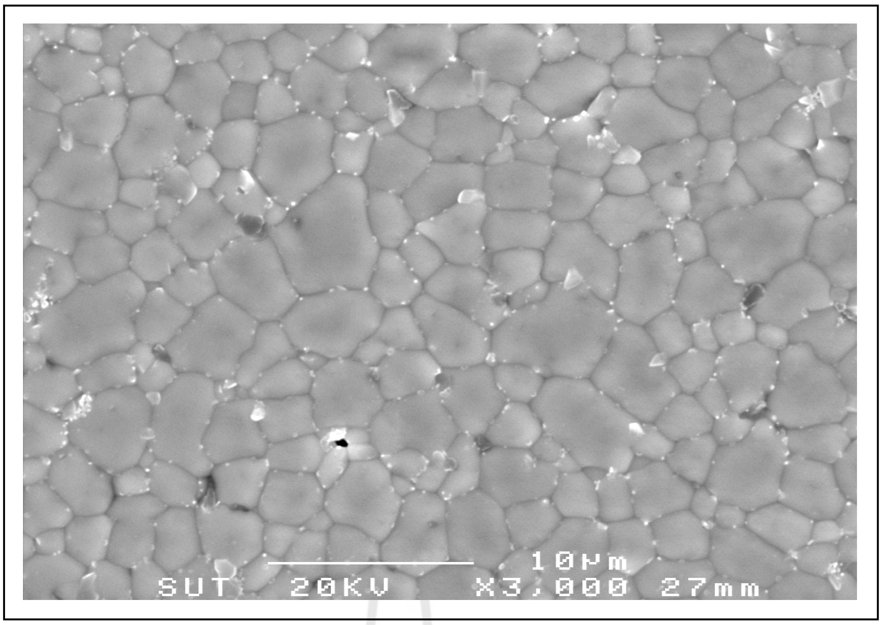
รูปที่ 4.25 ชิ้นงาน $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ หลังการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่ามีรูพรุนน้อยและมีขนาดเกรนเล็กกว่า $La_2Mo_2O_9$ และชิ้นงานอื่นที่มีตัวโดป โดยมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 2-4 μm นอกจากนี้เมื่อทำการโดป Sr ร่วมเข้าไปในชิ้นงานที่มี Zr เป็นองค์ประกอบในปริมาณ 2.5 โมลเปอร์เซ็นต์ ($La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$) ดังรูปที่ 4.26 พบว่ามีขนาดเกรนใหญ่กว่า $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ เล็กน้อยและมีความหนาแน่นใกล้เคียงกัน สำหรับส่วนผสม $La_2Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.27 พบว่ามีลักษณะและขนาดเกรนใกล้เคียงกับชิ้นงาน $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ นอกจากนี้ในรูปที่ 4.28 การโดปทั้ง Sr และ W ร่วมเข้าไปในชิ้นงานที่มี Zr ($La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$) ยังคงมีลักษณะโครงสร้างจุลภาคและความหนาแน่นใกล้เคียงกับชิ้นงาน $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ เช่นกัน ดังนั้น จากรูป 4.25-4.28 แสดงให้เห็นว่าการเติม Zr เข้าไปในชิ้นงานส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคมากกว่าการเติม Sr และ W เนื่องจากไม่ว่าจะทำการเติมตัวโดปตัวใดเข้าไปในชิ้นงานที่มี Zr อยู่ โครงสร้างจุลภาคไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก



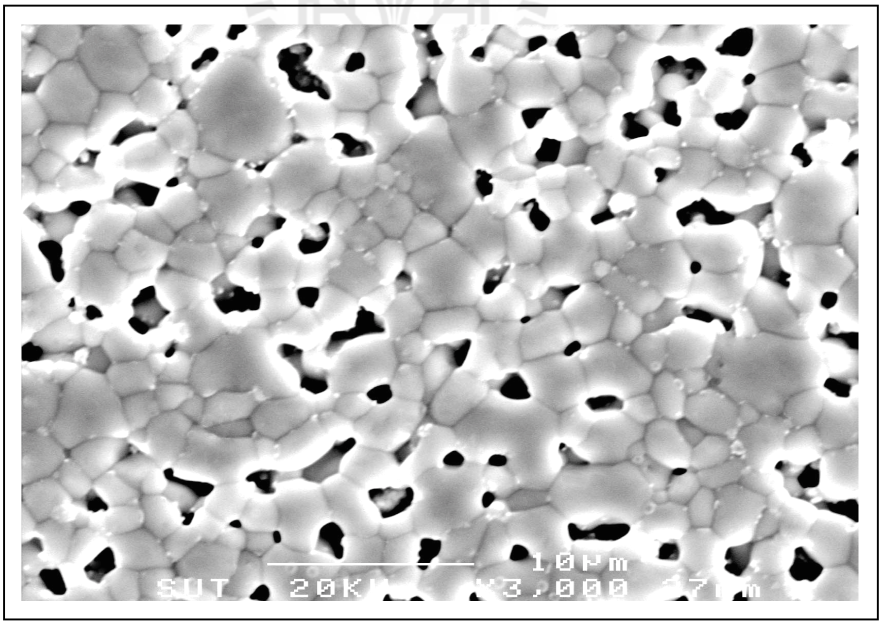
รูปที่ 4.26 โครงสร้างจุลภาคของ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 3000 เท่า



รูปที่ 4.27 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 3000 เท่า

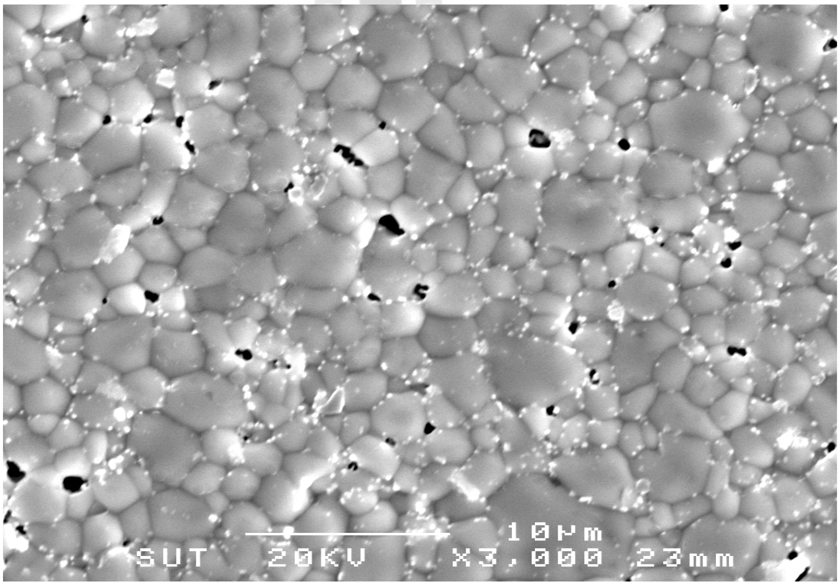


รูปที่ 4.28 โครงสร้างจุลภาคของ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 3000 เท่า

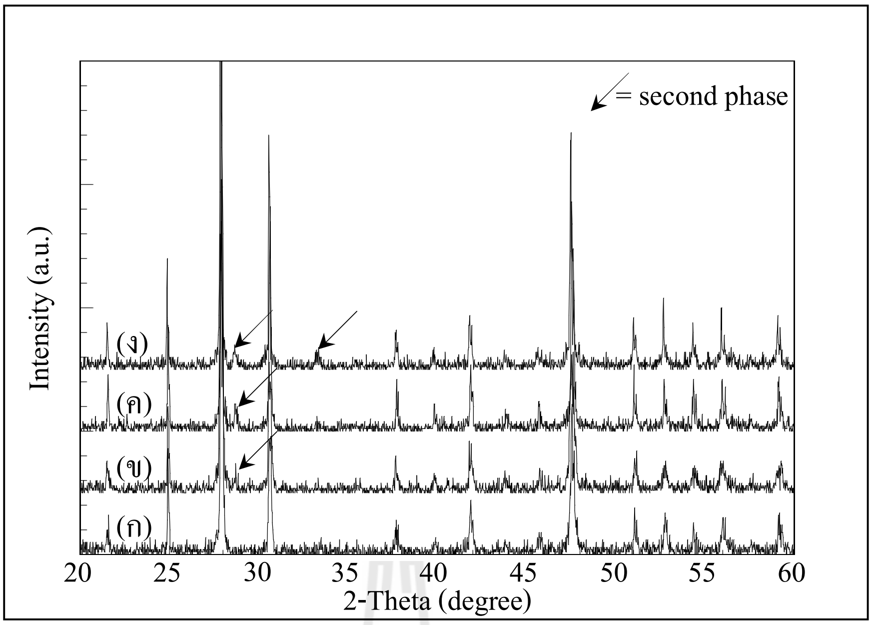


รูปที่ 4.29 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 3000 เท่า

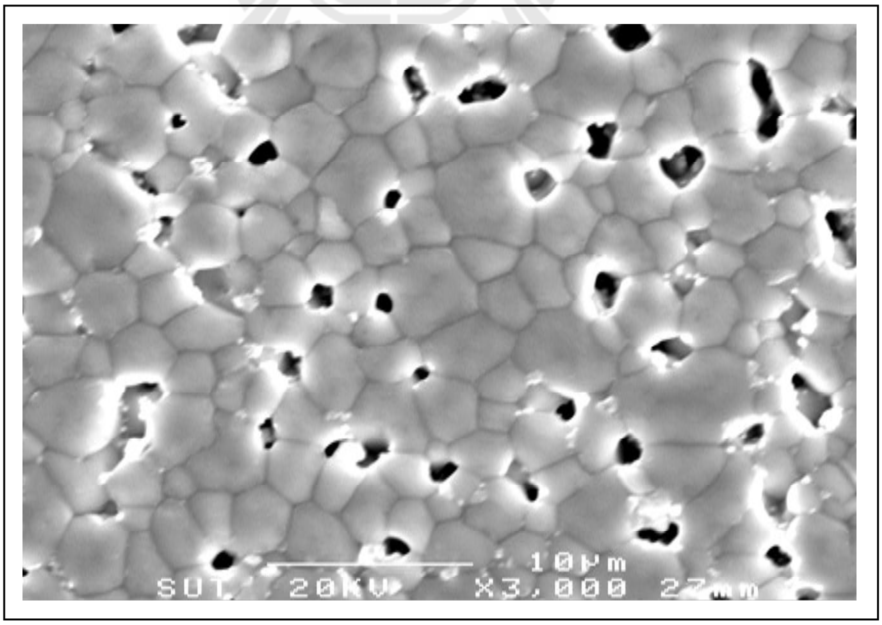
เมื่อเพิ่มปริมาณการโดป Zr เป็น 5 โมลเปอร์เซ็นต์ ($La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$) ดังรูปที่ 4.29 พบว่าชิ้นงานมีรูพรุนสูงกว่า $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ (รูปที่ 4.25) เป็นอย่างมาก จึงต้องทำการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาผนึกให้สูงขึ้นเพื่อให้มีความหนาแน่นสูงเพียงพอ และเมื่อทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.30 พบว่าโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ มีปริมาณและขนาดของรูพรุนลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 4.29 แต่ยังมีความพรุนตัวสูงอยู่ แสดงให้เห็นว่าปริมาณการเติมสาร ZrO_2 ที่เพิ่มขึ้นทำให้ชิ้นงานมีจุดหลอมตัวสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากสาร ZrO_2 มีจุดหลอมตัวสูงมาก จึงทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นต่ำกว่าชิ้นงานที่โดปด้วยสารอื่น แต่ทั้งนี้ชิ้นงาน $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อนำไปตรวจสอบเฟสพบว่ามีพีคของ second phase เกิดขึ้น ดังผล XRD ในรูปที่ 4.31 ดังนั้น จึงไม่นำชิ้นงานไปทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้นกว่านี้อีก เนื่องจาก second phase ที่เจือปนอยู่ในส่วนผสมจะส่งผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานลดลงได้



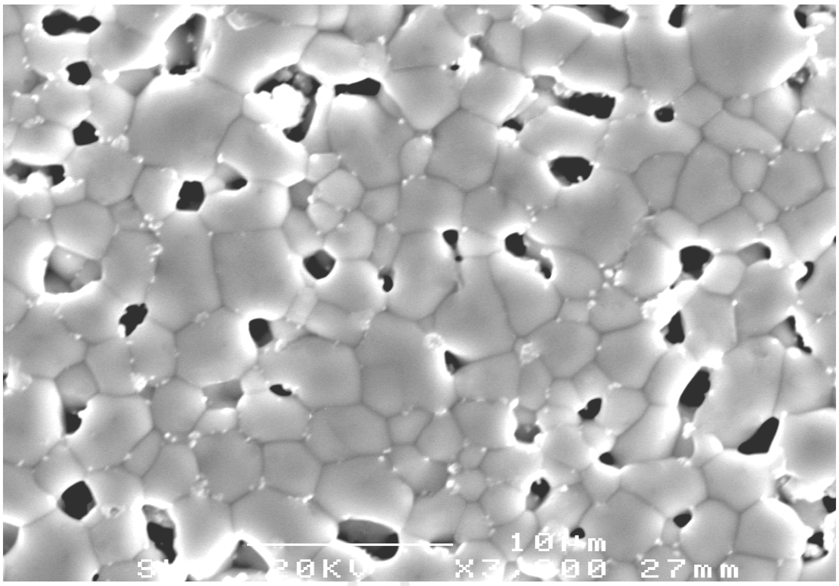
รูปที่ 4.30 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 3000 เท่า



รูปที่ 4.31 ผล XRD หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ของชิ้นงาน (ก) $La_2Mo_2O_9$ (ข) $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ (ค) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ และ (ง) $La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$



รูปที่ 4.32 โครงสร้างจุลภาคของ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 3000 เท่า



รูปที่ 4.33 โครงสร้างจุลภาคของ $La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ่ายที่กำลังขยาย 3000 เท่า

ในรูปที่ 4.32 และ 4.33 แสดงโครงสร้างจุลภาคหลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ของชิ้นงาน $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ และ $La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$ ตามลำดับ พบว่ายังคงมีความพรุนตัวสูงเช่นเดียวกับชิ้นงาน $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ แสดงให้เห็นว่าการเติม Zr ส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานมากกว่าการเติม Sr และ W และนอกจากนี้หลังเผาผนึกชิ้นงาน $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ และ $La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$ ยังพบ second phase เกิดขึ้นอีกด้วย ดังนั้น จากการทดสอบสมบัติเบื้องต้นนี้ สามารถกล่าวได้ว่าชิ้นงานที่โดป Zr ในปริมาณ 5 โมลเปอร์เซ็นต์ไม่เหมาะสมสำหรับนำมาใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากไม่สามารถทำให้มีความหนาแน่นสูงโดยยังคงมีเฟสเดี่ยวได้ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานหลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงไว้ในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ความหนาแน่นของชิ้นงานหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150°C 3 ชั่วโมง

ชิ้นงาน	ความหนาแน่นทางทฤษฎี* (g/cm^3)	ความหนาแน่นหลังเผาผนึก** (g/cm^3)		ความหนาแน่น (%)	
		1100°C	1150°C	1100°C	1150°C
$La_2Mo_2O_9$	5.66	5.36	-	95	-
$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$	5.67	5.31	-	94	-
$La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$	5.69	5.42	-	95	-
$La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$	5.81	5.48	-	94	-
$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$	5.62	5.34	-	95	-
$La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$	5.68	5.32	-	94	-
$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$	5.63	5.27	-	94	-
$La_2Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$	5.83	5.47	-	94	-
$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$	5.69	5.36	-	94	-
$La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$	5.65	4.15	4.55	73	81
$La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$	5.73	-***	4.68	-	82
$La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$	5.62	5.35	-	95	-
$La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$	5.63	4.96	5.17	88	92

หมายเหตุ : * คำนวณจาก XRD

** หาด้วยวิธีของ Archimedes

*** ชิ้นงานมีความหนาแน่นต่ำมาก (สังเกตด้วยตา) จึงไม่ทำการตรวจสอบ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

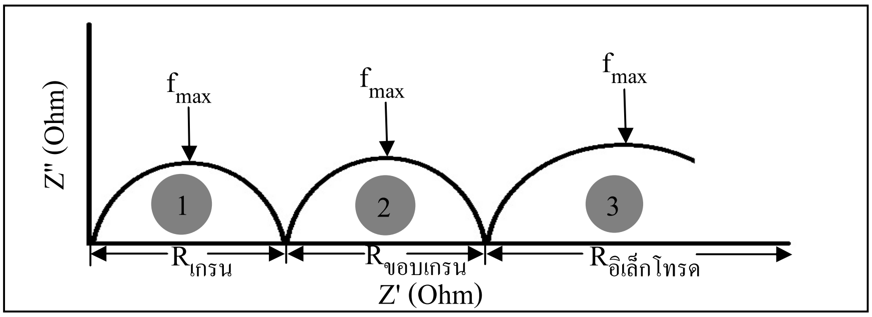
จากข้อมูลความหนาแน่นของชิ้นงานพบว่าชิ้นงานหลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง มีความหนาแน่นประมาณ 94-95% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ยกเว้นชิ้นงานที่โดป Nb ในปริมาณ 5 โมลเปอร์เซ็นต์ ($La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$) และชิ้นงานที่มี Zr เป็นองค์ประกอบในปริมาณ 5 โมลเปอร์เซ็นต์ ($La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ และ $La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$) มีความหนาแน่นต่ำมาก และเมื่อทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 1150°C โดยใช้เวลา 3 ชั่วโมง พบว่า $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ มีความหนาแน่นสูงขึ้น โดยมีค่าประมาณ 92% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ใกล้เคียงกับชิ้นงานอื่นหลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แต่ส่วนผสม $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ และ $La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง มีความหนาแน่นต่ำมาก

4.5 การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ

การวัดค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี (impedance spectroscopy) โดยทั่วไปผลจากการวัดค่าอิมพีแดนซ์ (impedance) ของวัสดุที่เป็นอิเล็กโทรไลต์จะพบส่วนโค้งเกิดขึ้น 3 ส่วน ดังแสดงในรูปที่ 4.34 โดยส่วนที่ 1 เป็นส่วนโค้งที่เกิดขึ้นจากความต้านทานภายในเกรน (crystal lattice) สำหรับส่วนโค้งที่ 2 เกิดขึ้นจากความต้านทานที่ขอบเกรน (grain boundary) ของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ และส่วนที่ 3 เป็นส่วนโค้งของอิเล็กโทรดของชิ้นงาน โดยบนแกน x แสดงถึงค่า Z' หรือความต้านทานส่วนจริง (real part) และแกน y คือ Z" หรือความต้านทานส่วนจินตภาพ (imaginary part) ซึ่งค่าบนแกน y มีค่าเป็นลบ และทั้งสองแกนมีหน่วยคือ โอห์ม (Ohm, Ω) โดยแต่ละจุดบนส่วนโค้งเป็นค่าความต้านทานที่ความถี่หนึ่ง ๆ โดยแสดงจากความถี่สูงทางด้ายซ้ายมือไปหาความถี่ต่ำทางด้านขวามือ นอกจากนี้ในกรณีที่ไม่พบส่วนโค้งครบทั้ง 3 ส่วน อาจมีสาเหตุมาจากความต้านทานภายในเกรนหรือขอบเกรนในวัสดุมีค่าต่ำมาก หรืออยู่นอกช่วงที่เครื่องมือจะวัดได้ ซึ่งการตรวจสอบว่าส่วนโค้งที่เกิดขึ้นเป็นความต้านทานของส่วนใดนั้นสามารถพิจารณาจากค่าความเก็บประจุ (capacitance) เขียนแทนด้วย C มีหน่วยคือ ฟารัด (Farad, F) โดยสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.1

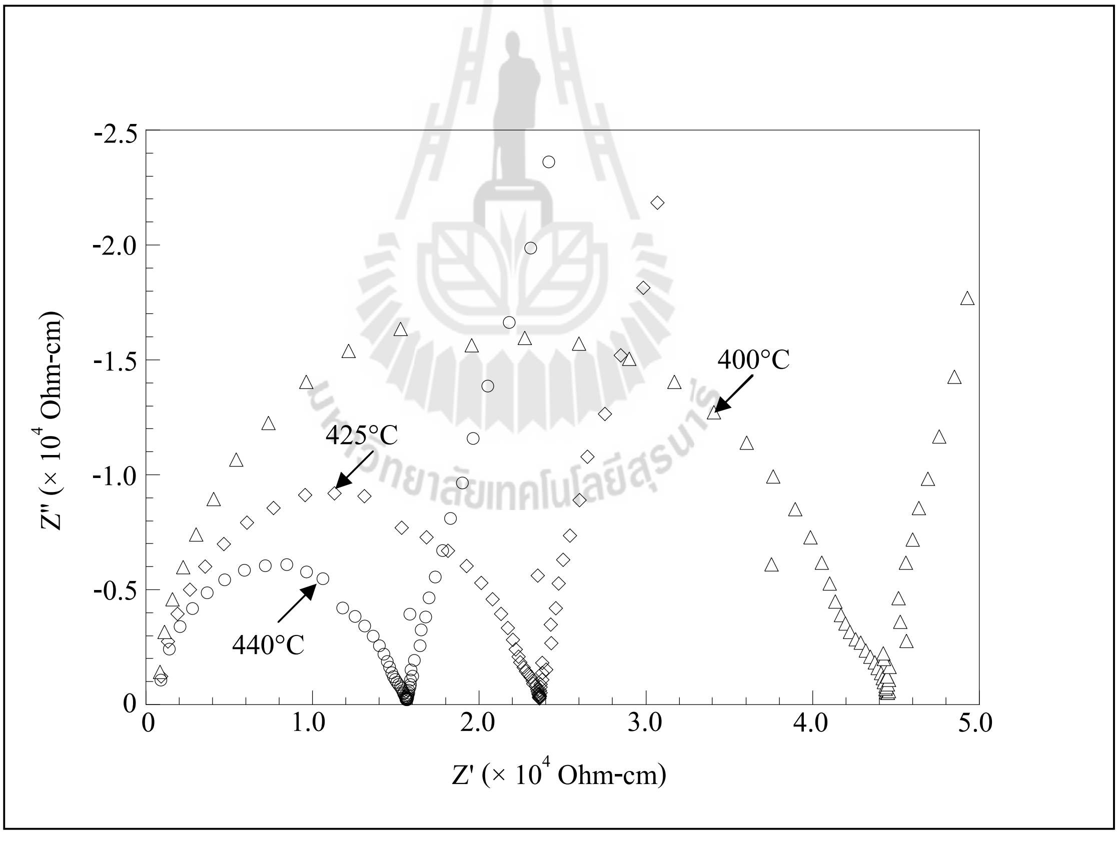
$$2\pi f_{max}RC = 1 \tag{4.1}$$

ซึ่ง f_{max} คือ ความถี่ ณ จุดสูงสุดของส่วนโค้ง มีหน่วยเป็น เฮิรตซ์ (Hertz, Hz) และ R คือ ความกว้างของส่วนโค้งบนแกน x มีหน่วยเป็น โอห์ม โดยเมื่อค่าความเก็บประจุที่คำนวณได้มีหน่วยอยู่ในช่วง pF (10^{-12}F) แสดงว่าส่วนโค้งนั้นเกิดจากความต้านทานภายในเกรนของวัสดุ และหากค่าความเก็บประจุที่คำนวณได้อยู่ในช่วง nF (10^{-9}F) และ μF (10^{-6}F) แสดงว่าส่วนโค้งนั้นเกิดจากความต้านทานที่ขอบเกรนของวัสดุและอิเล็กโทรด ตามลำดับ (Abram, Sinclair, and West, 2003)

