วุฒิไกร ใสเหลื่อม : การคำนวณแบบเฟิร์สปรินซิเปิลของโลหะออกไซด์บางชนิด: ภาวะพหุสัณฐานของ $LiAlO_2$ และ $LiGaO_2$ และคุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาของ $BaTiO_3$ เจือ Fe และ Ni (FIRST PRINCIPLES STUDY OF SELECTED METAL OXIDES : POLYMORPHS OF $LiAlO_2$ AND $LiGaO_2$ AND CATALYTIC PROPERTIES OF Fe AND Ni- DOPED $BaTiO_3$). อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. ชูกิจ ลิมปิจำนงค์, 184 หน้า.

วิทยานิพนธ์นี้ได้ศึกษาคุณสมบัติของออกไซด์สามชนิดโดยวิธีการคำนวณแบบแอบ อินิธิโอ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเฟสระหว่างโครงสร้างเฟสธรรมชาติและโครงสร้างเฟสภายใต้สภาวะความดันสูงของทั้ง $LiAlO_2$ และ $LiGaO_2$ ได้ถูกศึกษาและพฤติกรรมการเร่งปฏิกิริยาของการปรับปรุง $BaTiO_3$ ยังถูกวิเคราะห์ด้วยเช่นกัน การเปลี่ยนแปลงเฟสระหว่าง γ - $LiAlO_2$ และ δ - $LiAlO_2$ ถูกคำนวณใน 2 ระดับ คือ โดยใช้ Perdew – Burke – Ernzerhof (PRB) generalized – gradient approximation (GGA) ฟังก์ชันนอล และ Heyd Scuseria Ernzerhof (HSE) ฟังก์ชันนอล ผลการคำนวณได้ทำนายความดันสมดุลในการเปลี่ยนโครงสร้างซึ่งสอดคล้องเป็นอย่างดีกับผลการทดลอง แถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะพลังงานของ γ - $LiAlO_2$ และ δ - $LiAlO_2$ ที่ความดันปรกติยังถูกนำเสนอด้วย การเปลี่ยนแปลงเฟสของโครงสร้างในธรรมชาติของ β - $LiGaO_2$ ($Pna2_1$) ที่ภายใต้สภาวะความดันแบบต่าง ๆ ได้ถูกทำการศึกษา พบว่าหลายโครงสร้างของ $LiGaO_2$ เสถียรภายใต้ความเค้นเฉพาะแบบต่าง ๆ โดยบางโครงสร้างยังไม่มีการรายงานมาก่อนในอดีต (oP16, I41/amd และ $P4_12_12$) การศึกษาพบว่าโครงสร้างแบบรอคซอลต์ของ $LiGaO_2$ จะเสถียรภายใต้สภาวะความดันที่สูงมากพอ แต่ทว่าความเค้นแบบแกนเดียวก็สามารถทำให้โครงสร้างแบบเตตราโกนอลและออร์โธรอมบิกเสถียรได้เช่นเดียวกัน โดยขึ้นกับทิศทางของความเค้นที่ให้เข้าไป กระบวนการการเปลี่ยนโครงสร้างสามารถแสดงได้จากการคำนวณค่าเอนทัลปีพื้นผิวในฟังก์ชันของตัวแปรโครงสร้างผลึกและกำแพงพลังงานในการก้าวข้ามระหว่างตำแหน่งจุดต่ำสุดแต่ละบริเวณ ความเค้นและทิศทางการกดที่นำไปสู่เฟสใหม่ของ $LiGaO_2$ ได้ถูกนำเสนอและอภิปรายด้วย ในส่วนสุดท้ายของวิทยานิพนธ์พฤติกรรมการเร่งปฏิกิริยาของ $BaTiO_3$ สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ออกซิเจนได้ถูกศึกษา พบว่าการเจือ Fe และ Ni สามารถทำให้สภาพการนำไฟฟ้าดีขึ้นและมีการลดค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินสำหรับปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ออกซิเจนบน $BaTiO_3$ โดยขึ้นกับการคำนวณแผนภาพพัวเบและค่าความเป็นกรดเบสและศักย์ไฟฟ้าที่ขึ้นกับแผนภาพพื้นผิว ซึ่งสนับสนุนว่า $BaTiO_3$ มีความเสถียรอย่างมากภายใต้สภาวะซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยา แต่ไม่ไวต่อสารมัธยันตร์ในปฏิกิริยา และการดูดกลืนก๊าซไฮโดรเจน โดยข้อพิสูจน์นี้แสดงให้เห็นว่าการ

เปลี่ยนแปลงองค์ประกอบสารที่มีอยู่อย่างเล็กน้อยสามารถปรับปรุงพฤติกรรมการเร่งปฏิกิริยาของสารให้ดีขึ้นเป็นอย่างดี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาฟิสิกส์ ลายมือชื่อนักศึกษา _____

ปีการศึกษา 2559 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

WUTTHIGRAI SAILUAM : FIRST PRINCIPLES STUDY OF SELECTED METAL OXIDES: POLYMORPHS OF $LiAlO_2$ AND $LiGaO_2$ AND CATALYTIC PROPERTIES OF Fe AND Ni- DOPED $BaTiO_3$. THESIS ADVISOR : PROF. SUKIT LIMPIJUMNONG, Ph.D. 184 PP.

PHASE TRANSFORMATION/ENTHALPY/CATALIZE ACTIVITY/*AB INITIO*

In this thesis, properties of three oxides have been investigated using *ab initio* calculations. The homogeneous structural phase transition between the natural and high-pressure forms of $LiAlO_2$ and $LiGaO_2$ have been determined, and the catalytic activity of modified $BaTiO_3$ was analyzed.The phase transition between γ - $LiAlO_2$ and δ - $LiAlO_2$ was calculated on two levels of theory, using the Perdew - Burke-Ernzerhof (PBE) generalized-gradient approximation (GGA) functional and the Heyd – Scuseria - Ernzerhof (HSE) hybrid functional. Our calculations predict equilibrium phase pressures in reasonable agreement with experiment. Band structures and partial density of states of both γ - $LiAlO_2$ and δ - $LiAlO_2$ at ambient pressure are reported. Phase transformations of the natural β - $LiGaO_2$ ($Pna2_1$) structure under different pressure conditions were also studied. We found that various $LiGaO_2$ structures can be stabilized under specific stress conditions, some of which had not been previously reported (oP16, I41/amd, and $P4_12_12$). It is found that the rocksalt - like structures of $LiGaO_2$ can be stabilized under sufficiently high hydrostatic pressure, whereas uniaxial stress stabilizes either the tetragonal or the orthorhombic structure depending on the applied direction. The mechanisms of the phase transitions have been characterized by calculating the enthalpy surfaces in the crystal parameter space and

the barriers between each local minimum. Stresses and directions that lead to new phases of $LiGaO_2$ are presented and discussed. In the final part of this thesis, the catalytic activity of $BaTiO_3$ for the oxygen evolution reaction (OER) has been investigated. Fe and Ni doping is found to improve the electrical conductivity and reduce the overpotential required for water oxidation over $BaTiO_3$. Based on computed Pourbaix diagrams and pH/potential - dependent surface phase diagrams, it is further shown that $BaTiO_3$ is very stable under reactive conditions but insensitive with respect to poisoning by reaction intermediates and hydrogen adsorption. This proof of concept demonstrates that even minor compositional modifications of existing materials may greatly improve their catalytic activity.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

School of Physics

Academic Year 2016

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____