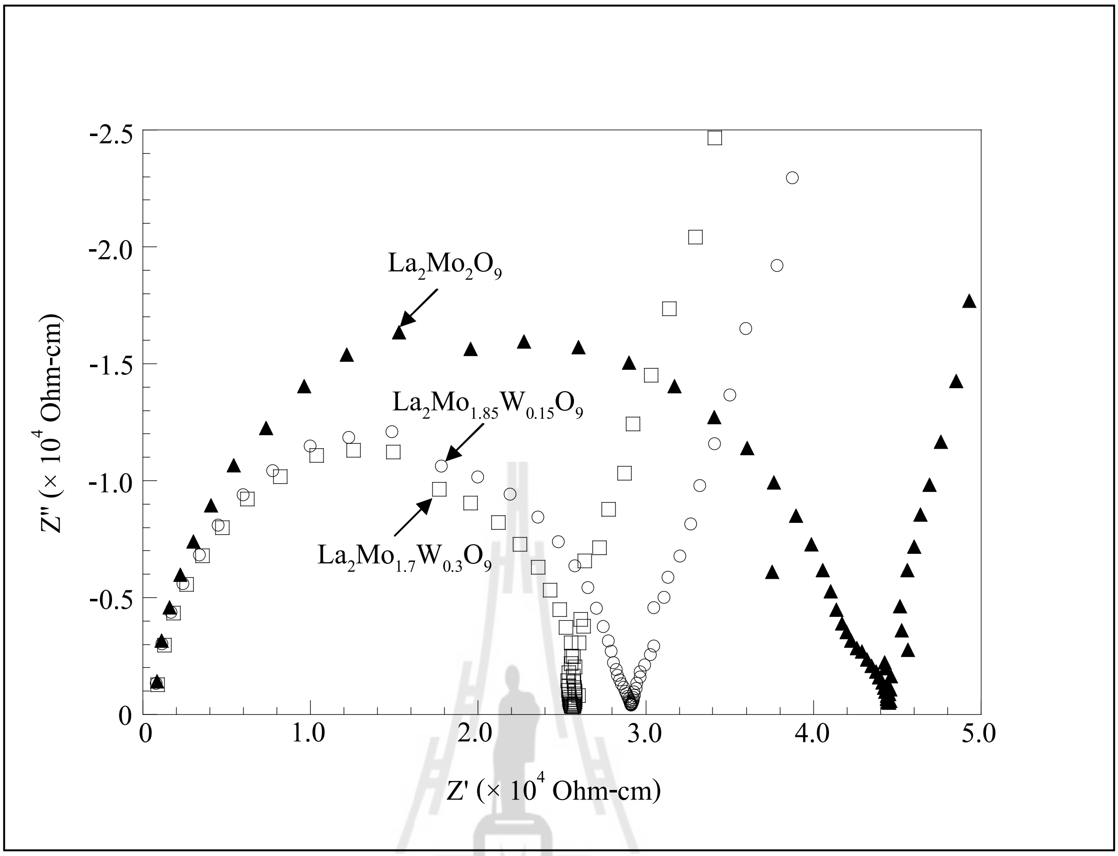


รูปที่ 4.34 ลักษณะของ impedance spectra โดยทั่วไป

การวัดค่าความต้านทานในงานวิจัยนี้ ทำการทดสอบจากอุณหภูมิ 300-700°C แต่ในหัวข้อนี้จะแสดงตัวอย่างผลของ impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C เพียงอย่างเดียว โดยในรูป 4.35-4.41 แสดง impedance spectra ของชิ้นงานหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยทุกส่วนผสมพบส่วนโค้งเพียง 2 ส่วน จากการคำนวณค่าความเก็บประจุพบว่าส่วนโค้งแรกแสดงถึงความต้านทานภายในเกรน เนื่องจากมีค่าความเก็บประจุอยู่ในช่วง pF และส่วนที่สองมีค่าความเก็บประจุอยู่ในช่วง μF แสดงถึงความต้านทานของอิเล็กโทรดของชิ้นงาน โดยไม่พบส่วนโค้งที่แสดงถึงความต้านทานที่ขอบเกรนเลย ซึ่งคาดได้ว่าค่าความต้านทานของขอบเกรนมีค่าต่ำมาก โดยตัวอย่างการคำนวณค่าความเก็บประจุแสดงไว้ในภาคผนวก ก. และนอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ค่าความต้านทานของทุกชิ้นงานจะลดลง ดังรูปที่ 4.35 ซึ่งแสดงตัวอย่าง impedance spectra ของชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ ที่อุณหภูมิ 400 425 และ 440°C

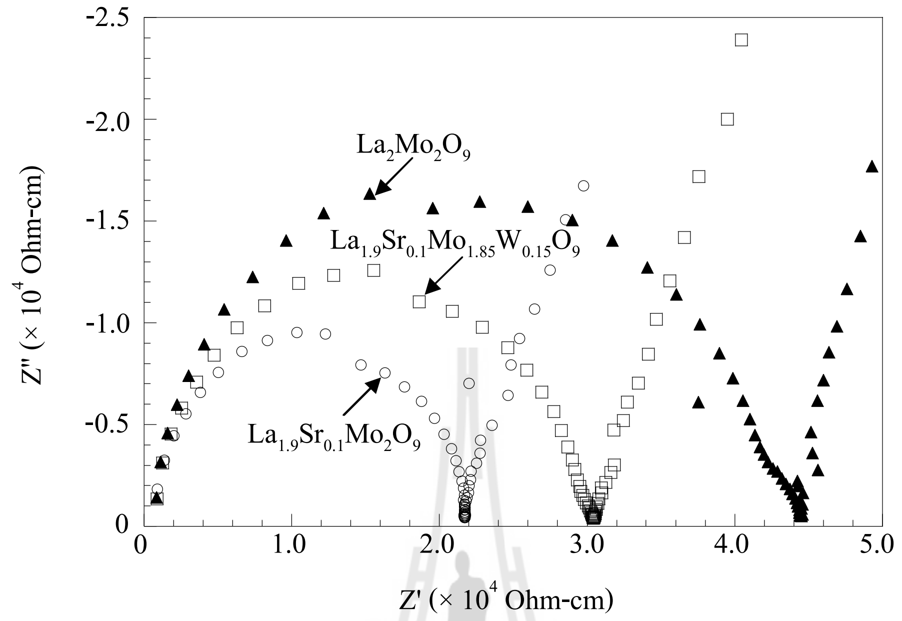


รูปที่ 4.35 impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400 425 และ 440°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



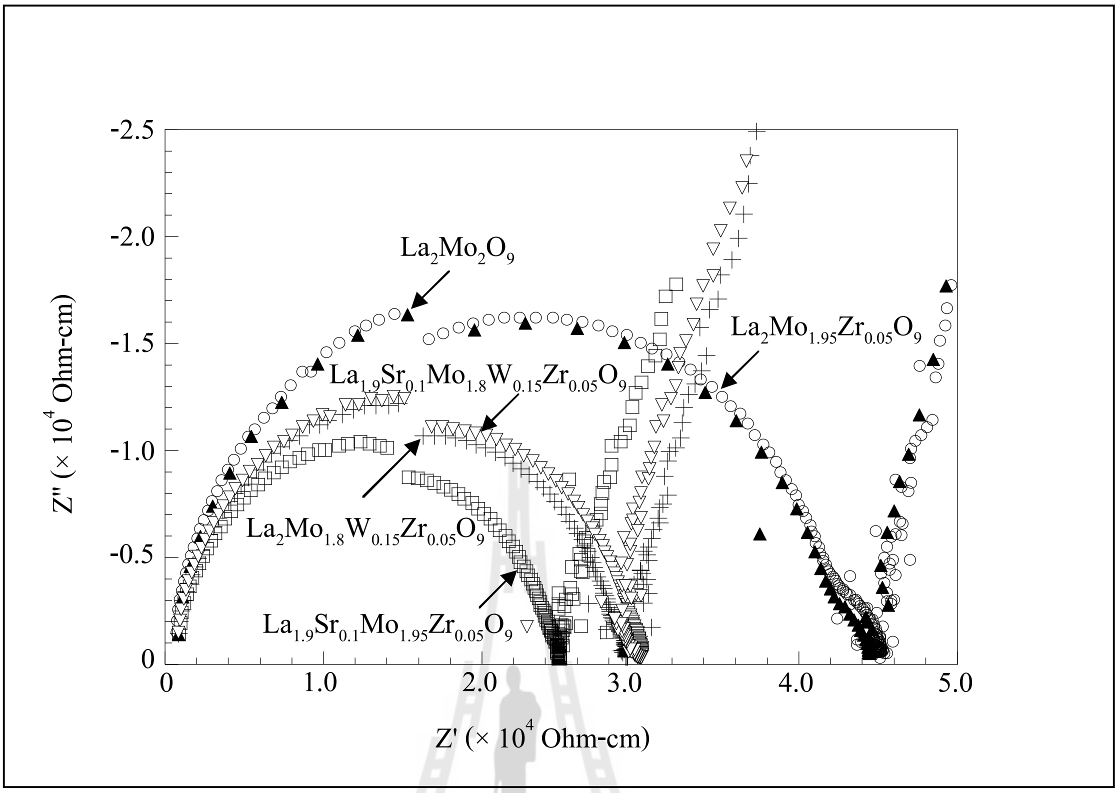
รูปที่ 4.36 impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_{2-y}W_yO_9$ (y = 0 0.15 0.3) เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

รูปที่ 4.36 พบว่าส่วนผสมที่ไม่มีตัวโดปหรือ $La_2Mo_2O_9$ มีความกว้างของส่วนโค้งมากที่สุด โดยสามารถพิจารณาได้จากค่า Z' ในแกน x และชิ้นงานที่มี W เป็นองค์ประกอบ มีความกว้างของส่วนโค้งน้อยกว่า จากผลดังกล่าวแสดงว่าส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ มีค่าความต้านทานสูงกว่าส่วนผสมที่โดป W โดยความต้านทานภายในเกรนของส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ มีค่าเท่ากับ 44 kΩ-cm และส่วนผสมที่โดปด้วย W ในปริมาณ 7.5 และ 15 โมลเปอร์เซ็นต์ ($La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ และ $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$) มีความต้านทานค่อนข้างใกล้เคียงกัน โดยมีค่าเท่ากับ 26 และ 29 kΩ-cm ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการเติม W สามารถลดความต้านทานภายในเกรนที่อุณหภูมิ 400°C ของวัสดุ $La_2Mo_2O_9$ ได้



รูปที่ 4.37 impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_9$ ($x = 0$ 0.1; $y = 0$ 0.15) เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

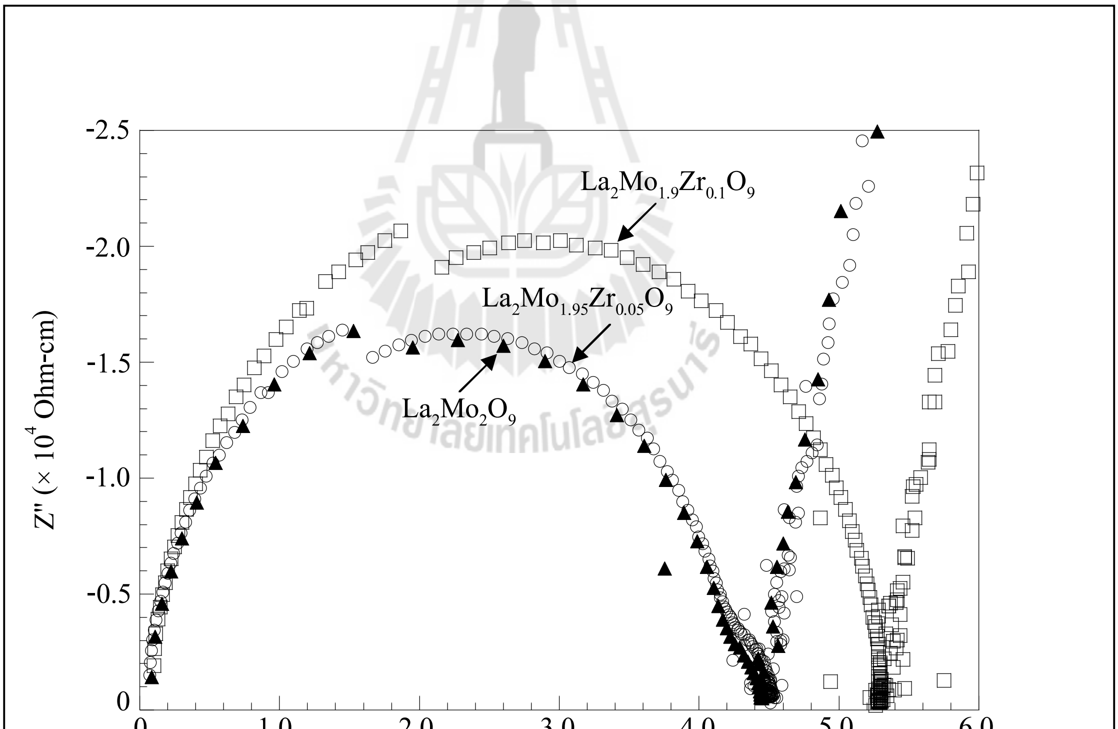
รูปที่ 4.37 ชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ มีค่าความต้านทานสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับส่วนผสมที่มี Sr และ/หรือ W เป็นองค์ประกอบ โดยส่วนผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ มีค่าความต้านทานภายในเกรนน้อยที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ 22 kΩ-cm แสดงให้เห็นว่าการโดป Sr สามารถช่วยลดค่าความต้านทานภายในเกรนของ $La_2Mo_2O_9$ ได้ แต่เมื่อทำการโดป W ปริมาณ 7.5 โมลเปอร์เซ็นต์ เข้าไปในส่วนผสมที่มี Sr เป็นองค์ประกอบอยู่ ($La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$) พบว่ามีค่าความต้านทานสูงกว่าส่วนผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ แต่ยังคงมีค่าต่ำกว่า $La_2Mo_2O_9$ แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีจำนวนของตัวโดปเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าความต้านทานสูงขึ้น



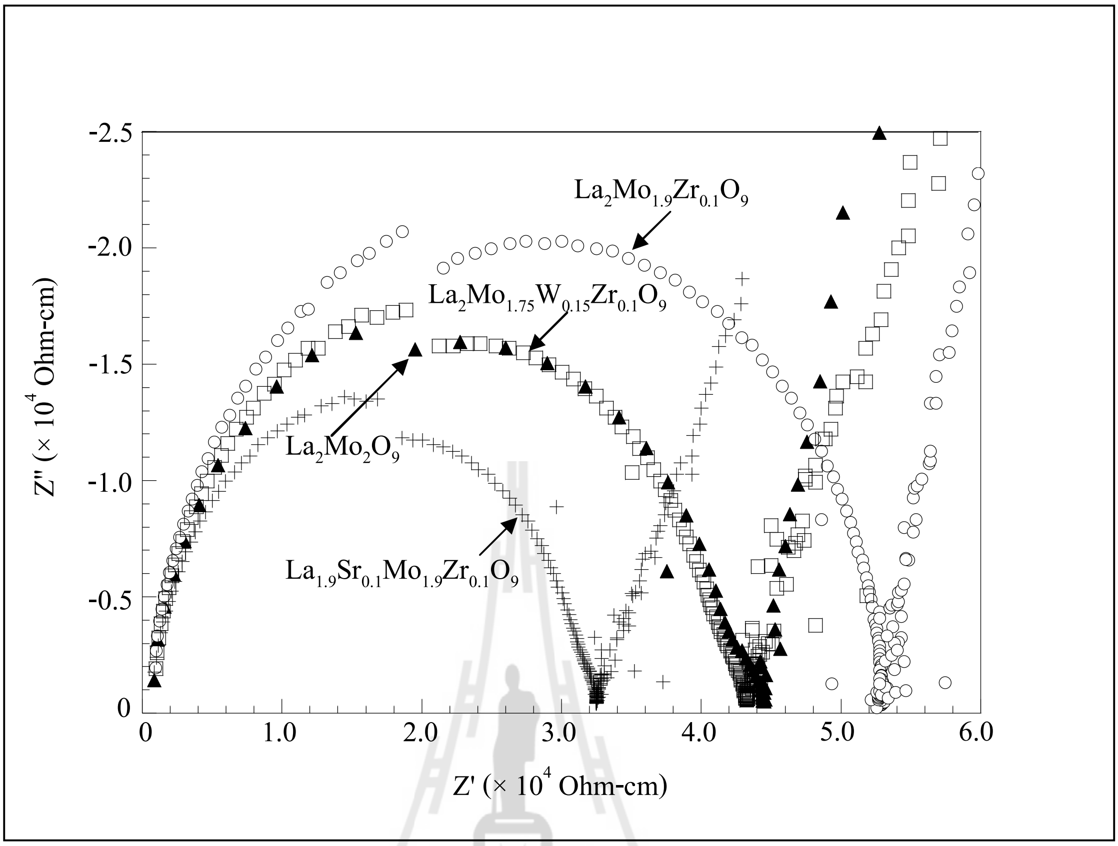
รูปที่ 4.38 impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yZr_zO_9$ (x = 0 0.1; y = 0 0.15; z = 0 0.05) เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ค่าความต้านทานของกลุ่มชิ้นงานที่มี Zr เป็นองค์ประกอบในปริมาณ 2.5 โมลเปอร์เซ็นต์ หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4.38 พบว่าค่าความต้านทานภายในเกรนของชิ้นงาน $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ มีค่าใกล้เคียงกับ $La_2Mo_2O_9$ แสดงให้เห็นว่าการโดป Zr ไม่ได้ส่งผลทำให้ค่าความต้านทานภายในเกรนลดลงเลย และเมื่อโดป Sr และ/หรือ W ร่วมเข้าไปในส่วนผสมที่มี Zr เป็นองค์ประกอบอยู่แล้ว ได้แก่ ส่วนผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ $La_2Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$ และ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$ พบว่ามีค่าความต้านทานต่ำกว่าส่วนผสม $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ โดยส่วนผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ มีค่าความต้านทานน้อยที่สุด และชิ้นงาน $La_2Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$ และ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$ มีความต้านทานภายในเกรนสูงขึ้น ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการโดป Sr และ/หรือ W ช่วยลดความต้านทานของชิ้นงานลงได้

นอกจากนี้ชิ้นงานที่มี Zr เป็นองค์ประกอบในปริมาณ 5 โมลเปอร์เซ็นต์ หลังจากทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่ายังมีความพรุนตัวสูงมาก จึงต้องทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้มีความหนาแน่นสูงขึ้น แต่จากโครงสร้างจุลภาคหลังเผาผนึก ดังรูปที่ 4.25 ยังคงมีความพรุนตัวสูงอยู่ ซึ่งในรูปที่ 4.39 แสดงผลของค่าความต้านทานที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ และ $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าส่วนผสม $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ มีค่าความต้านทานสูงกว่าส่วนผสมอื่น โดยมีค่าเท่ากับ 53 kΩ-cm ทั้งนี้เนื่องมาจากชิ้นงาน $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ มีความหนาแน่นต่ำเพียง 81% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ซึ่งต่ำกว่าชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ และ $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ ที่มีค่าความหนาแน่นสูงประมาณ 94-95% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี นอกจากนี้ชิ้นงาน $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C ยังเกิด second phase ขึ้นอีกด้วย



รูปที่ 4.39 impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ และ $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตามลำดับ

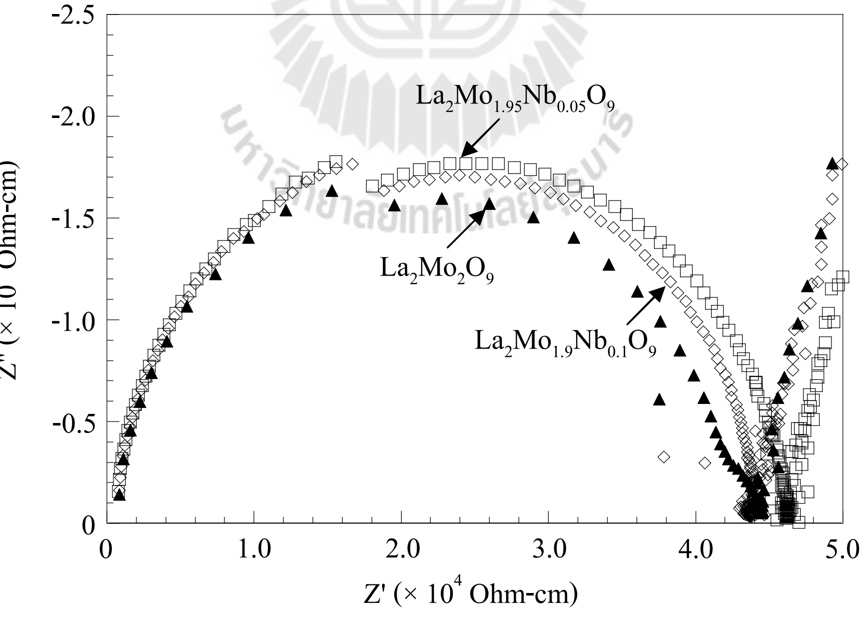


รูปที่ 4.40 impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ และ $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yZr_zO_9$ (x = 0 0.1; y = 0 0.15; z = 0.1) เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตามลำดับ

รูปที่ 4.40 แสดง impedance spectra ของชิ้นงานที่มี Zr ในปริมาณ 5 โมลเปอร์เซ็นต์เป็นองค์ประกอบ หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าส่วนผสม $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ มีค่าความต้านทานที่อุณหภูมิ 400°C สูงกว่าชิ้นงานอื่น และเมื่อโดป W ปริมาณ 7.5 โมลเปอร์เซ็นต์ร่วมเข้าไปในส่วนผสมที่มี Zr อยู่แล้ว ($La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$) พบว่ามีค่าความต้านทานลดลงต่ำกว่า $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ และมีค่าใกล้เคียงกับชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ แสดงให้เห็นว่าการเติม W ร่วมเข้าไปช่วยลดความต้านทานลงได้ และเมื่อโดปร่วมด้วย Sr ในปริมาณ 5 โมลเปอร์เซ็นต์ เข้าไปในชิ้นงานที่มี Zr อยู่แล้ว ($La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$) พบว่ามีค่าความต้านทานต่ำกว่าชิ้นงานอื่นที่โดปด้วย Zr ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากชิ้นงาน $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ มีความหนาแน่นประมาณ 88% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ซึ่งมีค่าค่อนข้างสูงกว่าชิ้นงานอื่นที่ทำการโดปด้วย Zr ในปริมาณ 5 โมลเปอร์เซ็นต์

ที่มีความหนาแน่นประมาณ 81-82% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี และ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ มีค่าความต้านทานที่อุณหภูมิ 400°C ต่ำกว่าชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ แม้ว่าจะมีค่าความหนาแน่นต่ำกว่า และมี second phase ก็ตาม จึงแสดงให้เห็นว่าตัวโดปมีผลมากต่อค่าความต้านทานภายในเกรน ของชิ้นงาน ซึ่งการโดป Sr ให้ผลที่ดีกว่าการโดปด้วย W

จากผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและความหนาแน่นหลังเผาผนึกของชิ้นงานที่โดป Nb ปริมาณ 5 โมลเปอร์เซ็นต์ ($La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$) พบว่าต้องเผาผนึกที่ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จึงจะมีความหนาแน่นสูงขึ้น โดยมีค่าประมาณ 92% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี เพื่อให้ใกล้เคียงกับชิ้นงาน $La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$ และ $La_2Mo_2O_9$ ซึ่งมีความหนาแน่นประมาณ 95% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ในรูปที่ 4.41 แสดงการเปรียบเทียบค่าความต้านทานระหว่าง $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ หลังการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C กับ $La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$ และ $La_2Mo_2O_9$ หลังเผาผนึกที่ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าชิ้นงานที่โดป Nb มีค่าความต้านทานสูงกว่า $La_2Mo_2O_9$ เล็กน้อย และชิ้นงาน $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ มีค่าความต้านทานต่ำกว่า $La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$ เล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณการโดป Nb ทำให้ค่าความต้านทานที่อุณหภูมิ 400°C ลดลง แต่ยังคงมีค่าสูงกว่า $La_2Mo_2O_9$

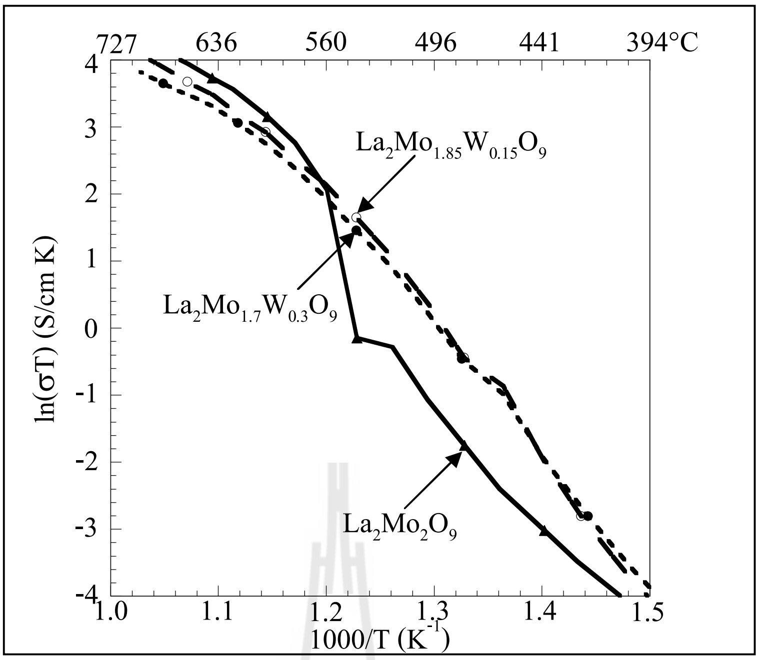


รูปที่ 4.41 impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ $La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$ และ $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150°C ตามลำดับ

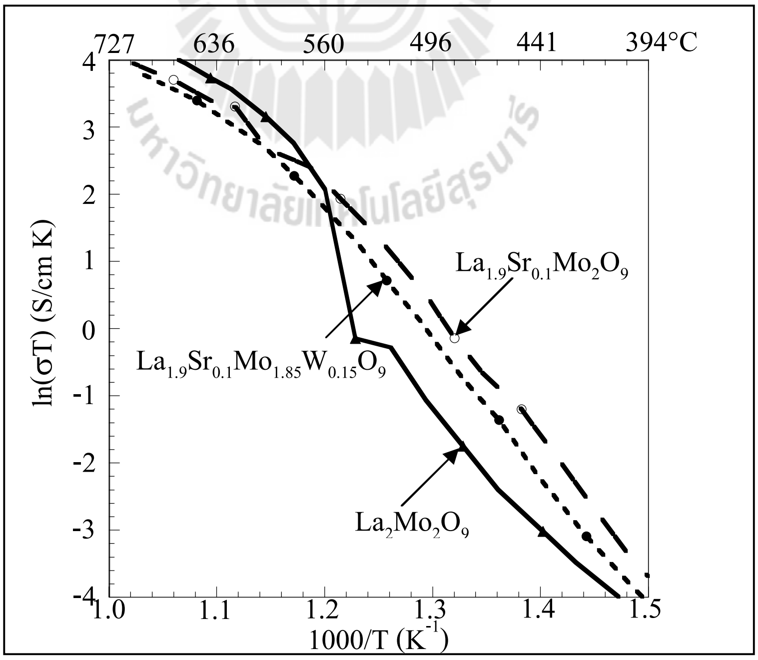
จากค่าความต้านทานที่ได้จากการวัดค่าอิมพีแดนซ์ สามารถนำมาคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานได้ โดยตัวอย่างการคำนวณค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 400°C และค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 300-700°C ของทุกส่วนผสม แสดงไว้ในภาคผนวก ข. และจากค่าการนำไฟฟ้าที่ได้จากการคำนวณ จะนำมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ด้วย Arrhenius plot โดยค่าการนำไฟฟ้าจากอุณหภูมิ 400-700°C ของชิ้นงานหลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4.42-4.47

ในรูปที่ 4.42 ส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ มีค่าการนำไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิ 400-560°C ต่ำกว่าชิ้นงานอื่นที่โดปด้วย W ซึ่งสังเกตได้จากเส้นกราฟที่อยู่ต่ำกว่าเส้นกราฟของส่วนผสมอื่น และพบการหักของเส้นกราฟหรือเกิดการกระโดดของค่าการนำไฟฟ้าที่ช่วงอุณหภูมิ 540-560°C ซึ่งหลังจากอุณหภูมิ 560°C ค่าการนำไฟฟ้าของส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ มีค่าสูงกว่าส่วนผสมอื่น ทั้งนี้เนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก α-$La_2Mo_2O_9$ ซึ่งเป็นเฟสที่เสถียรที่อุณหภูมิต่ำและมีค่าการนำไฟฟ้าต่ำเปลี่ยนไปเป็นเฟส β-$La_2Mo_2O_9$ ซึ่งเสถียรที่อุณหภูมิสูงและเป็นเฟสที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูง จึงทำให้ค่าการนำไฟฟ้าแบ่งออกเป็นสองช่วงอย่างชัดเจนคือ ช่วงอุณหภูมิต่ำก่อนการเปลี่ยนเฟสและช่วงอุณหภูมิสูงหลังการเปลี่ยนเฟส ซึ่งผลดังกล่าวเป็นไปในทางเดียวกันกับผล DTA ในหัวข้อที่ 4.2 ซึ่งพบการเปลี่ยนแปลงเฟสของส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ ที่อุณหภูมิประมาณ 557°C นอกจากนี้ชิ้นงาน $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ และ $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$ ไม่พบการกระโดดของค่าการนำไฟฟ้า เนื่องจากการโดป W ในปริมาณตั้งแต่ 7.5 โมลเปอร์เซ็นต์ ขึ้นไป ทำให้เฟส β-$La_2Mo_2O_9$ มีความเสถียรที่อุณหภูมิห้องได้และทำให้มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า $La_2Mo_2O_9$ ในช่วงอุณหภูมิต่ำ และเมื่อปริมาณการโดป W มากขึ้นพบว่าค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานมีแนวโน้มลดลง

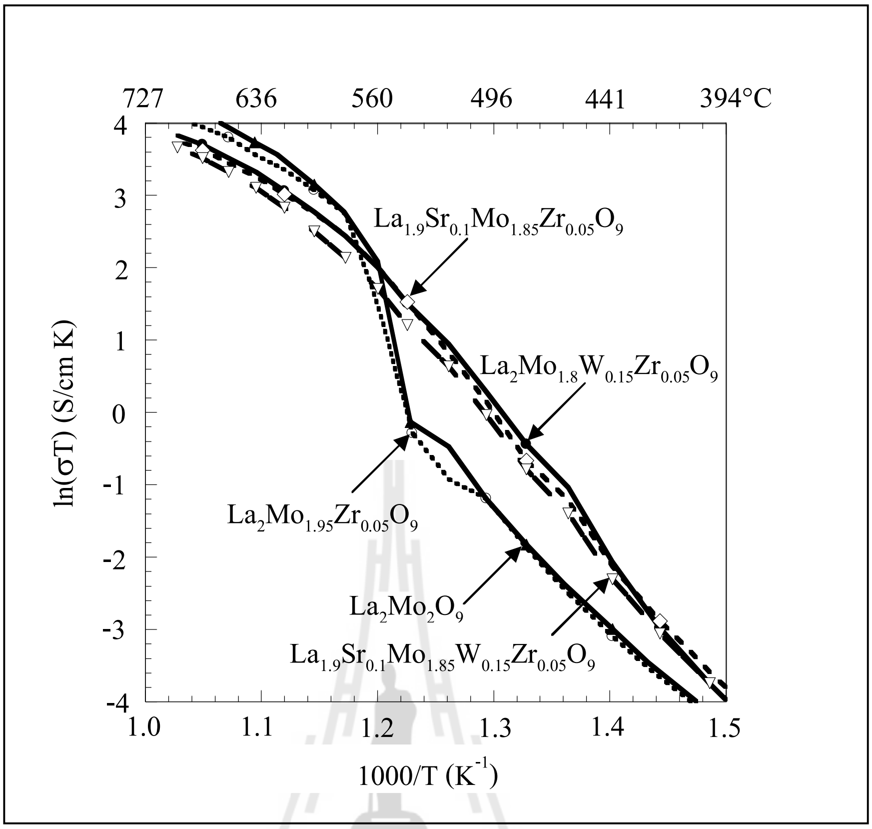
รูปที่ 4.43 ค่าการนำไฟฟ้าของส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ มีค่าต่ำกว่าชิ้นงานอื่นที่ช่วงอุณหภูมิก่อนการเปลี่ยนแปลงเฟส และส่วนผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากการโดป Sr^{2+} ซึ่งมีประจุต่ำกว่าเข้าไปในตำแหน่ง La^{3+} อาจช่วยเพิ่มช่องว่างของออกซิเจนให้มากขึ้นจึงทำให้มีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นได้ และเมื่อทำการโดปร่วมด้วย W ในปริมาณ 7.5 โมลเปอร์เซ็นต์เข้าไปในส่วนผสมที่มี Sr เป็นองค์ประกอบ ($La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$) พบว่ามีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่าส่วนผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ เล็กน้อย แต่ยังคงมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า $La_2Mo_2O_9$ และที่อุณหภูมิสูงกว่า 560°C ชิ้นงานที่ไม่มีตัวโดปหรือ $La_2Mo_2O_9$ มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าชิ้นงานอื่นที่มีตัวโดป



รูปที่ 4.42 Arrhenius plot ของชิ้นงาน $La_2Mo_{2-y}W_yO_9$ (y = 0-0.3) เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

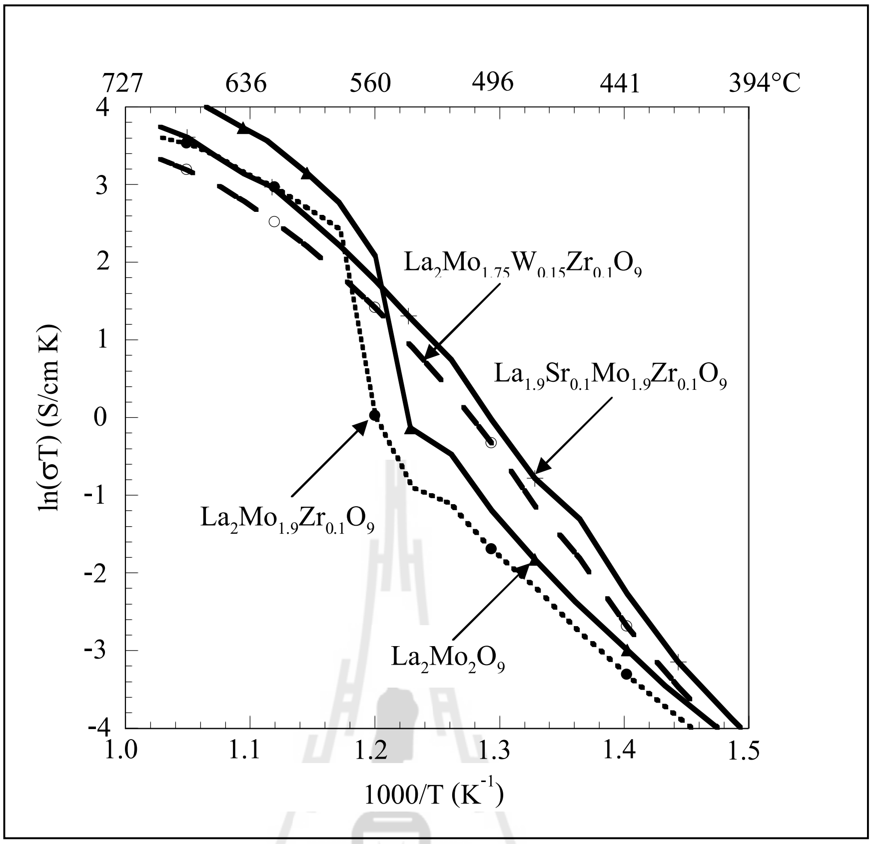


รูปที่ 4.43 Arrhenius plot ของชิ้นงาน $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_9$ (x = 0 0.1; y = 0 0.15) เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



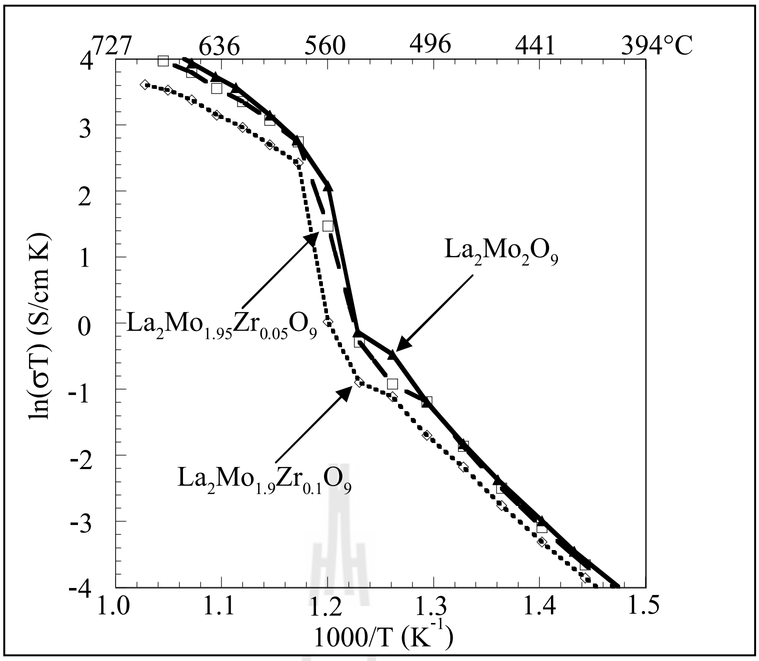
รูปที่ 4.44 Arrhenius plot ของชิ้นงาน $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yZr_zO_9$ (x = 0 0.1; y = 0 0.15; z = 0 0.05) เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ในรูปที่ 4.44 พบว่าชิ้นงาน $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ มีค่าการนำไฟฟ้าใกล้เคียงกับ $La_2Mo_2O_9$ ทั้งในช่วงอุณหภูมิต่ำและสูง และเกิดการกระโดดของค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิใกล้เคียงกัน ซึ่งทั้ง $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ และ $La_2Mo_2O_9$ มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่าชิ้นงานอื่นที่ช่วงอุณหภูมิต่ำก่อนการเปลี่ยนเฟส เนื่องจากทั้งสองส่วนผสมมีเฟสที่อุณหภูมิต่ำเป็นแบบ α-$La_2Mo_2O_9$ และเมื่อทำการโดป Sr ปริมาณ 5 โมลเปอร์เซ็นต์ ร่วมเข้าไปในชิ้นงานที่มี Zr อยู่ ($La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$) พบว่ามีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นที่ช่วงอุณหภูมิต่ำก่อนการเปลี่ยนแปลงเฟส เนื่องจากการโดป Sr ช่วยเพิ่มช่องว่างออกซิเจนให้มากขึ้น และสำหรับส่วนผสม $La_2Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$ มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าส่วนผสม $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำก่อนการเปลี่ยนเฟส เนื่องจากมีเฟสเป็นแบบ β-$La_2Mo_2O_9$ ที่อุณหภูมิต่ำ จากนั้นเมื่อทำการเพิ่มตัวโดปร่วมเข้าไปในชิ้นงานหลายตัวมากขึ้น ตัวอย่างเช่น $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$ จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้ามีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย และที่อุณหภูมิสูงหลังการเปลี่ยนแปลงเฟส ส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ ก็ยังคงมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าชิ้นงานอื่นที่มีตัวโดป

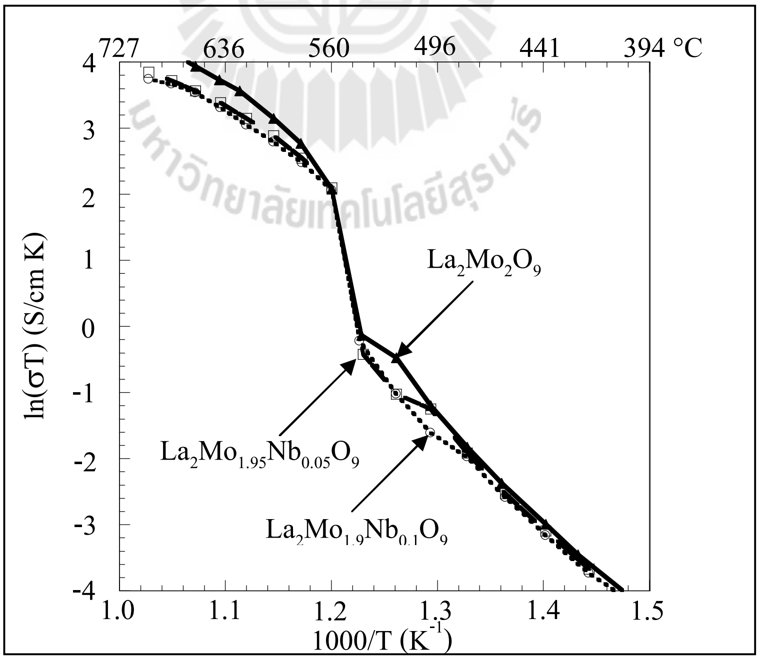


รูปที่ 4.45 Arrhenius plot ของชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ และ $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yZr_zO_9$ ($x = 0 \ 0.1; y = 0 \ 0.15; z = 0.1$) เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.45 พบว่าชิ้นงาน $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ หลังเผาผนึกที่ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เกิดการกระโดดของค่าการนำไฟฟ้าอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากมีการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 575°C และมีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่าส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ และชิ้นงานอื่นในช่วงอุณหภูมิต่ำก่อนการเฟส ทั้งนี้เนื่องจากส่วนผสม $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ มีเฟสเป็นแบบ α-$La_2Mo_2O_9$ ที่อุณหภูมิต่ำ อีกทั้งยังมีความหนาแน่นต่ำกว่าชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ และเมื่อทำการโดป Sr เข้าไปในชิ้นงานที่มี Zr เป็นองค์ประกอบ ($La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$) พบว่ามีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด เนื่องจากการโดปด้วย Sr ช่วยเพิ่มช่องว่างของออกซิเจน อีกทั้งยังทำให้เฟสคิวบิกเสถียรได้บางส่วน และเมื่อเติม W เข้าไป ($La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$) ทำให้มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า $La_2Mo_2O_9$ และ $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ เนื่องจากมีเฟสเป็นคิวบิกที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ในรูปที่ 4.46 เมื่อเปรียบเทียบปริมาณการโดป Zr ที่เพิ่มขึ้น จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานลดลง เนื่องจากมีความหนาแน่นที่ต่ำลง



รูปที่ 4.46 Arrhenius plot ของชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ และ $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตามลำดับ



รูปที่ 4.47 Arrhenius plot ของชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ $La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$ และ $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตามลำดับ

รูปที่ 4.47 พบว่าค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่โดปด้วย Nb มีค่าต่ำกว่าส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ ทั้งนี้เนื่องจากส่วนผสมที่โดปด้วย Nb มีเฟสที่อุณหภูมิต่ำเป็นโมโนคลินิกหรือ α-$La_2Mo_2O_9$ โดยชิ้นงาน $La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$ มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ ตลอดช่วงอุณหภูมิในการทดสอบ เนื่องจาก $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ มีความหนาแน่นต่ำกว่าชิ้นงาน $La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$

นอกจากสารที่ใช้เป็นตัวโดปและปริมาณการโดปจะมีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าแล้ว ผลของการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้นอาจมีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานด้วย โดยค่าการนำไฟฟ้าที่ช่วงอุณหภูมิ 500 และ 600°C ของชิ้นงานหลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงไว้ในตารางที่ 4.3

จากตารางที่ 4.3 สามารถสังเกตได้ว่าค่าการนำไฟฟ้าของส่วนผสมหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง มีค่าต่ำกว่าส่วนผสมหลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เล็กน้อย ตัวอย่างเช่น ส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C มีค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 500°C เท่ากับ 4.48×10^{-4} S/cm แต่ค่าการนำไฟฟ้าหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เท่ากับ 3.04×10^{-4} S/cm ทั้งนี้เนื่องมาจากการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงทำให้ชิ้นงานมีขนาดเกรนใหญ่ขึ้น ส่งผลให้ความต้านทานของเกรนมีอิทธิพลต่อความต้านทานรวมของชิ้นงาน จึงทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง นอกจากนี้สำหรับบางส่วนผสม ตัวอย่างเช่น ชิ้นงาน $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าเกิด second phase ขึ้น จึงทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลงอีก ดังนั้น อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาผนึกชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ และ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ จึงอยู่ที่อุณหภูมิ 1100°C โดยใช้เวลา 3 ชั่วโมง

ส่วนผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดโดยมีค่าเท่ากับ 2.14×10^{-3} S/cm ที่อุณหภูมิ 500°C และส่วนผสมที่มีค่าการนำไฟฟ้ารองลงมาคือ $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ โดยมีค่าเท่ากับ 1.89×10^{-3} S/cm และสำหรับที่อุณหภูมิ 600°C ส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าทุกส่วนผสมที่มีตัวโดป โดยมีค่าเท่ากับ 2.68×10^{-2} S/cm และส่วนผสมที่มีค่าการนำไฟฟ้ารองลงมาคือ $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ โดยมีค่าเท่ากับ 2.47×10^{-2} S/cm ดังนั้น ถ้าต้องการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 500°C ส่วนผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ มีความเหมาะสมที่สุด และที่อุณหภูมิสูงตั้งแต่ 600°C ขึ้นไป ส่วนผสมที่เหมาะสมที่สุดคือ $La_2Mo_2O_9$

ตารางที่ 4.3 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 500 และ 600°C

ชิ้นงาน	เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C		เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C	
	σ_T ที่ 500°C (S/cm)	σ_T ที่ 600°C (S/cm)	σ_T ที่ 500°C (S/cm)	σ_T ที่ 600°C (S/cm)
$La_2Mo_2O_9$	4.48×10^{-4}	2.68×10^{-2}	3.04×10^{-4}	2.55×10^{-2}
$La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$	1.89×10^{-3}	2.11×10^{-2}	1.68×10^{-3}	1.76×10^{-2}
$La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$	1.64×10^{-3}	1.76×10^{-2}	1.38×10^{-3}	1.62×10^{-2}
$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$	2.14×10^{-3}	1.68×10^{-2}	1.44×10^{-3}**	1.49×10^{-2}**
$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$	1.40×10^{-3}	1.74×10^{-2}	1.37×10^{-3}	1.50×10^{-2}
$La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$	3.92×10^{-4}	2.47×10^{-2}	3.88×10^{-4}	2.33×10^{-2}
$La_2Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$	1.71×10^{-3}	1.82×10^{-2}	1.47×10^{-3}	9.21×10^{-3}
$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$	1.50×10^{-3}	1.79×10^{-2}	-**	-**
$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$	1.24×10^{-3}	1.40×10^{-2}	1.15×10^{-3}	1.27×10^{-2}
$La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$	-*	-*	2.37×10^{-4}**	1.71×10^{-2}**
$La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$	-*	-*	9.24×10^{-4}**	1.04×10^{-2}**
$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$	-*	-*	1.25×10^{-3}**	1.51×10^{-2}**
$La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$	3.72×10^{-4}	2.05×10^{-2}	-	-
$La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$	-*	-*	2.57×10^{-4}	1.86×10^{-2}

หมายเหตุ : * ความหนาแน่นไม่เพียงพอ

** พบ second phase เกิดขึ้นหลังเผาผนึก

จากผลข้างต้นสามารถสรุปผลของการโดปที่มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานได้ดังนี้ การโดป Sr เข้าไปแทนที่บางส่วนในตำแหน่งของ La และการเติม W เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Mo ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุสูงขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 560°C ส่วนการโดป Zr หรือ Nb เพียงอย่างเดียวในตำแหน่งของ Mo ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าต่ำลง และเมื่อปริมาณการโดปเพิ่มขึ้น ค่าการนำไฟฟ้าจะลดลง โดยการโดปด้วย Sr ให้ผลต่อค่าการนำไฟฟ้าดีที่สุด

4.6 วัดค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของชิ้นงาน

นำชิ้นงานหลังเผาผนึกของส่วนผสมที่มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีที่สุดไปทดสอบการขยายตัวเนื่องจากความร้อนด้วยเครื่อง dilatometer ผลแสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าทั้งสองส่วนผสมมีการขยายตัวสูงขึ้นมากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยในช่วงอุณหภูมิ 100-500°C ส่วนผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ มีค่าการขยายตัวสูงกว่า $La_2Mo_2O_9$ แต่หลังจากอุณหภูมิที่ $La_2Mo_2O_9$ เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสแล้วหรือที่อุณหภูมิช่วง 600-1000°C จะมีค่าการขยายตัวสูงกว่า นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็นว่าส่วนผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ มีความแตกต่างของการขยายตัวระหว่าง 2 ช่วงอุณหภูมิน้อยกว่าส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$

ตารางที่ 4.4 ค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal Expansion Coefficients, TEC) ของชิ้นงานหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ชิ้นงาน	$TEC_{100\text{-}500°C}$	$TEC_{a\text{-}1000°C}$
	($\times 10^{-6}$ °C^{-1})	($\times 10^{-6}$ °C^{-1})
$La_2Mo_2O_9$	15.25	20.59 $_{a=600}$
$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$	16.66	20.20 $_{a=550}$

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวโดป ได้แก่ Sr W Nb และ Zr ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟส โครงสร้างจุลภาคและค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ LAMOX รวมไปถึงการศึกษาเลขออกซิเดชันของไอออน Mo และ Nb ที่อาจส่งผลต่อสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุ โดยสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

5.1.1 สภาวะในการสังเคราะห์สาร

อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้เฟสเดี่ยวของสารผสม $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yM_zO_{9-\delta}$ (M = Nb Zr) ซึ่งเตรียมด้วยวิธี solid-state reaction คือ 950 และ 1000°C ซึ่งขึ้นอยู่กับตัวโดป ในงานวิจัยนี้ปริมาณการโดปของ Sr W และ Nb/Zr เพื่อให้ได้เฟสเดี่ยวคือ $x \leq 0.1$ $y \leq 1.3$ และ $z \leq 0.1$ ตามลำดับ

5.1.2 การเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร

การโดป W เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Mo ในปริมาณ 7.5 โมลเปอร์เซ็นต์สามารถยับยั้งการเปลี่ยนเฟสได้ ส่วนการโดป Sr เข้าไปในตำแหน่งของ La และการโดป Nb/Zr เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Mo ไม่สามารถยับยั้งการเปลี่ยนเฟสได้

5.1.3 เลขออกซิเดชันของไอออน Mo และ Nb

การตรวจสอบเลขออกซิเดชันของไอออนบวกด้วย XANES พบว่า ไอออน Mo ในสาร $La_2Mo_2O_9$ ที่ไม่มีและมีตัวโดปทุกส่วนผสมมีเลขออกซิเดชันเป็น +6 ส่วนไอออน Nb ซึ่งเป็นตัวโดปในสาร $La_2Mo_2O_9$ มีเลขออกซิเดชันเป็น +5

5.1.4 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน

อุณหภูมิการเผาผนึกสำหรับส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ ที่ไม่มีและมีตัวโดปคือ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ มีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 5-8 μm การโดปด้วย W ทำให้ขนาดเกรนเล็กลง และเมื่อปริมาณการโดปเพิ่มขึ้นส่งผลให้ชิ้นงานมีความพรุนตัวสูงขึ้น สำหรับชิ้นงานที่โดปด้วย Sr เข้าไปแทนที่บางส่วนของ La มีขนาดของเกรนใหญ่กว่า $La_2Mo_2O_9$ แสดงให้เห็นว่า Sr อาจช่วยลดอุณหภูมิในการเผาผนึก ส่วนชิ้นงานที่โดปด้วย Nb/Zr มีความพรุนตัวสูงกว่าชิ้นงานอื่นและมีรูพรุนสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมมากขึ้น ซึ่งจำเป็นต้องเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงกว่าชิ้นงานอื่น

5.1.5 ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน

ส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ มีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 4.48×10^{-4} S/cm ที่อุณหภูมิ 500°C ซึ่งมีค่าต่ำกว่าชิ้นงานที่มีตัวโดป โดยส่วนผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดเท่ากับ 2.14×10^{-3} S/cm ที่อุณหภูมิ 500°C และที่อุณหภูมิ 600°C ส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าทุกส่วนผสมที่มีตัวโดป โดยมีค่าเท่ากับ 2.68×10^{-2} S/cm

5.1.6 การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของส่วนผสมที่มีค่าการนำไฟฟ้าดีที่สุด

ที่ช่วงอุณหภูมิ 100-500°C ส่วนผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C มีค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนเท่ากับ 16.66×10^{-6} °C^{-1} ซึ่งมีค่าสูงกว่า $La_2Mo_2O_9$ แต่ที่ช่วงอุณหภูมิ 600-1000°C ส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$ มีค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนสูงกว่าส่วนผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 20.59×10^{-6} °C^{-1}

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ สามารถปรับปรุงและศึกษาขั้นต่อไปได้โดยสามารถเพิ่มเติมได้ ดังนี้

1. นำชิ้นงานที่มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีที่สุด มาทำการทดสอบสมบัติพร้อมกับส่วนอื่น เช่น แคโทดและแอโนด
2. ทดสอบสมบัติและค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่สภาวะการใช้งานจริง

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รายการอ้างอิง

Abram, E.J., Sinclair, D.C., and West, A.R. (2003). A strategy for analysis and impedance spectroscopy data of electroceramics : doped lanthanum gallate. **Journal of Electroceramics**. 10: 165-177.

Aritani, H., Fukuda, O., Miyaji, A., and Hasegawa, S. (2001). Structural change of molybdenum on silica-alumina in contact with propene studied by ESR and Mo L_{III}-edge XANES. **Applied Surface Science**. 180: 261-269.

Cheng, Y.H., Jan, J.C., Chiou, J.W., and Pong, W.F. (2000). Electronic structure of the Fe-Cu-Nb-Si-B alloys by x-ray absorption spectroscopy. **Applied Physics Letters**. 77(1): 115-117.

Dalslet, B., et al. (2006). Assessment of doped ceria as electrolyte. **Journal of Solid State Electrochemical**. 10: 547-561.

Evans, I.R., Howard, J.A.K., and Evans, J.S.O. (2005). The crystal structure of α-$La_2Mo_2O_9$ and the structural origin of the oxide ion migration pathway. **Chemistry of Materials**. 17: 4074-4077.

Fang, Q.F., Liang, F.J., Wang, X.P., Zhang, G.G., and Cheng, Z.J. (2006). Anelastic and dielectric studies of $La_2Mo_2O_9$-based oxide-ion conductors. **Materials Science and Engineering**. A 442: 43-48.

Feng, M. and Goodenough, J.B. (1994). A superior oxide-ion electrolyte. **European Journal of Solid State Inorganic Chemistry**. T31: 663-672.

Föger, K. (2008). Materials basics for fuel cells. Chapter 2 in **Materials for Fuel Cells**. Gasik, M. (ed.). England: Woodhead Publishing Ltd.

Georges, S., et al. (2003). Thermal, structural and transport properties of the fast oxide-ion conductors $La_{2-x}R_xMo_2O_9$ (R = Nd, Gd, Y). **Solid State Ionics**. 161: 231-241.

Georges, S., et al. (2006). Effects of tungsten substitution on the transport properties and mechanism of fast oxide-ion conduction in $La_2Mo_2O_9$. **Solid State Ionics**. 177: 1715-1720.

Georges, S., Goutenoire, F., Lacorre, P., and Steil, M.C. (2005). Sintering and electrical conductivity in fast oxide ion conductors $La_{2-x}R_xMo_{2-y}W_yO_9$ (R : Nd, Gd, Y). **Journal of the European Ceramic Society**. 25: 3619-3627.

Goutenoire, F., et al. (2001). Structural and transport characteristics of the LAMOX family of fast oxide-ion conductors, based on lanthanum molybdenum oxide $La_2Mo_2O_9$. **Journal of Materials Chemistry**. 11: 119-124.

Goutenoire, F., Isnard, O., Retoux, R., and Lacorre, P. (2000). Crystal structure of $La_2Mo_2O_9$, a new fast oxygen-ion conductor. **Chemistry of Materials**. 12: 2575-2580.

Gülzow, E. and Schulze, M. (2008). Alkaline fuel cells. Chapter 3 in **Materials for Fuel Cells**. Gasik, M. (ed.). England: Woodhead Publishing Ltd.

Hrovat, M., Ahmad-Khanlou, A., Samardzija, Z., and Holc, J. (1999). Interactions between lanthanum gallate based solid electrolyte and ceria. **Materials Research Bulletin**. 34(12/13): 2027-2034.

Huang, K. (2008). Solid oxide fuel cells. Chapter 8 in **Materials for Fuel Cells**. Gasik, M. (ed.). England: Woodhead Publishing Ltd.

Huang, K., Feng, M., and Goodenough, J.B. (1997). Electrode performance test on single ceramic fuel cells using as electrolyte Sr- and Mg-doped $LaGaO_3$. **Journal of Electrochemical Society**. 144(10): 3620-3624.

Huang, K., Feng, M., and Goodenough, J.B. (1998). Synthesis and electrical properties of dense $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**. 81(2): 357-362.

Huang, K., Feng, M., Goodenough, J.B., and Schmerling, M. (1996). Characterization of Sr-doped $LaMnO_3$ and $LaCoO_3$ as cathode materials for a doped $LaGaO_3$ ceramic fuel cell. **Journal of Electrochemical Society**. 143(11): 3630-3636.

Huang, K., Lee, H.Y., and Goodenough, J.B. (1998). Sr- and Ni-doped $LaCoO_3$ and $LaFeO_3$ perovskite–new cathode materials for solid oxide fuel cells. **Journal of Electrochemical Society**. 143(9): 3220-3227.

Huang, K., Tichy, R., Goodenough, J.B., and Milliken, C. (1998). Superior perovskite oxide-ion conductor strontium- and magnesium-doped $LaGaO_3$. **Journal of the American Ceramic Society**. 81(10): 2581-2585.

Huang, K., Wan, J., and Goodenough, J.B. (2001a). Oxide-ion conducting ceramics for solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Science**. 36: 1093-1098.

Huang, K., Wan, J., and Goodenough, J.B. (2001b). Increasing power density of LSGM-based solid oxide fuel cells using new anode materials. **Journal of Electrochemical Society**. 148(7): A788-A794.

Inaba, H. and Tagawa, H. (1996). Ceria-based solid electrolytes. **Solid State Ionics**. 83: 1-16.

Ishihara, T., Matsuda, H., and Takita, Y. (1994). Doped $LaGaO_3$ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor. **Journal of the American Ceramic Society**. 116: 3801.

Ishihara, T., Sammes, N.M., and Yamamoto, O. (2003). Electrolyte. Chapter 4 in **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells : Fundamentals, Design and Applications**. Singhal, S.C. and Kendall, K. (eds.). UK: Elsevier Ltd.

Jang, J.H. and Choi, G.M. (2002). Partial electronic conductivity of Sr and Mg doped $LaGaO_3$. **Solid State Ionics**. 154-155: 481-486.

Jin, T-Y., Madhava Rao, M.V., Cheng, C-L., Tsai, D-S., and Hung, M-H. (2007). Structural stability and ion conductivity of the Dy and W substituted $La_2Mo_2O_9$. **Solid State Ionics**. 178: 367-374.

Kharton, V.V., Marques, F.M.B., and Atkinson, A. (2004). Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. **Solid State Ionics**. 174: 135-149.

Kim, J.H. and Yoo, H.I. (2001). Partial electronic conductivity and electrolytic domain of $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$. **Solid State Ionics**. 140: 105-113.

Kim, S-S., Ogura, S., Ikuta, H., Uchimoto, Y., and Wakihara, M. (2002). Reaction mechanisms of $MnMoO_4$ for high capacity anode material of Li secondary battery. **Solid State Ionics**. 146: 249-256.

Kondoh, J., Shiota, H., Tomii, Y., Ito, Y., and Kawachi, K. (2002). Changes in aging behavior and defect structure of Y_2O_3 fully stabilized ZrO_2 by In_2O_3 doping**. Journal of Electrochemical Society**. 149(8): J59-J72.

Lacorre, P., Goutenoire, F., Bohnke, O., Retoux, R., and Laligant, Y. (2000). Designing fast oxide-ion conductors based on $La_2Mo_2O_9$. **Letters to Nature**. 404: 856-858.

Larminie, J. and Dicks, A. (2003). Fuelling Fuel Cells. Chapter 8 in **Fuel Cells System Explained**. 2nd ed. England: John Wiley & Sons Ltd.

Larminie, J. and Dicks, A. (2003). Introduction. Chapter 1 in **Fuel Cells System Explained**. 2nd ed. England: John Wiley & Sons Ltd.

Li, C., et al. (2007). Study on the electrical conductivity and oxygen diffusion of oxide-ion conductors $La_2Mo_{2-x}T_xO_{9-\delta}$ (T = Al, Fe, Mn, Nb, V). **Materials Research Bulletin**. 42: 1077-1084.

Marozau, I.P., et al. (2004). Ionic and electronic transport in stabilized $La_2Mo_2O_9$ electrolytes. **Electrochimica Acta**. 49: 3517-3524.

Marrero-Lopez, D., Canales-Vazquez, J., Ruiz-Morales, J.C., Irvine, J.T.S., and Nunez, P. (2005). Electrical conductivity and redox stability of $La_2Mo_{2-x}W_xO_9$ materials. **Electrochimica Acta**. 50: 4385-4395.

Marrero-Lopez, D., Canales-Vazquez, J., Zhou, W., Irvine, J.T.S., and Nunez, P. (2006). Structural studies on W^{6+} and Nd^{3+} substituted $La_2Mo_2O_9$ materials. **Journal of Solid State Chemistry**. 179: 278-288.

Marrero-Lopez, D., et al. (2004). Synthesis, electrical properties and optical characterization of Eu^{3+}-doped $La_2Mo_2O_9$ nanocrystalline phosphors. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 345-346: 377-381.

Marrero-Lopez, D., et al. (2007). Synthesis and transport properties in $La_{2-x}A_xMo_2O_{9-\delta}$ (A = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, K^+) series. **Electrochimica Acta**. 52: 5219-5231.

Marrero-Lopez, D., Ruiz-Morales, J.C., Nunez, P., Abrantes, J.C.C., and Frade, J.R. (2004). Synthesis and characterization of $La_2Mo_2O_9$ obtained from freeze-dried precursors, **Journal of Solid State Chemistry**. 177: 2378-2386.

Minh, N.Q. and Takahashi, T. (1995). **Science and Technology of Ceramic Fuel Cells**. Amsterdam: Elsevier Ltd.

Mizusaki, J., Tobuchi, J., Yamauchi, S., and Fueki, K. (1989). Electrical conductivity and Seebeck coefficient of nonstoichiometric $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$. **Journal of Electrochemical Society**. 136: 2082-2088.

Mogensen, M., Sammes, N.M., and Tompsett, G.A. (2000). Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. **Solid State Ionics**. 129: 63-94.

Mogensen, M., Lybye, D., Kammer, K., and Bonanos, N. (2005). Ceria revisited: Electrolyte or electrode material?. **Electrochemical Society Proceedings**. 2005-07, SOFC IX: 1068-1074.

Nomura, K., Mizutani, Y., Kawai, M., Nakamura, Y., and Yamamoto, O. (2000). Aging and Raman scattering study of scandia and yttria doped zirconia. **Solid State Ionics**. 132: 235-239.

Neumann, A. and Walter, D. (2006). The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide. **Thermochimica Acta**. 445: 200-204.

Selmi, A., Corbel, G., and Lacorre, P. (2006). Evidence of metastability and demixion/recombination process in fast oxide-ion conductor $La_{1.92}Ca_{0.08}Mo_2O_{8.96}$. **Solid State Ionics**. 117: 3051-3055.

Seo, D.J., Ryu, K.O., Park, S.B., Kim, K.Y., and Song, R-H. (2006). Synthesis and properties of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ solid solution prepared by flame spray pyrolysis**. Materials Research Bulletin**. 41: 359-366.

Shannon, R.D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chaleogenides. **Acta Crystallography A**. 32: 751-767.

Stevenson, J.W., Armstrong, T.R., Carneim, R.D., Peterson, L.R., and Weber, W.J. (1996). Electrochemical properties of mixed conducting perovskite $La_{1-x}M_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (M = Sr, Ba, Ca). **Journal of Electrochemical Society**. 143(9): 2722-2729.

Subasri, R., Nafe, H., and Aldinger, F. (2003). On the electronic and ionic transport properties of $La_2Mo_2O_9$, **Materials Research Bulletin**. 38: 1965-1977.

Subasri, R., Matusch, D., Nafe, H., and Aldinger, F. (2004). Synthesis and characterization of $(La_{1-x}M_x)_2Mo_2O_{9-\delta}$; M = Ca^{2+}, Sr^{2+} or Ba^{2+}. **Journal of the European Ceramic Society**. 24: 129-137.

Subramania, A., Saradha, T., and Muzhumathi, S. (2007). Synthesis, sinterability and ionic conductivity of nanocrystalline Pr-doped $La_2Mo_2O_9$ fast oxide-ion conductors. **Journal of Power Sources**. 167: 319-324.

Tai, L.W., Nasrallah, M.M., and Anderson, H.U. (1995). Thermochemical stability, electrical conductivity and Seebeck coefficient of Sr-doped $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$. **Journal of Solid State Chemistry**. 118: 117-124.

Tai, L.W., Nasrallah, M.M., Anderson, H.U., Spalin, D.M., and Sehlin, S.R. (1995). Structure and electrical properties of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, part 2, The system $La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$. **Solid State Ionics**. 76: 273-283.

Tealdi, C., Chiodelli, G., Malavasi, L., and Flor, G. (2004). Effect of alkaline-doping on the properties of $La_2Mo_2O_9$ fast oxygen ion conductor. **Journal of Materials Chemistry**. 14: 3553-3557.

Tsai, D-S., Hsieh, M-J., Tseng, J-C., and Lee, H-Y. (2005). Ionic conductivities and phase transitions of lanthanide rare-earth substituted $La_2Mo_2O_9$. **Journal of the European Ceramic Society**. 25: 481-487.

Voronkova, V.I., Yanovskiĭ, V.K., and Kharitonova, E.P. (2005). Oxygen-conducting crystals of $La_2Mo_2O_9$: Growth and main properties. **Crystallography Reports**. 50: 874-876.

Wang, X.P and Fang, Q.F. (2002). Effects of Ca doping on the oxygen ion diffusion and phase transition in oxide ion conductor $La_2Mo_2O_9$. **Solid State Ionics**. 146: 185-193.

Wang, X.P., Cheng, Z.J., and Fang, Q.F. (2005). Influence of potassium doping on the oxygen-ion diffusion and ionic conduction in the $La_2Mo_2O_9$ oxide-ion conductors. **Solid State Ionics**. 176: 761-765.

Weber, A. and Ivers-Tiffiée, E. (2004). Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. **Journal of Power Sources**. 127: 273-283.

Yang, J., Gu, Z., Wen, Z., and Yan, D. (2005). Preparation and characterization of solid electrolytes $La_{2-x}A_xMo_{2-y}W_yO_9$ (A = Sm, Bi). **Solid State Ionics**. 176: 523-530.

Yi, Z.G., Fang, Q.F., Wang, X.P., and Zhang, G.G. (2003). Dielectric relaxation studies on the submicron crystalline $La_2Mo_2O_9$ oxide-ion conductors. **Solid State Ionics**. 160: 117-124.

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการคำนวณค่าความเก็บประจุ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

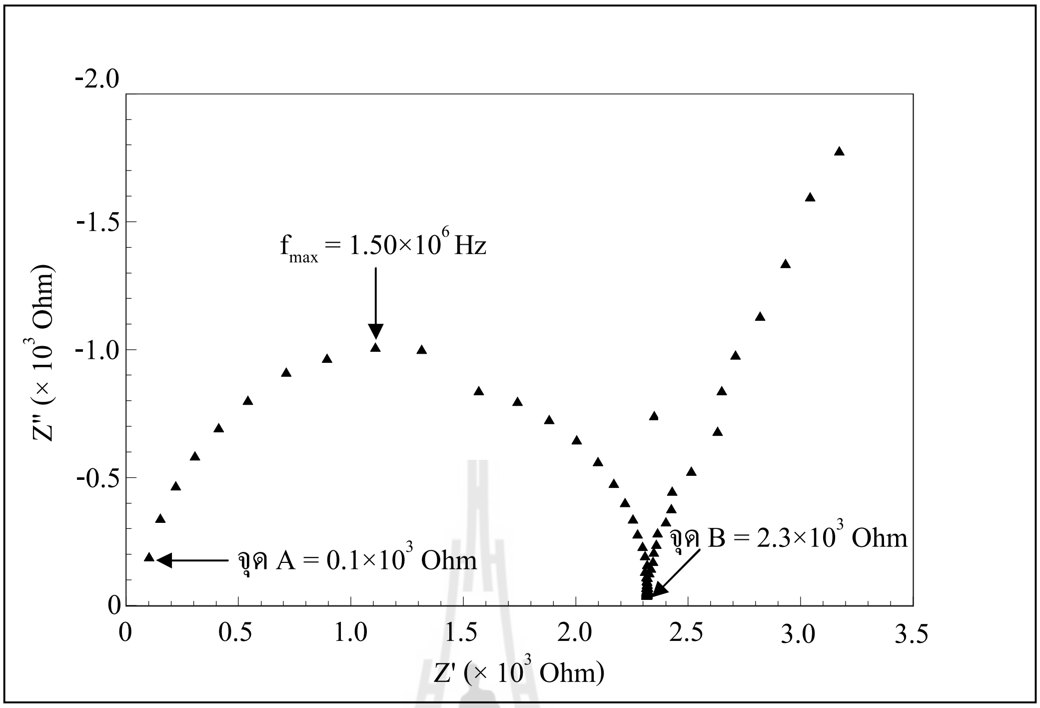
ก.1 การคำนวณค่าความเก็บประจุ (C)

ตารางที่ ก.1 คือ ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าอิมพีแดนซ์ของส่วนผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ โดยใช้เครื่องวัดอิมพีแดนซ์และใช้โปรแกรม Zplot สำหรับการตั้งค่าและเก็บข้อมูล ซึ่งในการวัดค่าจะเริ่มจากความถี่สูงไปจนถึงความถี่ต่ำ โดยอยู่ในช่วง 0.1-1×10^7 Hz ซึ่งข้อมูลที่ได้นี้ จะนำไปเขียนกราฟ impedance spectra ดังแสดงในรูปที่ ก.1 จะได้เป็นกราฟครึ่งวงกลม ซึ่งการที่จะทราบว่าส่วนโค้งที่แสดงให้เห็นนั้นเกิดจากความต้านทานภายในเกรน ขอบเกรนหรืออิเล็กโทรด จะต้องทำการคำนวณหาค่าความเก็บประจุ ตามสมการ $2\pi f_{max}RC = 1$ ซึ่งจะต้องทราบค่า f_{max} และ R ซึ่งทั้งสองค่าได้มาจากข้อมูลในตารางที่ ก.1 พิจารณาประกอบกับรูปที่ ก.1 โดย f_{max} คือ ค่าความถี่ ณ จุดสูงสุดของส่วนโค้งหรือค่าความถี่ที่จุดสูงสุดในแกน y ซึ่งจากตารางที่ ก.1 พบว่าค่า Z'' มีค่าสูงสุดเท่ากับ -1009.80 Ohm และค่าความถี่ ณ จุดนี้มีค่าเท่ากับ 1.5×10^6 Hz ส่วน R คือค่าความต้านทาน ซึ่งพิจารณาจากค่า Z' บนแกน x ดังแสดงในรูปที่ ก.1 โดยจากจุด A-B คือค่าความต้านทาน จากรูปและข้อมูลจากการวัดพบว่า จุด A มีค่า Z' เท่ากับ 0.1×10^3 Ohm และจุด B เท่ากับ 2.3×10^3 Ohm ดังนั้น ค่าความต้านทานเท่ากับ 2.2×10^3 Ohm

ตารางที่ ก.1 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าอิมพีแดนซ์ของส่วนผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ ที่อุณหภูมิ 400°C

ความถี่ (Hz)	Z' (Ohm)	Z'' (Ohm)
9.49×10^6	102.85	-190.02
7.54×10^6	151.92	-340.59
5.99×10^6	220.11	-468.28
4.75×10^6	305.44	-584.43
3.78×10^6	412.47	-695.23
3.00×10^6	542.25	-801.93
2.38×10^6	712.08	-911.30
1.89×10^6	894.22	-966.41
1.50×10^6	1108.50	-1009.80
1.19×10^6	1313.90	-1001.20
9.49×10^5	1568.40	-838.91

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



รูปที่ ก.1 impedance spectra ของชิ้นงาน $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ ที่อุณหภูมิ 400°C

จากข้อมูลข้างต้น นำค่าที่ได้มาคำนวณหาค่าความเก็บประจุ ได้ดังนี้

จากสมการ $2\pi f_{max}RC = 1$

$$C = 1/(2\pi f_{max}R)$$

$$C = 1/[2\pi(1.5\times10^{6}\ \mathrm{Hz})(2.2\times10^{3}\ \mathrm{Ohm})]$$

$$C = 4.82\times10^{-11}\ \mathrm{F}$$

$$C = 48.2\ \mathrm{pF}$$

ค่าความเก็บประจุที่คำนวณได้อยู่ในช่วง pF แสดงให้เห็นว่าส่วนโค้งที่พิจารณาอยู่นี้เกิดจากความต้านทานภายในเกรน และจะทำการคำนวณหาค่าความเก็บประจุเช่นนี้ สำหรับส่วนโค้งที่เหลือ หากมีหน่วยอยู่ในช่วง nF หรือ μF แสดงว่าส่วนโค้งนั้นเกิดจากความต้านทานของขอบเกรนหรืออิเล็กโทรด ตามลำดับ

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณค่าการนำไฟฟ้า
และค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุที่อุณหภูมิ 300-700°C

ข.1 การคำนวณค่าการนำไฟฟ้า (σ)

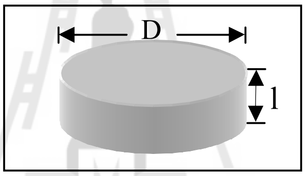
จากค่าความต้านทาน (R) ที่ได้จากการวัดค่าอิมพีแดนซ์ นำมาคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ ด้วยสมการที่ ข.1

$$\sigma = \rho l / A = 1 / RA \quad (ข.1)$$

โดย $\rho = 1/R$

l = ความหนาของชิ้นงาน

A = พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงาน ($A = \pi r^2$)



รูป ข.1 ลักษณะของชิ้นงานแบบเม็ดกลมที่นำมาวัดค่าการนำไฟฟ้า

ตารางที่ ข.1 ข้อมูลขนาดของชิ้นงาน $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ความหนา (l, cm)	เส้นผ่าศูนย์กลาง (D, cm)	พื้นที่หน้าตัด (A, cm^2)
0.127	1.232	1.193

จากความต้านทานที่ได้จากการวัดค่าอิมพีแดนซ์ที่อุณหภูมิ 400°C มีค่าเท่ากับ 2.2×10^3 Ohm และจากข้อมูลขนาดของชิ้นงาน ในตารางที่ ข.1 สามารถคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้า ได้ดังนี้

$\sigma = 1 / RA$

$= (0.127 \text{ cm}) / [(2.2\times10^3 \text{ Ohm})((1.193 \text{ cm}^2)]$

$= 4.84\times10^5$ S/cm

ดังนั้น ค่าการนำไฟฟ้าของส่วนผสม $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ ที่อุณหภูมิ 400°C มีค่าเท่ากับ 4.84×10^5 S/cm โดยค่าการนำไฟฟ้าของทุกส่วนผสมที่อุณหภูมิ 300-700°C ได้แสดงไว้ในตารางที่ ข.2-ข.11

ตารางที่ ข.2 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 300-700°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ และ $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$ หลังเผาผนึก ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

อุณหภูมิ (°C)	σ_T (S/cm)		
	$La_2Mo_2O_9$	$La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$	$La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$
300	1.08×10^{-6}	6.93×10^{-7}	8.02×10^{-7}
360	7.54×10^{-6}	5.32×10^{-6}	8.82×10^{-6}
400	2.30×10^{-5}	3.44×10^{-5}	3.93×10^{-5}
420	4.41×10^{-5}	8.61×10^{-5}	8.67×10^{-5}
440	6.87×10^{-5}	1.91×10^{-4}	2.03×10^{-4}
460	1.24×10^{-4}	5.76×10^{-4}	5.09×10^{-4}
480	2.31×10^{-4}	8.49×10^{-4}	8.30×10^{-4}
500	4.48×10^{-4}	1.89×10^{-3}	1.64×10^{-3}
520	9.52×10^{-4}	3.85×10^{-3}	3.07×10^{-3}
540	1.06×10^{-3}	6.36×10^{-3}	5.25×10^{-3}
560	9.53×10^{-3}	1.03×10^{-2}	8.43×10^{-3}
580	1.86×10^{-2}	1.42×10^{-2}	1.25×10^{-2}
600	2.68×10^{-2}	2.11×10^{-2}	1.76×10^{-2}
620	3.94×10^{-2}	2.65×10^{-2}	2.37×10^{-2}
640	4.57×10^{-2}	3.54×10^{-2}	2.97×10^{-2}
660	5.52×10^{-2}	4.21×10^{-2}	3.51×10^{-2}
680	6.46×10^{-2}	5.17×10^{-2}	4.01×10^{-2}
700	7.12×10^{-2}	6.06×10^{-2}	4.69×10^{-2}

ตารางที่ ข.3 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 300-700°C ของชิ้นงาน $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ และ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

อุณหภูมิ (°C)	σ_T (S/cm)	อุณหภูมิ (°C)	σ_T (S/cm)
	$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$		$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$
300	1.07×10^{-6}	300	7.16×10^{-7}
320	2.41×10^{-6}	320	1.98×10^{-6}
340	5.35×10^{-6}	340	4.01×10^{-6}
360	1.12×10^{-5}	360	7.89×10^{-6}
380	2.28×10^{-5}	380	1.60×10^{-5}
400	4.84×10^{-5}	400	3.13×10^{-5}
450	4.13×10^{-4}	420	6.47×10^{-5}
470	7.00×10^{-4}	440	1.52×10^{-4}
480	1.13×10^{-3}	460	3.46×10^{-4}
500	2.14×10^{-3}	480	6.33×10^{-4}
530	5.24×10^{-3}	500	1.40×10^{-3}
550	8.30×10^{-3}	520	2.55×10^{-3}
570	1.31×10^{-2}	540	4.56×10^{-3}
600	1.68×10^{-2}	560	7.79×10^{-3}
620	3.02×10^{-2}	580	1.13×10^{-2}
640	3.24×10^{-2}	600	1.74×10^{-2}
670	4.27×10^{-2}	650	3.19×10^{-2}
700	5.32×10^{-2}	700	4.65×10^{-2}

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ ข.4 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 300-700°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ และ $La_2Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

อุณหภูมิ (°C)	σ_T (S/cm)	
	$La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$	$La_2Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$
300	1.17×10^{-6}	6.87×10^{-7}
350	5.41×10^{-6}	5.63×10^{-6}
400	2.23×10^{-5}	3.49×10^{-5}
420	3.71×10^{-5}	7.32×10^{-5}
440	6.36×10^{-5}	1.77×10^{-4}
460	1.12×10^{-4}	4.84×10^{-4}
480	2.06×10^{-4}	8.51×10^{-4}
500	3.92×10^{-4}	1.71×10^{-3}
520	5.03×10^{-4}	3.24×10^{-3}
540	9.25×10^{-4}	5.54×10^{-3}
560	5.21×10^{-3}	8.89×10^{-3}
580	1.83×10^{-2}	1.34×10^{-2}
600	2.47×10^{-2}	1.82×10^{-2}
620	3.19×10^{-2}	2.39×10^{-2}
640	3.81×10^{-2}	3.03×10^{-2}
660	4.77×10^{-2}	3.59×10^{-2}
680	5.54×10^{-2}	4.25×10^{-2}
700	6.00×10^{-2}	4.72×10^{-2}

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ ข.5 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 300-700°C ของชิ้นงาน $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ และ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

อุณหภูมิ (°C)	σ_T (S/cm)	
	$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$	$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$
300	8.78×10^{-7}	6.70×10^{-7}
350	6.99×10^{-6}	5.48×10^{-6}
400	4.10×10^{-5}	3.51×10^{-5}
420	8.06×10^{-5}	6.78×10^{-5}
440	1.67×10^{-4}	1.40×10^{-4}
460	4.04×10^{-4}	3.37×10^{-4}
480	6.81×10^{-4}	6.04×10^{-4}
500	1.50×10^{-3}	1.24×10^{-3}
520	2.88×10^{-3}	2.37×10^{-3}
540	5.64×10^{-3}	4.08×10^{-3}
560	8.89×10^{-3}	6.63×10^{-3}
580	1.35×10^{-2}	9.89×10^{-3}
600	1.79×10^{-2}	1.40×10^{-2}
620	2.28×10^{-2}	1.90×10^{-2}
640	2.85×10^{-2}	2.44×10^{-2}
660	3.35×10^{-2}	2.97×10^{-2}
680	3.93×10^{-2}	3.53×10^{-2}
700	4.40×10^{-2}	3.99×10^{-2}

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ ข.6 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 300-700°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

อุณหภูมิ (°C)	σ_T (S/cm)
	$La_2Mo_{1.95}Nb_{0.05}O_9$
300	9.16×10^{-7}
350	4.92×10^{-6}
400	2.11×10^{-5}
420	3.66×10^{-5}
440	6.35×10^{-5}
460	1.09×10^{-4}
480	1.95×10^{-4}
500	3.72×10^{-4}
520	4.54×10^{-4}
540	8.07×10^{-4}
560	9.78×10^{-3}
580	1.49×10^{-2}
600	2.05×10^{-2}
620	2.61×10^{-2}
640	3.23×10^{-2}
660	3.79×10^{-2}
680	4.33×10^{-2}
700	4.83×10^{-2}

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ ข.7 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 300-700°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ และ $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$ หลังเผาผนึก ที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

อุณหภูมิ (°C)	σ_T (S/cm)		
	$La_2Mo_2O_9$	$La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$	$La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$
300	1.29×10^{-6}	7.95×10^{-7}	8.00×10^{-7}
350	6.27×10^{-6}	5.58×10^{-6}	5.83×10^{-6}
400	2.60×10^{-5}	3.26×10^{-5}	3.41×10^{-5}
420	4.19×10^{-5}	6.32×10^{-5}	6.26×10^{-5}
440	6.95×10^{-5}	1.59×10^{-4}	1.44×10^{-4}
460	1.20×10^{-4}	3.54×10^{-4}	2.94×10^{-4}
480	2.12×10^{-4}	7.94×10^{-4}	6.57×10^{-4}
500	3.04×10^{-4}	1.68×10^{-3}	1.38×10^{-3}
520	5.03×10^{-4}	3.16×10^{-3}	2.88×10^{-3}
540	9.34×10^{-4}	5.44×10^{-3}	4.65×10^{-3}
560	8.58×10^{-3}	8.69×10^{-3}	7.58×10^{-3}
580	1.83×10^{-2}	1.25×10^{-2}	1.13×10^{-2}
600	2.55×10^{-2}	1.76×10^{-2}	1.62×10^{-2}
620	3.26×10^{-2}	2.28×10^{-2}	2.10×10^{-2}
640	4.03×10^{-2}	2.97×10^{-2}	2.65×10^{-2}
660	4.56×10^{-2}	3.42×10^{-2}	3.07×10^{-2}
680	5.20×10^{-2}	3.97×10^{-2}	3.59×10^{-2}
700	6.10×10^{-2}	4.66×10^{-2}	3.99×10^{-2}

ตารางที่ ข.8 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 300-700°C ของชิ้นงาน $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ และ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

อุณหภูมิ (°C)	σ_T (S/cm)	
	$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$	$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$
300	7.61×10^{-7}	8.93×10^{-7}
350	5.61×10^{-6}	5.20×10^{-6}
400	3.22×10^{-5}	2.83×10^{-5}
420	6.38×10^{-5}	5.91×10^{-5}
440	1.54×10^{-4}	1.33×10^{-4}
460	3.89×10^{-4}	3.50×10^{-4}
480	6.26×10^{-4}	6.28×10^{-4}
500	1.44×10^{-3}	1.37×10^{-3}
520	2.37×10^{-3}	2.59×10^{-3}
540	3.99×10^{-3}	4.33×10^{-3}
560	6.71×10^{-3}	4.71×10^{-3}
580	1.14×10^{-2}	7.10×10^{-3}
600	1.49×10^{-2}	1.50×10^{-2}
620	1.88×10^{-2}	1.92×10^{-2}
640	2.22×10^{-2}	2.51×10^{-2}
660	2.71×10^{-2}	2.93×10^{-2}
680	3.18×10^{-2}	3.54×10^{-2}
700	3.55×10^{-2}	4.23×10^{-2}

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ ข.9 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 300-700°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$ $La_2Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$ และ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

อุณหภูมิ (°C)	σ_T (S/cm)		
	$La_2Mo_{1.95}Zr_{0.05}O_9$	$La_2Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$	$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.8}W_{0.15}Zr_{0.05}O_9$
300	1.45×10^{-6}	8.27×10^{-7}	6.90×10^{-7}
350	6.64×10^{-6}	5.86×10^{-6}	5.00×10^{-6}
400	2.89×10^{-5}	3.84×10^{-5}	3.21×10^{-5}
420	4.01×10^{-5}	7.38×10^{-5}	5.50×10^{-5}
440	6.78×10^{-5}	1.94×10^{-4}	1.19×10^{-4}
460	1.18×10^{-4}	3.84×10^{-4}	2.79×10^{-4}
480	2.05×10^{-4}	7.80×10^{-4}	5.42×10^{-4}
500	3.88×10^{-4}	1.47×10^{-3}	1.15×10^{-3}
520	5.12×10^{-4}	2.80×10^{-3}	2.16×10^{-3}
540	9.36×10^{-4}	4.75×10^{-3}	3.87×10^{-3}
560	5.18×10^{-3}	6.99×10^{-3}	6.44×10^{-3}
580	1.70×10^{-2}	7.35×10^{-3}	9.27×10^{-3}
600	2.33×10^{-2}	9.21×10^{-3}	1.27×10^{-2}
620	2.96×10^{-2}	1.02×10^{-2}	1.70×10^{-2}
640	3.78×10^{-2}	1.10×10^{-2}	1.92×10^{-2}
660	4.21×10^{-2}	1.66×10^{-2}	2.29×10^{-2}
680	4.78×10^{-2}	1.74×10^{-2}	2.94×10^{-2}
700	5.25×10^{-2}	1.98×10^{-2}	3.68×10^{-2}

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ ข.10 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 300-700°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$ และ $La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

อุณหภูมิ (°C)	σ_T (S/cm)		
	$La_2Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$	$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.9}Zr_{0.1}O_9$	$La_2Mo_{1.75}W_{0.15}Zr_{0.1}O_9$
300	9.19×10^{-7}	6.01×10^{-7}	4.36×10^{-7}
350	4.41×10^{-6}	5.03×10^{-6}	3.71×10^{-6}
400	1.82×10^{-5}	3.08×10^{-5}	2.28×10^{-5}
420	3.05×10^{-5}	6.21×10^{-5}	4.51×10^{-5}
440	5.12×10^{-5}	1.45×10^{-4}	9.49×10^{-5}
460	8.61×10^{-5}	3.68×10^{-4}	2.23×10^{-4}
480	1.51×10^{-4}	6.07×10^{-4}	4.26×10^{-4}
500	2.37×10^{-4}	1.25×10^{-3}	9.24×10^{-4}
520	4.13×10^{-4}	2.65×10^{-3}	1.76×10^{-3}
540	5.01×10^{-4}	4.55×10^{-3}	3.03×10^{-3}
560	1.23×10^{-3}	7.02×10^{-3}	4.92×10^{-3}
580	1.32×10^{-2}	1.07×10^{-2}	7.31×10^{-3}
600	1.71×10^{-2}	1.51×10^{-2}	1.04×10^{-2}
620	2.16×10^{-2}	2.17×10^{-2}	1.38×10^{-2}
640	2.55×10^{-2}	2.52×10^{-2}	1.77×10^{-2}
660	3.14×10^{-2}	3.13×10^{-2}	2.19×10^{-2}
680	3.57×10^{-2}	3.88×10^{-2}	2.55×10^{-2}
700	3.81×10^{-2}	4.34×10^{-2}	2.87×10^{-2}

ตารางที่ ข.11 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิ 300-700°C ของชิ้นงาน $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

อุณหภูมิ (°C)	σ_T (S/cm)
	$La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$
300	1.44×10^{-6}
350	4.89×10^{-6}
400	2.21×10^{-5}
420	3.45×10^{-5}
440	5.92×10^{-5}
460	1.03×10^{-4}
480	1.84×10^{-4}
500	2.57×10^{-4}
520	4.52×10^{-4}
540	9.79×10^{-4}
560	9.40×10^{-3}
580	1.40×10^{-2}
600	1.86×10^{-2}
620	2.35×10^{-2}
640	2.99×10^{-2}
660	3.67×10^{-2}
680	4.10×10^{-2}
700	4.32×10^{-2}

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ภาคผนวก ค

ผลงานทางวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างศึกษา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

1. บทความที่ได้รับการตีพิมพ์

Witoon Thepsuwan and Sutin Kuharuangrong. (2008). **Effects of Sr^{2+} and W^{6+} on Properties of $La_2Mo_2O_{9-\delta}$**. Journal of Metals, Materials and Minerals. Vol.18 (2/2): 125-129.

Witoon Thepsuwan and Sutin Kuharuangrong. (2010). **Properties of $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ Oxide-Ion Conductor Synthesized by Citrate Gel Method**. Advanced Materials Research Vols. 93-94: 509-512.

วิฑูรย์ เทพสุวรรณ์ และ สุทิน คูหาเรืองรอง. (2551). **การสังเคราะห์และวิเคราะห์สารตัวนำออกไซด์ไอออน $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yNb_zO_{9-\delta}$**. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยมหาสารคาม. ฉบับพิเศษ: 229-235.

2. การนำเสนอผลงาน

Witoon Thepsuwan and Sutin Kuharuangrong. **Effects of Sr^{2+} and W^{6+} on Properties of $La_2Mo_2O_{9-\delta}$**. The 5th Thailand Materials Science and Technology Conference. September 16-19, 2008. Bangkok, Thailand [นำเสนอด้วยโปสเตอร์]

Witoon Thepsuwan and Sutin Kuharuangrong. **Study on Sr and W doped $La_2Mo_2O_9$ electrolyte as SOFC materials**. Siam Physics Congress 2009. March 19-21, 2009. Cha-am, Phetchburi, Thailand [นำเสนอด้วยวาจา]

Witoon Thepsuwan and Sutin Kuharuangrong. **Properties of $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ Oxide-Ion Conductor Synthesized by Citrate Gel Method**. International Conference on Functionalized and Sensing Materials. December 7-9, 2009. Bangkok, Thailand [นำเสนอด้วยวาจา]

วิฑูรย์ เทพสุวรรณ์ และ สุทิน คูหาเรืองรอง. **การสังเคราะห์และวิเคราะห์สารตัวนำออกไซด์ไอออน $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yNb_zO_{9-\delta}$**. มหาวิทยาลัยมหาสารคามวิจัย ครั้งที่ 3. 6-7 กันยายน 2550. มหาสารคาม, ประเทศไทย [นำเสนอด้วยวาจา]

Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol.18 No.2 pp.125-129, 2008

Effects of Sr^{2+} and W^{6+} on Properties of $La_2Mo_2O_{9-\delta}$

Witoon THEPSUWAN[1] and Sutin KUHARUANGRONG[2]

[1]*School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000*
[2]*School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000*

Received Nov. 18, 2008
Accepted Dec. 19, 2008

Abstract

Properties of $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ (x = 0-0.2, y = 0-0.3) synthesized via solid state reaction method have been investigated. The results of XRD show a single phase of $La_2Mo_2O_9$ after calcination at 950°C. The phase transition temperatures from α to β phase of $La_2Mo_2O_9$ and $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ occur around 557 °C and 560°C, respectively. A substitute of 7.5 mol% of W^{6+} into Mo^{6+} can suppress the α phase. The average grain size of sintered compositions increases with the amount of Sr but slightly decreases with an addition of W. The conductivity value of $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ at 540°C is 6.75 x 10^{-3} S·cm^{-1}. Above the phase transition temperature, β- $La_2Mo_2O_9$ shows the highest conductivity and its value at 700°C is 7.66 x 10^{-2} S·cm^{-1}.

Key words: $La_2Mo_2O_9$, Electrolyte for SOFC

Introduction

Much attention on fast oxide ion conductors has been received due to their applications as solid oxide fuel cell (SOFC), oxygen sensors, oxygen pumps and oxygen-permeable membrane catalysts.[2, 16) The most widely used electrolyte for SOFC is yttria stabilized zirconia (YSZ) due to its high ionic conductivity, good stability under reducing and oxidizing conditions and high mechanical strength at an operating temperature of 850°C. However, it requires to work at high temperature resulting the degradation of cell. The solution for this problem is to use other materials having higher conductivity so it can operate at lower temperature. Doped ceria and doped lanthanum gallate are the candidate electrolytes. Doped Ceria has a higher conductivity than YSZ and good stability with cathode materials such as Lanthanum Strontium Manganite, Lanthanum Strontium Ferrite and Lanthanum Strontium Cobalt Iron Oxide.(5) However, Ceria composition exhibits electronic conduction in low oxygen partial pressures. LSGM has a higher electrical conductivity than YSZ, but exhibits less stable with nickel-YSZ anode materials.(5) Recently, a new family of fast oxide ion conductor named $La_2Mo_2O_9$ or LAMOX has been reported by Lacorre groups.(11, 6, 1, 4) This compound exhibits high conductivity at 600-700°C. Its phase transition undergoes from monoclinic (α-$La_2Mo_2O_9$) to cubic (β-$La_2Mo_2O_9$) around 580°C.(11) The ionic conductivity of β-$La_2Mo_2O_9$ is 8.02 x 10^{-2} S/cm at 800°C and below transition temperature the conductivity of α-$La_2Mo_2O_9$ reduces drastically, i.e. 4.6 x 10^{-5} S cm^{-1} at 500°C.(7)

The solid solution of Sr in $La_2Mo_2O_9$ has been reported to be 7 mol% Sr ($La_{1.86}Sr_{0.14}Mo_2O_9$) and at this composition can stabilize the cubic $La_2Mo_2O_9$ phase at room temperature.(9) The sinterability of samples was improved and the electrical conductivity increases with an increase of Sr doping contents.(9)

The substitution of Mo^{6+} by W^{6+} can suppress the phase transitions at 580°C.(12, 13, 10) The suitable amount of W^{6+} has been reported to be 10 mol% to stabilized the β phase of $La_2Mo_2O_9$.(3) The solubility limit of W doping in $La_2Mo_2O_9$ has been reported to be 75 mol% W ($La_2Mo_{0.5}W_{1.5}O_9$).(12, 14) However, the sintering temperature and electrical resistivity increases with W contents.(8)

In this study, the $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ (x = 0-0.2, y = 0-0.3) synthesized via solid state reaction method have been investigated on the phase transition, microstructure and electrical conductivity.

Materials and Experimental Procedures

All compositions of $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ (x = 0-0.2 and y = 0-0.3) were prepared via solid-

Phone 08-9173-6811, E-Mail: wit_thep@hotmail.com
Phone 0-4422-4470, E-Mail: sutin@sut.ac.th

state reaction, using La_2O_3, $SrCO_3$, MoO_3 and WO_3 (≥ 99.0%, Aldrich and Kanto chemical) as starting materials. La_2O_3 was calcined at 1000°C for 5 h to remove hydroxide and carbonate before weighed. The mixtures were ball-milled in a high density polyethylene bottle with alumina balls as grinding media and using ethanol as medium. After drying, the mixtures were calcined at 950°C for 9 h in air and held at the reaction temperatures determined from the Simultaneous thermal analysis (STA, TA Instruments SDT2960).

The phases of the calcined powder were analyzed by x-ray diffraction (XRD, Bruker D5005) with Cu Kα in the 2θ range of 20° - 60° before the disk specimens were formed by cold-isostatic press at 150 MPa. All compositions were sintered at 1100°C in air with a soaking time of 3 hrs. The sintered pellet was determined by XRD to observe the second phase if existing after firing at higher temperature than calcination temperature.

The phase transitions of all calcined powders were investigated from differential thermal analysis (DTA, Perkin Elmer DTA7) in a temperature range of 450 to 650°C with a heating rate of 10°C per min.

The microstructure of the sintered specimens was observed by scanning electron microscope (SEM, Jeol JSM6400). The samples were polished and thermally etched before gold sputtering.

The AC impedance spectra of sintered compositions were collected from 300°C to 700°C by a Solartron impedance analyzer (SI 1260A) as a function of frequency. All data were measured in air and sample temperatures were recorded with a thermocouple type K mounted close to the sample.

Results and Discussion

The results of STA for the mixed oxide composition of $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.7}W_{0.3}O_{9-\delta}$ are represented in Figure 1. The weight loss mainly occurs in two steps around 360 and 540°C with the total weight loss of 8.8 wt%, which correspond to the endothermic peaks in DTA curve. Similar results occur for the other compositions of $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$. Although the reactions complete before 800°C, the actual calcined temperature to obtain a uniform single phase for all compositions of $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ is 950°C with a soaking time of 9 hrs and hold at the temperatures which the reaction peaks occurred.

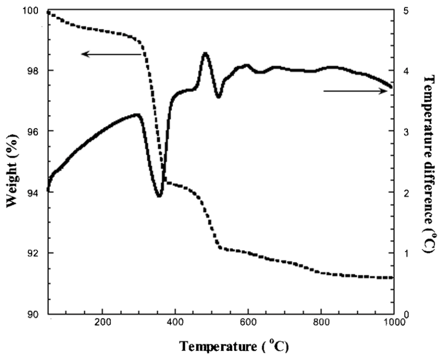


Figure 1. TG-DTA traces for dried powder of $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$

Figure 2. Show the results of XRD patterns of all compositions after calcination in air with an intermediate grinding. The results indicate they exhibit a characteristic pattern of a pseudocubic phase of $La_2Mo_2O_9$ (JCPDS no. 28-0509). With the $La_{1.8}Sr_{0.2}Mo_2O_9$ composition, the additional peaks appear around 2θ at 33.3° and 51.8°, indicating the existing secondary phase of $SrMoO_4$ as pointed by the arrows. As a consequence, the substitution of 10 mol% Sr into a La site is over the solubility limit of $La_2Mo_2O_9$. Moreover, W can substitute into Mo and form a solid solution upto 15 mol% for this work. The higher amount of W can be substituted.[12, 14] possibly due to similar ionic charge and radius of Mo^{6+} and W^{6+}, 0.59 and 0.60 Å respectively.[15] The XRD results after sintering at a higher temperature are found to be the same as those of calcined compositions. The pseudocubic phase of $La_2Mo_2O_9$ including $SrMoO_4$ in the composition of $La_{1.8}Sr_{0.2}Mo_2O_9$ still exist after firing at 1100°C.

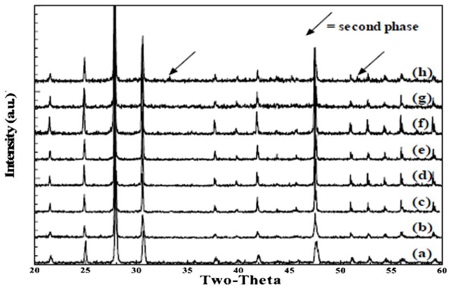


Figure 2. XRD patterns of (a) $La_2Mo_2O_9$, (b) $La_2Mo_{1.9}W_{0.1}O_9$, (c) $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$, (d) $La_2Mo_{1.8}W_{0.2}O_9$, (e) $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$, (f) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$, (g) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ and (h) $La_{1.8}Sr_{0.2}Mo_2O_9$

Figure 3. Represents the DTA traces of all compositions after calcination at 950°C. The phase transition determined from the peak of DTA can be observed in the compositions of $La_2Mo_2O_9$, $La_2Mo_{1.9}W_{0.1}O_9$ and $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$. The phase transition peak of $La_2Mo_2O_9$ appears around 557°C which is lower than other report.[11] The transition peak of $La_2Mo_{1.9}W_{0.1}O_9$ occurs around 542°C, indicating that tungsten shifts the phase transition of $La_2Mo_2O_9$ to a lower temperature (Figure 3 (b)). With 5 mol% Sr doped into a La site this transition can be observed a small peak at around 560°C as indicated by an arrow, implying that 5 mol% Sr cannot completely suppress the phase transformation. This result is different from the other report, which the phase transition can suppress with substitution of 5 mol% Sr.[17] The phase transition of $La_{1.8}Sr_{0.2}Mo_2O_9$ was not investigated due to the appearance of $SrMoO_4$. For $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$, $La_2Mo_{1.8}W_{0.2}O_9$ and $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$ the phase transition disappear as shown in Figure 3(d-f). Consequently, the minimum W content of 7.5 mol% can suppress the phase transition of $La_2Mo_2O_9$.

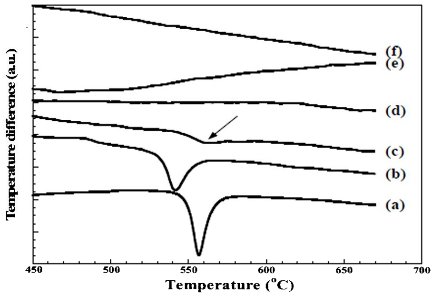


Figure 3. DTA traces of (a) $La_2Mo_2O_9$, (b) $La_2Mo_{1.9}W_{0.1}O_9$, (c) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$, (d) $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$, (e) $La_2Mo_{1.8}W_{0.2}O_9$ and (f) $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$

The SEM micrographs of specimens sintered at 1100°C for 3 h after polished and thermally etched are shown in Figure 4. The grain size range of $La_2Mo_2O_9$ is 7-8 μm (Figure 4(a)), slightly higher than that of $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ and $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$ (Figure 4(b-c)), indicating that an addition of tungsten tends to decrease the grain size. For $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$ composition, the porosity was higher than that of $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ and $La_2Mo_2O_9$ compositions. This suggests that higher W content require a higher sintering temperature to achieve a high density. In contrast, an addition of Sr^{2+} increases the grain size as appeared in Figure 4(d). It is possible that Sr^{2+} reduces the sintering temperature of $La_2Mo_2O_9$. In addition, the grain size of $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ composition was smaller than that of $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ composition as shown in Figure 4(e).

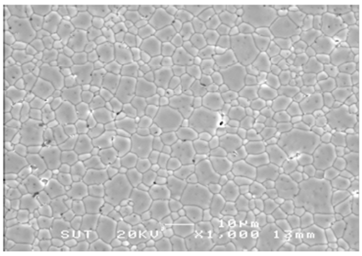


Figure 4. (a)

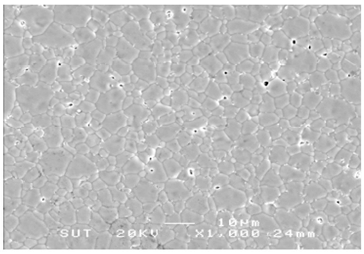


Figure 4(b).

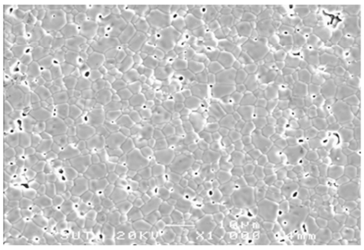


Figure 4(c).

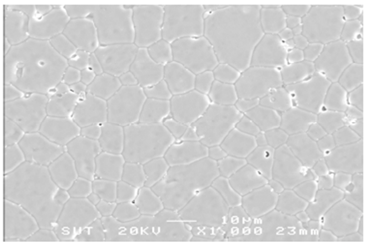


Figure 4(d)

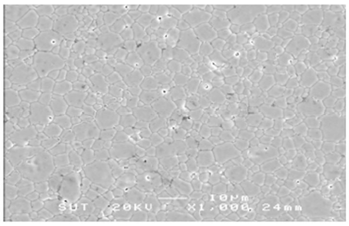


Figure 4(e).

Figure 4. SEM Micrographs of (a) $La_2Mo_2O_9$, (b) $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$, (c) $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$, (d) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ and (e) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ after sintering at 1100°C for 3 h

The impedance spectra for $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ measured in air at 400°C are shown in Figure 5. The results represent the impedance of grain interior, which is associated with the capacitances in pF range. The grain resistivity of $La_2Mo_2O_9$ is 44.5 kΩ-cm which is higher than that of other doped compositions. Sr and W can reduce the grain resistivity at 400°C. In addition, the grain resistivity for all compositions decreases when the temperature increases. The arc contributing for grain boundary cannot be detected for all compositions, indicating that the resistance of grain boundary is very low.

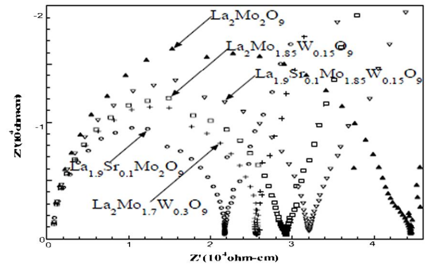


Figure 5. Complex impedance spectra of $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ at 400°C.

Figure 6. Shows the Arrhenius plots of conductivity for $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ (x = 0-0.1, y = 0-0.3) compositions. For $La_2Mo_2O_9$, a jump of electrical conductivity related to the phase transformation can be observed at around 540-560°C, which is in agreement with DTA results in Figure 3. Above this transition temperature, the conductivity of β-$La_2Mo_2O_9$ increases rapidly. Doped compositions with Sr and W show higher conductivity than $La_2Mo_2O_9$ in the range of 300-540°C, below the transition temperature. $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ shows maximum electrical conductivity of 6.75 x 10^{-3} S·cm^{-1} at 540°C and slightly decreases with an increase of W content. The values of conductivity for all compositions at 540 °C and 700 °C are given in Table 1.

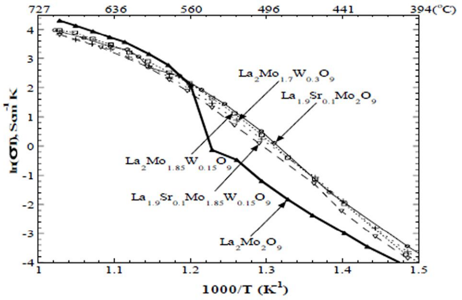


Figure 6. Arrhenius plots of conductivity for $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ sintered at 1100°C for 3 h.

Table 1. The conductivities at 540°C and 700°C of $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$

Compositions	σ (S·cm^{-1}), T = 540°C	σ (S·cm^{-1}), T = 700°C
$La_2Mo_2O_9$	1.08 x 10^{-3}	7.66 x 10^{-2}
$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$	6.75 x 10^{-3}	5.47 x 10^{-2}
$La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$	6.34 x 10^{-3}	5.49 x 10^{-2}
$La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$	5.26 x 10^{-3}	4.70 x 10^{-2}
$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$	4.56 x 10^{-3}	4.64 x 10^{-2}

Conclusions

The single phase of $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ (x = 0-0.1, y = 0-0.3) can be synthesized via a solid state reaction by calcining at 950°C for 9 hrs in air. The substitution of 7.5 mol% W in Mo site can suppress the α-β phase transformation. An addition of W tends to decrease the grain size and density of $La_2Mo_2O_9$. Below the transition temperature at 560°C, all doped compositions exhibit higher electrical conductivity than α-$La_2Mo_2O_9$. The $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$ composition shows highest conductivity value of 6.75 x 10^{-3} S·cm^{-1} at 540 °C.

Acknowledgement

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

References

1. Arulraj, A., Goutenoire, F., Tabellout, M., Bohnke, O., Lacorre, P. 2002. Synthesis and characterization of the anionic conductor system $La_2Mo_2O_{9-0.5x}F_x$ (x=0.02-0.30). *Chem. Mater.* **14** : 2492-2498.

2. Boivin, J.C. and Mairesse, G. 1998. Recent material developments in fast oxide ion conductors. *Chem. Mater.* **10** : 2870-2888.

3. Corbel, G., Laligant, Y., Goutenoire, F., Suard, E., Lacorre, P. 2005. Effects of partial substitution of Mo^{6+} by Cr^{6+} and W^{6+} on the crystal structure of the fast oxideion conductor structural effects of W^{6+}. *Chem. Mater.* **17** : 4678-4684.

4. Corbel, G. and Lacorre, P. 2006. Compatibility evaluation between $La_2Mo_2O_9$ fast oxide-ion conductor and Ni-based Materials. *J. solid state chem.* **179** : 1339-1344.

5. Fergus, J.W. 2006. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **162** : 30-40.

6. Goutenoire, F., Isnard, O., Retoux, R. and Lacorre, P. 2000. Crystal structure of $La_2Mo_2O_9$, a new fast oxygen-ion conductor. *Chem. Mater.* **12** : 2575-2580.

7. Goutenoire, F., Isnard, O., Suard, E., Bohnke, O., Laligant, Y., Retoux, R., Lacorre, P. 2001. Structural and transport characteristics of the LAMOX family of fast oxide-ion conductors, based on lanthanum molybdenum oxide $La_2Mo_2O_9$. *J. Mater. Chem.* **11** : 119-124.

8. Georges, S., Bohnke, O., Goutenoire, F., Laligant, Y., Fouletier, J., Lacorre, P. 2006. Effects of tungsten substitution on the transport properties and mechanism of fast oxide-ion conduction in $La_2Mo_2O_9$. *Solid State Ionics.* **177** : 1715-1720.

9. Gao, X., He, T., Shen, Y. 2007. Structure, electrical and thermal expansion properties of Sr-doped $La_2Mo_2O_9$ oxideion conductors. *J. alloys comp.* **464** : 461-466.

10. Jin, T.Y., Rao, M.V., Cheng, C.L., Tsai, D.S., Hung, M.H. 2007. Structural stability and ion conductivity of the Dy and W substituted $La_2Mo_2O_9$. *Solid State Ionics.* **178** : 367-374.

11. Lacorre, P., Goutenoire, F., Bohnke, O., Retoux, R., Laligant Y. 2000. Designing fast oxide-ion conductors based on $La_2Mo_2O_9$. *Lett. Nature.* **404** : 856-858.

12. Lopez, D., Vazquez, J., Morales, J.C., Irvine, J., Nunez, P. 2005. Electrical conductivity and redox stability of $La_2Mo_{2-x}W_xO_9$ materials. *Electrochimica Acta.* **50** : 4385-4395.

13. Lopez, D., Vazquez, J., Zhou, W., Irvine, J., Nunez, P. 2006. Structural studies on W^{6+} and Nd^{3+} substituted $La_2Mo_2O_9$ materials. *J. Solid State Chemistry* **179** : 278-288.

14. Lopez, D., Martinez, J., Morales, J.C., Coll, D., Sedeno, M.C., Nunez, P. 2007. Applicability of $La_2Mo_{2-y}W_yO_9$ materials as solid electrolyte for SOFCs. *Solid State Ionics.* **178** : 1366-1378.

15. Lopez, D., Martinez, J., Morales, J.C., Nunez, P. 2008. Phase stability and ionic conductivity in substituted $La_2W_2O_9$. *J. Solid state Chem.* **181** : 253-262.

16. Steele, B.C.H. 2001. Material science and engineering: the enabling technology for the commercialization of fuel cell systems. *J. Mater. Sci.* **36** :1053-1068.

17. Subasri, R., Matusch, D., Nafe, H., Aldinger, F. 2004. Synthesis and characterization of $(La_{1-x}M_x)_2Mo_2O_{9-\delta}$; M = Ca^{2+}, Sr^{2+} or Ba^{2+}. *J. Eur. Cer. Soc.* **24** : 129-137.

Advanced Materials Research Vols. 93-94 (2010) pp 509-512
Online available since 2010/Jan/12 at www.scientific.net
© (2010) Trans Tech Publications, Switzerland
doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.93-94.509

Properties of $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ Oxide-Ion Conductor Synthesized by Citrate Gel Method

Witoon Thepsuwan[1, a], Sutin Kuharuangrong[1, b]

[1]School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, 30000 Thailand

[a]wit_thep@hotmail.com,[b]sutin@sut.ac.th

Keywords: $La_2Mo_2O_9$, XANES, Electrical Conductivity

Abstract Properties of $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ (x = 0-0.2, y = 0-0.3) synthesized via citrate gel method have been investigated on phase, oxidation state, microstructure and electrical conductivity. The XRD results show a single phase after calcination at 700 °C for all compositions. The oxidation state of Mo in $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ compositions determined by X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) is found to be +6. The average grain size of sintered compositions increases with the amount of Sr but slightly decreases with an addition of W. At 500 °C, all doped compositions exhibit higher conductivity as compared to 5.42×10^{-4} S·cm^{-1} for undoped-$La_2Mo_2O_9$. In this work, the composition of $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_{9-\delta}$ performs the highest conductivity value of 1.95×10^{-3} S·cm^{-1}.

Introduction

The most widely used electrolyte for SOFC is yttria stabilized zirconia (YSZ) due to its high ionic conductivity, good stability under reducing and oxidizing conditions and high mechanical strength at an operating temperature of 850 °C. Recently, a new family of fast oxide ion conductor named $La_2Mo_2O_9$ or LAMOX has been reported by Lacorre's groups [1-4]. This compound exhibits high conductivity at 600-700 °C. Its phase transition undergoes from monoclinic (α-$La_2Mo_2O_9$) to cubic (β-$La_2Mo_2O_9$) around 580 °C [1]. The ionic conductivity at 800 °C of β-$La_2Mo_2O_9$ is 8.02 x 10^{-2} S·cm^{-1} and below transition temperature the conductivity of α-$La_2Mo_2O_9$ reduces drastically, i.e. 4.6 x 10^{-5} S·cm^{-1} at 500 °C [5].

Generally, $La_2Mo_2O_9$ powder was synthesized by solid state reaction method [1-3, 6,7]. This may result in inhomogeneity and low sinterability. However, the chemical synthesis methods have been proposed [8-11]. These would be useful to achieve higher purity, good homogeneity, shorter processing time and higher sinterability.

In this study, the $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ (x = 0-0.2, y = 0-0.3) synthesized via citrate gel methods have been investigated on the phase, oxidation state, microstructure and electrical conductivity.

Experimental

Sample preparation

The stoichiometric proportions of $La(NO_3)_36H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}4H_2O$ and $H_{26}N_6O_{41}W_{12}$ as starting materials were dissolved in minimal amount of deionized water. After mixing, nitric acid was added to complete dissolution and followed by the addition of citric acid as the polymerizable combustion fuel. The mixed solution with a magnetic stirrer was heated on a hot plate. After the water evaporated, the solution became viscous yellow gel and the auto-combustion was started at around 110 °C and appeared to be dark gray residues until the reaction completed. After grinding, the residue powders were calcined at 700 °C for 3 h in air and held at the reaction temperatures determined from Simultaneous Thermal Analyzer (STA, TA Instruments SDT2960). The specimens were sintered at 1100 °C for 3 h and the bulk density of all sintered samples is 92% of theoretical density.

click for feedback
consult - comment - contact

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of the publisher: Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, www.ttp.net. (ID: 202.28.43.185-16/02/10,08:50:58)

Sample characterization

The calcined phase was analyzed by X-ray Diffraction (XRD, Bruker D5005) with Cu Kα in the 2θ range of 20° - 60° before the disk specimens were formed by cold-isostatic press at 150 MPa. All compositions were sintered at 1100°C in air with a soaking time of 3 h.

The oxidation state of Mo was determined by X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) technique. The XANES spectra of Mo L_{III}-edge were measured at Beamline 8 of the Synchrotron Light Research Institute (Public Organization). The spectrum of MoO_3 was used as a reference for energy calibration and the oxidation state of Mo^{6+}. The data were collected using a double-crystal Si (111) monochromator under N_2 atmosphere with a scan step of 0.25 eV per second.

The microstructures of all sintered specimens were observed by Scanning Electron Microscope (SEM, Jeol JSM6400). The samples were polished and thermally etched before gold sputtering.

The grain sizes of sintered specimens were measured by the image frame work software program.

The impedance spectra of sintered compositions were collected from 300 °C to 700 °C in air by a solartron impedance analyzer (SI 1260A) as a function of frequency.

Results and discussion

The results of XRD patterns of calcined powder are shown in Fig. 1. All compositions exhibit a single phase of $La_2Mo_2O_9$. The additional peaks of $La_{1.8}Sr_{0.2}Mo_2O_{9-\delta}$ appear around 2θ at 33.3° and 51.8°, indicating the secondary phase of $SrMoO_4$ being present as pointed by the arrows. As a consequence, the substitution of 10 mol% Sr into a La site is over the solubility limit of $La_2Mo_2O_9$.

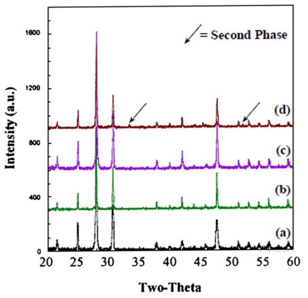


Fig.1. XRD patterns of (a) $La_2Mo_2O_9$, (b) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_{9-\delta}$, (c) $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$ and (d) $La_{1.8}Sr_{0.2}Mo_2O_{9-\delta}$.

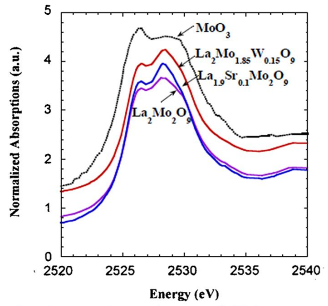


Fig. 2. Mo-L_{III} edge XANES spectra of $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_9$.

Fig. 2 represents the XANES spectra of Mo L_{III}-edge in $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ compositions. The results show there are two energy positions associating to the transitions from the 2p core levels into the empty 4d orbital [12,13]. All spectra of synthesized compositions appear at similar energy positions to those of MoO_3 as a reference for the oxidation state of Mo^{6+}. However, the intensities of MoO_3 and synthesized powder are dissimilar due to the different coordination environment around Mo. The higher intensity of octahedral Mo^{6+}–O_6 structure in MoO_3 locates at the low energy position. Nevertheless, the higher intensity of all synthesized spectra exists at low energy side, indicating the tetrahedral Mo^{6+}–O_4 instead of octahedral Mo^{6+}–O_6 structure as similar to Tealdi's work [8].

The SEM micrographs of sintered specimens are shown in Fig. 3. The average grain size of $La_2Mo_2O_9$ in Fig. 3(a) is ~5 μm. For W doped specimens (Fig. 3(b-c)), the grain size is slightly lower than that of $La_2Mo_2O_9$. An addition of W not only tends to decrease the grain size but

click for feedback
consult - comment - contact

click for feedback
consult - comment - contact

increase the porosity, suggesting that the composition with higher W content is required to sinter at a higher temperature to achieve a high density. In contrast, Sr dopant increases the grain size of $La_2Mo_2O_9$ with the average value is ~7 μm as appeared in Fig. 3(d).

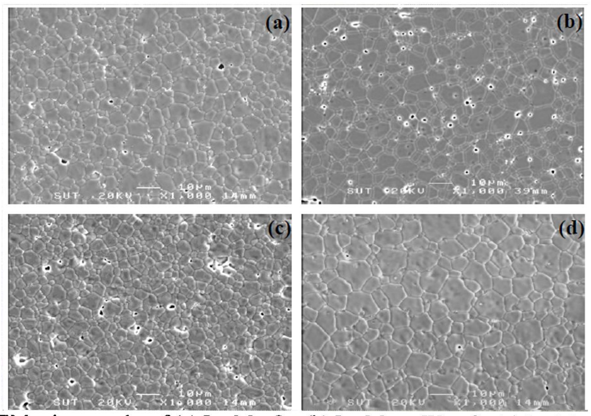


Fig. 3. SEM micrographs of (a) $La_2Mo_2O_9$, (b) $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$,(c) $La_2Mo_{1.8}W_{0.2}O_9$ and (d) $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_{9-\delta}$

Fig. 4 illustrates the impedance spectra for $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ measured in air at 400 °C. The spectra are generally associated with the resistivity of grain, grain boundary and electrode, corresponding to the capacitances in the pF, nF and μF range, respectively. The two arcs for all compositions in Fig. 4 respond to the contributions from grain and electrode. The grain boundary arc cannot be detected for all compositions, indicating that the resistance of grain boundary is very low. The grain resistivity of $La_2Mo_2O_9$ is 34.2 kΩ-cm, which is higher than that of other doped compositions. Sr and W can reduce the grain resistivity of $La_2Mo_2O_9$. Fig. 5 shows the Arrhenius plots of conductivity for $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ (x = 0-0.1, y = 0-0.15). A jump of electrical conductivity of $La_2Mo_2O_9$ related to the phase transformation can be observed at around 520 °C. All doped compositions show higher conductivity than $La_2Mo_2O_9$ in the range of 300-520 °C. $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_{9-\delta}$ shows highest electrical conductivity of 1.95×10^{-3} S·cm^{-1} at 500 °C and slightly decreases in the $La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$ composition. The values of conductivity for all compositions at 500 and 600 °C are also given in Table 1.

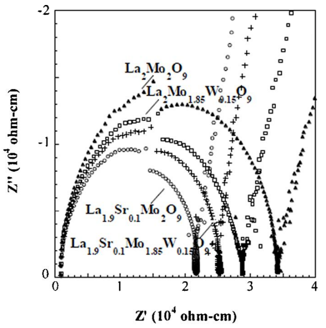


Fig. 4. Impedance spectra of $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_9$ at 400 °C.

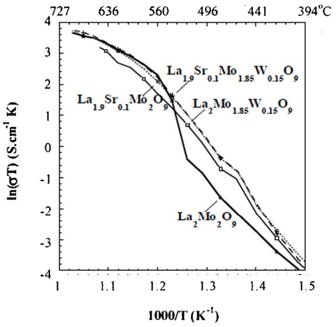


Fig. 5. Arrhenius plots of conductivity for $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_9$.

consult comment contact
click for feedback

Table 1 The conductivities (σ) at 500 °C and 600 °C of $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$

Compositions	$\sigma_{500\,°C}$ (S·cm^{-1})	$\sigma_{600\,°C}$ (S·cm^{-1})
$La_2Mo_2O_9$	5.42×10^{-4}	2.05×10^{-2}
$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_{9-\delta}$	1.95×10^{-3}	1.90×10^{-2}
$La_2Mo_{1.85}W_{0.15}O_9$	1.47×10^{-3}	1.43×10^{-2}
$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.85}W_{0.15}O_{9-\delta}$	1.91×10^{-3}	2.14×10^{-2}

Conclusion

The single phase of $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ (x = 0-0.1, y = 0-0.3) can be synthesized via citrate gel method by calcining at 700 °C for 3 hrs in air. The oxidation state of Mo in $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}W_yO_{9-\delta}$ is found to be +6 with the tetrahedral Mo^{6+}–O_4 structure. An addition of W tends to decrease the grain size and density of $La_2Mo_2O_9$. At 500 °C, all doped compositions exhibit higher electrical conductivity than undoped-$La_2Mo_2O_9$. $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_{9-\delta}$ shows highest conductivity value of 1.95×10^{-3} S·cm^{-1} at 500 °C.

Acknowledgement

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

References

[1] P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux and Y. Laligant: Nature Vol. 404 (2000), p. 856

[2] F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux and P. Lacorre: Chem. Mater. Vol. 12 (2000), p. 2575

[3] A. Arulraj, F. Goutenoire, M. Tabellout, O. Bohnke and P. Lacorre: Chem. Mater. Vol. 14 (2002), p. 2492

[4] G. Corbel and P. Lacorre: J. Solid-State Chem. Vol. 179 (2006), p. 1339

[5] F. Goutenoire, O. Isnard, E. Suard, O. Bohnke, Y. Laligant, R. Retoux and P. Lacorre: J. Mater. Chem. Vol. 11 (2001), p. 119

[6] X.P. Wang and Q.F. Fang: Solid State Ionics Vol. 146 (2002), p. 185

[7] S. Georges, G. Goutenoire, F. Altorfer, D. Sheptyakov, F. Fauth and E. Suard: Solid State Ionics Vol. 161 (2003), p. 231

[8] C. Tealdi, G. Chiodelli, L. Malavasi and G. Flor: J. Mater. Chem. Vol. 14 (2004), p. 3553

[9] R. Subasri, H. Nafe and F. Aldinger: Mater. Res. Bull. Vol. 38 (2003), p. 1965

[10] A. Subramania, T. Saradha and S. Muzhumathi: Mater. Res. Bull. Vol. 43 (2008), p. 1153

[11] A. Subramania, T. Saradha and S. Muzhumathi: J. Alloys Compd. Vol. 456 (2008), p. 234

[12] S. Kim: Solid-State Ionics. Vol. 146 (2002), p. 249

[13] H. Aritani, O. Fukuda, A. Miyaji and S. Hasegawa: Applied Surface Science. Vol. 180 (2001), p. 261

click for feedback
consult · comment · contact

การสังเคราะห์และวิเคราะห์สารตัวนำออกไซด์ไอออน $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yNb_zO_{9-\delta}$ Synthesis and Characterization of $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yNb_zO_{9-\delta}$ Fast Oxide-Ion Conductor

วิฑูรย์ เทพสุวรรณ์[1*] สุทิน คูหาเรืองรอง[2]
Witoon Thepsuwan[1*], Sutin Kuharuangrong[2]

บทคัดย่อ

$La_2Mo_2O_9$ (LAMOX) เป็นตัวเลือกที่ดีสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าแบบไอออนิกสูงกว่า Yttria-stabilized zirconia (YSZ) โดย LAMOX เกิดการเปลี่ยนแปลงจากเฟสที่อุณหภูมิต่ำ (α-$La_2Mo_2O_9$) ไปเป็นเฟสที่อุณหภูมิสูง (β-$La_2Mo_2O_9$) ที่อุณหภูมิ 580°C สาร $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yNb_zO_{9-\delta}$ (x=0, 0.1 ; y= 0, 0.1, 0.2, 0.3 และ z= 0, 0.05, 0.1) ที่ทำการศึกษาถูกสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state reaction สตรอนเชี่ยมถูกเติมเข้าแทนที่ในตำแหน่งของแลนทานัม และไนโอเบียมเข้าแทนที่ในตำแหน่งของโมลิบดินัมมีผลทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนในสาร LAMOX และช่วยปรับปรุงให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น การเติมทังสเตนเข้าแทนที่ในตำแหน่งโมลิบดินัมจะช่วยยับยั้งการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก α ไปเป็น β ที่อุณหภูมิ 580°C การวิเคราะห์เฟส การเปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้างจุลภาควิเคราะห์ด้วย XRD, DTA และ SEM ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าทุกส่วนผสมที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950-1000°C ได้เป็นเฟสเดี่ยวของ $La_2Mo_2O_9$ ผลการวิเคราะห์ด้วย DTA พบว่าไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสของส่วนผสมที่เติมทังสเตน 10 และ 15 โมลเปอร์เซ็นต์ และผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วย SEM แสดงภาพของชิ้นงานหลังผ่านการเผาผนึกที่ 1100-1150°C ซึ่งขึ้นอยู่กับสารเติมแต่ง

คำสำคัญ: ตัวนำออกไซด์ไอออน, เซลล์เชื้อเพลิง

---

[1] นักศึกษาปริญาโท, [2]รองศาสตราจารย์, สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ตำบลในเมือง อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000

[1] Master degree student, [2]Associate Professor, Ceramic Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Naimueang Subdistrict, Mueang District, Nakornratchasima 30000, Thailand.

* Corresponding author : Witoon Thepsuwan, Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology, Naimueang Subdistrict, Mueang District, Nakornratchasima 30000, Thailand
Receive: 15 October 2008; Accepted: 30 December 2008.

Abstract

$La_2Mo_2O_9$ (LAMOX) is a good candidate material for intermediate-temperature solid oxide fuel cell. It shows higher ionic conductivities than yttria-stabilized zirconia (YSZ). LAMOX exhibits a transition temperature of a low temperature phase (α-$La_2Mo_2O_9$) to a high temperature phase (β-$La_2Mo_2O_9$) at 580°C. A series of $La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yNb_zO_{9-\delta}$ (x=0, 0.1; y= 0, 0.1, 0.2, 0.3 and z= 0, 0.05, 0.1) are studied and synthesized via solid-state reaction method. Strontium doped into lanthanum site and niobium into molybdenum site affect the oxygen vacancy in the LAMOX based material and result in a higher conductivity. Tungsten doped into molybdenum can suppress the phase transition from α to β at 580 °C. The results of structure, phase transition and microstructure have been characterized by XRD, DTA and SEM, respectively. The results of XRD show the single phase of $La_2Mo_2O_9$ after calcination at 950-1000°C. There is no phase transition detected in the composition doped with 10 and 15 mol% of tungsten. The results from SEM micrographs show samples after sintering at 1100-1150°C depending upon the dopant.

Keywords: $La_2Mo_2O_9$, Oxide Conductor, Fuel Cell

บทนำ

สารตัวนำออกไซด์ไอออนเป็นวัสดุที่น่าสนใจ เนื่องจากสามารถที่จะนำไปใช้งานได้หลายด้าน ตัวอย่างเช่น อิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (SOFC), Oxygen sensors, Oxygen pumps และ Oxygen-permeable membrane catalysts[1-2] ในปัจจุบันสารอิเล็กโทรไลต์ของแข็งที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง คือ Yittria stabilized zirconia (YSZ) ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีที่อุณหภูมิสูง (0.1 S/cmที่อุณหภูมิ 1000°C)[3] แต่เนื่องจากต้องใช้งานที่อุณหภูมิสูงจึงมีข้อจำกัดในการเลือกใช้ส่วนประกอบอื่นๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง ส่งผลให้วัสดุที่นำมาใช้มีราคาแพงและมีอายุการใช้งานสั้น งานวิจัยส่วนใหญ่จึงพยายามพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดใหม่ให้มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่อุณหภูมิการใช้งานที่ต่ำลง โดยให้สามารถใช้ได้ในช่วง 500-650°C และไม่นานมานี้ Lacorre และคณะ[4] ได้รายงานผลเกี่ยวกับสารตัวนำออกไซด์ไอออนชนิดใหม่ คือ $La_2Mo_2O_9$ หรือ LAMOX ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าแบบไอออนิกสูงในช่วงอุณหภูมิปานกลาง โดยสารชนิดนี้มีการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก Monoclinic (α) ไปเป็นเฟส Cubic (β) ที่อุณหภูมิ 580°C และมีค่าการนำไฟฟ้าแบบไอออนิกสูงเท่ากับ 0.06-0.08 S/cm ที่อุณหภูมิ 800°C[5]

ผลของการแทนที่ในตำแหน่งของแลนทานัม (La^{3+}) และโมลิบดินัม (Mo^{6+}) ด้วยไอออนบวกที่มีประจุต่ำกว่าอาจช่วยปรับปรุงค่าการนำ ไฟฟ้าให้สูงขึ้น เนื่องจากมีปริมาณช่องว่างออกซิเจนมากขึ้น และการแทนที่ในตำแหน่งของโมลิบดินัมด้วยไอออนบวกที่มีประจุเท่ากัน เช่น ทังสเตน (W^{6+}) จะช่วยทำให้โครง-สร้างมีความเสถียรและยับยั้งการเปลี่ยนเฟสได้[6-8]

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของการแทนที่สตรอนเชี่ยม (Sr^{2+}) ในตำแหน่งของแลนทานัมและแทนที่ไนโอเบียม (Nb^{5+}) ในตำแหน่งของโมลิบดินัม เนื่องจากมีขนาดไอออน (ionic radii,R_i) ใกล้เคียงกัน (La^{3+}=1.03Å, Sr^{2+}=1.18Å, Mo^{6+}=0.59Å และ

Nb^{5+}=0.64Å) และมีประจุต่ำกว่าทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนมากขึ้น ซึ่งน่าจะช่วยปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าให้ดีขึ้น และแทนที่ทังสเตนในตำแหน่งของโมลิบดินัมที่มีผลต่อการเกิดเฟส รวมไปถึงการเปลี่ยนเฟส และโครงสร้างจุลภาคหลังเผาผนึกของวัสดุ LAMOX

สารเคมีและวิธีการทดลอง

การสังเคราะห์สาร

$La_{2-x}Sr_xMo_{2-y-z}W_yNb_zO_{9-\delta}$ (x=0, 0.1 ; y= 0, 0.1, 0.2, 0.3 และ z= 0, 0.05, 0.1) เตรียมด้วยวิธี Solid-state reaction โดยใช้สารตั้งต้นทั้งหมดเป็นสารออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์ ≥ 99.0% จากบริษัท Aldrich และ Kanto chemical ก่อนนำแลนทานัมออกไซด์มาใช้เป็นสารตั้งต้นต้องนำมาเผาแคลไซน์ที่ 1,000˚C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงทุกครั้งเพื่อไล่ความชื้นและสารคาร์บอเนตออกก่อนนำมาชั่งผสมกับสารออกไซด์ชนิดอื่นตามสัดส่วน ทำการบดผสมด้วยเอทานอลในขวดบดที่มีลูกบดอะลูมิน่าเป็นเวลา 5 ชั่วโมงเพื่อให้มีความเป็นเนื้อเดียวกัน สารผสมหลังบดนำมาอบแห้งที่อุณหภูมิ 120˚C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สารหลังเผาแคลไซน์ที่ 950 และ 1,000 ˚C เป็นเวลา 9 ชั่วโมง นำมาขึ้นรูปแบบเม็ดด้วยแรงดัน 50 MPa และอัดด้วยแรงดันแบบเท่ากันทุกทิศทาง 150 MPa ชิ้นงานถูกเผาผนึกในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 1,100 และ 1,150˚C นานเป็นเวลา 3 ชั่วโมงขึ้นกับชนิดของสารเติมแต่ง

การวิเคราะห์

Simultaneous thermal analyzer (STA) (SDT2960) ใช้วิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาและน้ำหนักที่หายไปของสารในช่วงอุณหภูมิ 100 ถึง 1,000˚C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10˚C/นาที ในอากาศ

Powder x-ray diffractometer (XRD) (Bruker D5005) ใช้วิเคราะห์เฟสของผงหลังผ่านการแคลไซน์เพื่อทดสอบว่าได้เฟสเดี่ยวตามต้องการก่อนนำไปขึ้นรูป โดยวิเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องโดยใช้รังสี Cu Kα และช่วง 2θ ที่ 20˚ ถึง 60˚ ด้วยอัตราการเพิ่ม 0.02˚ ต่อวินาที

Differential thermal analyzer (DTA) (Perkin Elmer DTA7) ใช้วิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนเฟสของผงหลังผ่านการแคลไซน์ โดยวิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 400 ถึง 650˚C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10˚C/นาที ในอากาศ

Scanning electron microscope (SEM) (JEOL JSM-6400) ใช้วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานหลังการเผาผนึก โดยขัดชิ้นงานด้วยกระดาษขัดซิลิกอนคาร์ไบด์ จากนั้นขัดบนผ้าสักหลาดด้วยผงเพชรและผงอะลูมิน่าตามลำดับ ชิ้นงานหลังขัดผิวนำมาทำ Thermal etching ที่อุณหภูมิ 1,000 และ 1,050˚C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำมาฉาบด้วยทองก่อนทำการวิเคราะห์

Image analyzer ใช้วิเคราะห์ขนาดเกรนจากภาพโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานหลังเผาผนึก

ผลการศึกษา

การวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาและน้ำหนักที่หายไป

Figure 1 แสดงผลการวิเคราะห์ TG/DTA ของสาร LAMOX จากอุณหภูมิ 100 ถึง 1000˚C ในอากาศ ด้วยอัตรา 10˚C/นาที แสดงให้เห็นว่าเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิประมาณ 363, 535 และ 750˚C และไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักหลังจากอุณหภูมิประมาณ 950˚C และมีการสูญเสียน้ำหนักโดยรวมเป็นปริมาณเท่ากับ 7.4%

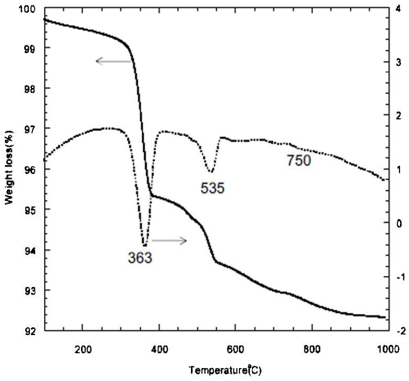


Figure 1 TG/DTA traces of as-prepared LAMOX powder.

การวิเคราะห์เฟส

การวิเคราะห์เฟสของสาร $La_{2-x}Sr_{x}Mo_{2-y-z}W_{y}Nb_{z}O_{9-\delta}$ (x=0, 0.1; y= 0, 0.1, 0.2, 0.3 และ z= 0, 0.05, 0.1) พบว่า ทุกส่วนผสมได้เฟสเป็นเฟสเดี่ยวของสาร $La_2Mo_2O_9$ ซึ่งเทียบได้กับรูปแบบของ $La_2Mo_2O_9$ (JCPDS: 028-0509) ดัง Figure 2

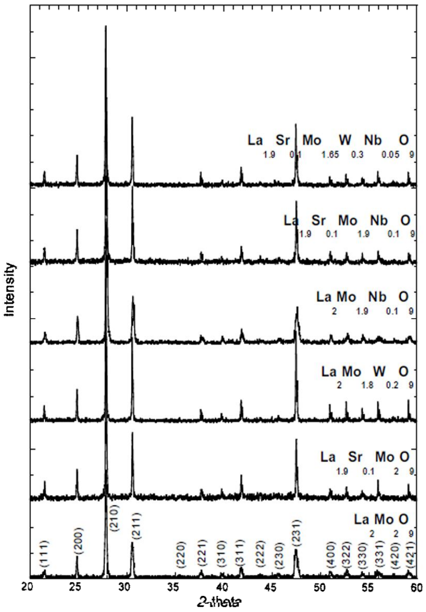


Figure 2 Powder XRD patterns of LAMOX after calcination at 950 and 1000 ˚C for 3 h in air.

การวิเคราะห์การเปลี่ยนเฟส

ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนเฟสของสาร LAMOX ในรูปที่ 3 พบว่า ส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$, $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$, $La_2Mo_{1.9}W_{0.1}O_9$ และ $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ พบ Peak เกิดที่อุณหภูมิประมาณ 557, 560, 542 และ 564˚C ตามลำดับ และส่วนผสม $La_2Mo_{1.8}W_{0.2}O_9$, $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$ และ $La_2Mo_{1.7}W_{0.2}Nb_{0.1}O_9$ ไม่พบ Peak เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่ทำการวิเคราะห์

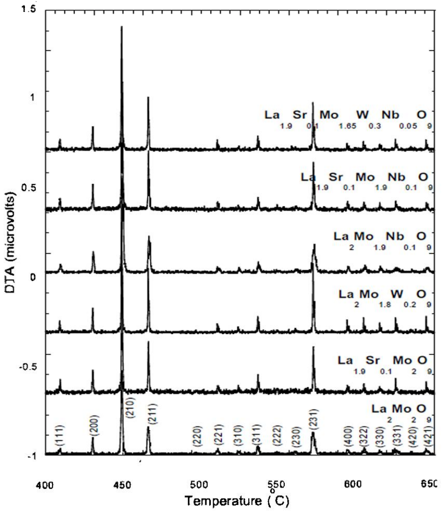


Figure 3 DTA traces of LAMOX after calcination at 950 and1000 ˚C for 9 h in air.

การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วย SEM ของชิ้นงานหลังผ่านการเผาผนึกที่ 1,100˚C เปรียบเทียบกับ 1,150˚C ดังรูปที่ 4-9

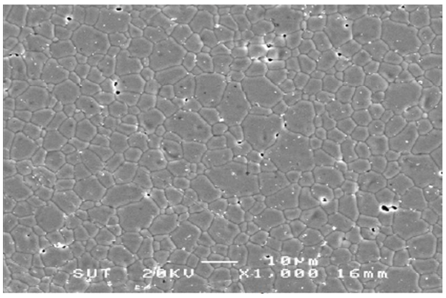


Figure 4 Microstructure of $La_2Mo_2O_9$ after sintering at 1,100℃ for 3 h in air.

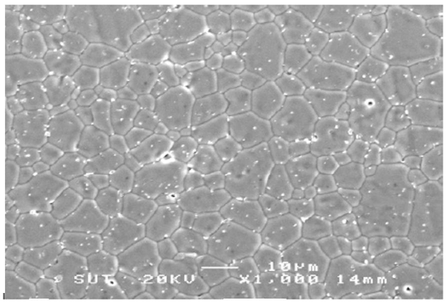


Figure 5 Microstructure of $La_2Mo_2O_9$ after sintering at 1,150℃ for 3 h in air.

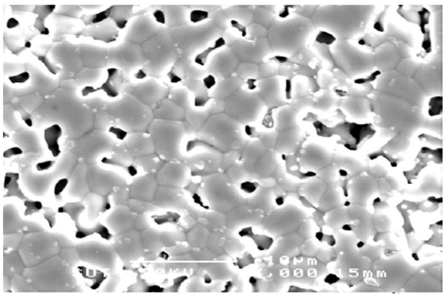


Figure 6 Microstructure of $La_2Mo_{1.7}W_{0.2}Nb_{0.1}O_9$ after sintering at 1,100℃ for 3 h in air.

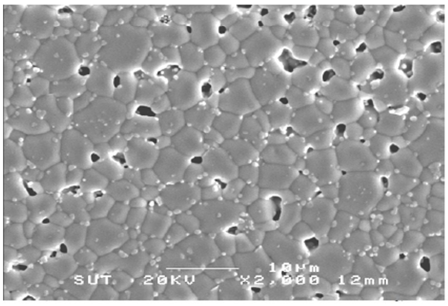


Figure 7 Microstructure of $La_2Mo_{1.7}W_{0.2}Nb_{0.1}O_9$ after sintering at 1,150℃ for 3 h in air.

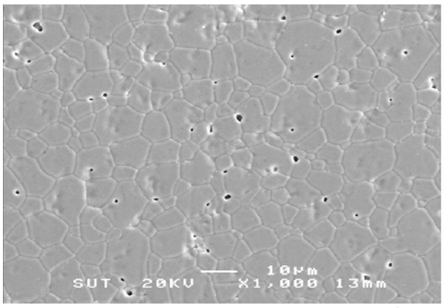


Figure 8 Microstructure of $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.65}W_{0.3}Nb_{0.05}O_9$ after sintering at 1,100℃ for 3 h in air.

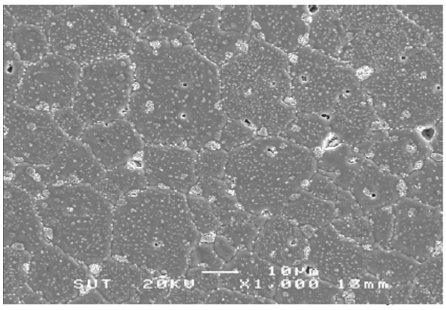


Figure 9 Microstructure of $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.65}W_{0.3}Nb_{0.05}O_9$ after sintering at 1,150℃ for 3 h in air.

Table 1 Average grain size from figure 4-9 (by using image analyzer program)

Composition	Average grain size (μm)	
	1100°C	1150°C
$La_2Mo_2O_9$	7.9	13.4
$La_2Mo_{1.7}W_{0.2}Nb_{0.1}O_9$	4.0	5.6
$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.65}W_{0.3}Nb_{0.05}O_9$	13.4	22.5

วิจารณ์และสรุปผล

การวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาและน้ำหนักที่หายไป

จากผลการนำผงหลังอบไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Simultaneous thermal analyzer (STA) ใน Figure 1 เพื่อตรวจสอบอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาและนำข้อมูลที่ได้มากำหนดอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ พบปฏิกิริยาที่อุณหภูมิประมาณ 363°C ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการสลายตัวของแลนทานัมไฮดรอกไซด์ ($La(OH)_3$) ไปเป็นแลนทานัมไฮดรอกไซด์ออกไซด์ (LaOOH) และที่อุณหภูมิประมาณ 535°C เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของ แลนทานัมไฮดรอกไซด์ออกไซด์ไปเป็นแลนทานัมออกไซด์ (La_2O_3)[9] และเฟสของ LAMOX เริ่มเกิดได้หลังจากอุณหภูมิประมาณ 750°C ซึ่งในการเผาแคลไซน์จึงได้ทำการเผาแช่ไว้ที่อุณหภูมิดังกล่าวเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสุดท้ายที่ 950°C เนื่องจากหลังอุณหภูมินี้ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักใน TGA และในส่วนผสมที่เติม Nb=0.1 ต้องทำการเผาแคลไซน์ที่ 1,000°C จึงจะได้เฟสเดี่ยวตามต้องการ และให้มีความเป็นผลึกที่ดี เนื่องจากส่วนผสมที่เติมไนโอเบียมมากขึ้นจะมีจุดหลอมตัวค่อนข้างสูงกว่าส่วนผสมอื่น

การวิเคราะห์เฟส

ผลการวิเคราะห์เฟส ใน Figure 2 พบว่า สาร $La_2Mo_2O_9$, $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$, $La_2Mo_{1.8}W_{0.2}O_9$ และ $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.65}W_{0.3}Nb_{0.05}O_9$ ได้เฟสเดี่ยวเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950°C เป็นเวลา 9 ชั่วโมง และสาร $La_2Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$, $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,000°C เป็นเวลา 9 ชั่วโมง หากใช้เวลาน้อยกว่านี้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นยังไม่สมบูรณ์ และทำให้พบเฟสอื่นปน

การวิเคราะห์การเปลี่ยนเฟส

ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนเฟส ใน Figure 3 พบว่า ส่วนผสม $La_2Mo_{1.8}W_{0.2}O_9$, $La_2Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$ และ $La_2Mo_{1.7}W_{0.2}Nb_{0.1}O_9$ ไม่พบ Peak ที่บ่งบอกถึงการเปลี่ยนเฟสจาก α ไปเป็น β แสดงให้เห็นว่าการเติมทังสเตน เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของโมลิบ-ดินัมปริมาณ 10 และ 15 mol% สามารถยับยั้งการเปลี่ยนเฟสได้ แต่ส่วนผสม $La_2Mo_2O_9$, $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_9$, $La_2Mo_{1.9}W_{0.1}O_9$ และ La_2-$Mo_{1.9}Nb_{0.1}O_9$ เกิด Peak ที่อุณหภูมิประมาณ 557, 560, 542 และ 564°C ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการเติมทังสเตนเพียง 5 mol%, สตรอนเชี่ยม 5 mol% และไนโอเบียม 2.5 mol% ไม่ช่วยในการยับยั้งการเปลี่ยนเฟสของสาร LAMOX ซึ่งเกิดจากสารเติมแต่งบางตัวอาจจะเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของผลึกอาจทำให้การเปลี่ยนเฟสเป็นไปได้ยากขึ้น แต่บางตัวก็ไม่มีผลกระทบต่อการเปลี่ยนเฟสเลย ซึ่งในบทความอื่นก็ยังไม่สามารถอธิบายในเชิงทฤษฎีได้ว่าการเติมสารเติมแต่งเข้าไปสามารถยับยั้งการเปลี่ยนเฟสได้อย่างไร แม้ว่าจะเป็นสาร LAMOX หรือสารชนิดอื่นก็ตาม ดังนั้นจึงตรวจสอบการเปลี่ยนเฟสได้จากการวิเคราะห์ผลด้วย Differential thermal analysis ของสารหลังจากเผาแคลไซน์แล้ว

การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค

เปรียบเทียบผลโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานหลังเผาผนึกระหว่างอุณหภูมิ 1,100°C และ 1,150°C พบว่าชิ้นงาน $La_2Mo_2O_9$ มีความหนาแน่นสูงกว่า $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.65}W_{0.3}Nb_{0.05}O_9$ และ $La_2Mo_{1.7}W_{0.2}Nb_{0.1}O_9$ ตามลำดับ โดยสังเกตุเห็นได้ว่าชิ้นงานที่เติมด้วยไนโอเบียมในปริมาณมากขึ้น ชิ้นงานจะมีความหนาแน่นน้อย มีรูพรุนมากกว่า แต่มี

ขนาดเกรนเล็ก ซึ่งจะต้องใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกที่สูงขึ้นเพื่อให้ได้ความหนาแน่นดีขึ้นเมื่อเทียบกับชิ้นงานอื่น และผลของการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาผนึกจาก 1,100°C เป็น 1,150°C จะทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติที่ได้ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิจัย รวมทั้งคณาจารย์และเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีที่ได้ให้ความสะดวกในเครื่องมือในการทำวิจัยครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

1. Steele BCH. Material science and engineering: the enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems. J Mater Sci 2001; 36:1053-1068.
2. Boivin JC, Mairesse G. Recent material developments in fast oxide ion conductors. Chem Mater 1998;10:2870-2888.
3. Marrere-Lopez D, Perez-Coll D, Ruiz-Morales JC, Canales-Vazquez J, Martin-Sedeno MC, Nunez P. Synthesis and transport properties in $La_{2-x}A_xMo_2O_{9-\delta}$ ($A=Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, K^+$) series. Electrochim Acta 2007;52:5219-5231.
4. Goutenoire F, Isnard O, Suard E, Bohnke O, Laligant Y, Retoux R et al. Structural and transport characteristics of the LAMOX family of fast oxide-ion conductors, based on lanthanum molybdenum oxide $La_2Mo_2O_9$. J Mater Chem 2000:119-124.
5. Goutenoire F, Isnard O, Retoux R, Lacorre P. Crystal structure of $La_2Mo_2O_9$, a new fast oxide-ion
conductor. Chem Mater 2000;12:2575-2580.
6. Jin TY, Madhava Rao MV, Cheng CL, Tsai DS, Hung MH. Structural stability and ion conductivity of the Dy and W substituted $La_2Mo_2O_9$. Solid State Ionics 2007;178:367-374.
7. Marrere-Lopez D, Canales-Vazquez J, Zhou W, Irvine J, Nunez P. Structural studies on W^{6+} and Nd^{3+} substituted $La_2Mo_2O_9$ materials. J Solid State Chem 2006;179:278-288.
8. Marrere-Lopez D, Canales-Vazquez J, Ruiz-Morales JC, Irvine JTS, Nunez P. Electrical conductivity and redox stability of $La_2Mo_{2-x}W_xO_9$ materials. Electrochim Acta 2005;50:4385-4395.
9. Neumann A, Walter D. The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide. Thermochimica Acta 2006;445:200-204.

ประวัติผู้เขียน

นายวิฑูรย์ เทพสุวรรณ์ เกิดเมื่อวันที่ 24 เมษายน พ.ศ. 2525 ที่จังหวัดเชียงราย เริ่มการศึกษาชั้นประถมศึกษาถึงมัธยมศึกษาที่โรงเรียนเชียงรายวิทยาคม จังหวัดเชียงราย และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปี พ.ศ. 2547 ภายหลังสำเร็จการศึกษาได้เข้าทำงานกับบริษัทไทย-เยอรมัน เซรามิก จำกัด (มหาชน) จังหวัดสระบุรี จากนั้นได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปีการศึกษา 2549 ซึ่งระหว่างการศึกษาได้ปฏิบัติงานในตำแหน่งผู้ช่วยสอนและผู้ช่วยวิจัยของสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก ในภาคการศึกษาที่ 3/2551-2/2552

ระหว่างการศึกษาระดับปริญญาโทได้มีผลงานทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์และนำเสนอในงานประชุมวิชาการจำนวน 4 เรื่อง โดยมีรายละเอียดปรากฏในภาคผนวก ค.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี