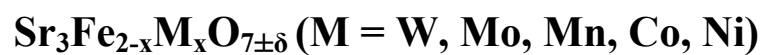


การสังเคราะห์และสมบัติทางกายภาพของ  
 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  (M = W, Mo, Mn, Co, Ni)

นายผลิน สิทธิผล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี  
ปีการศึกษา 2553

# **SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF**



**Palin Sittipon**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the**

**Degree of Master of Engineering in Ceramic Engineering**

**Suranaree University of Technology**

**Academic Year 2010**

การสังเคราะห์และสมบัติทางกายภาพของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  (M = W, Mo, Mn, Co, Ni)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นักวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

\_\_\_\_\_

(ผศ. ดร. สุขเกษม กิ่งวานตระกูล)

ประธานกรรมการ

\_\_\_\_\_

(รศ. ดร. สุทิน คูหาเรืองรอง)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

\_\_\_\_\_

(ผศ. ดร. สุธรรม ศรีหล่มสัก)

กรรมการ

\_\_\_\_\_

(อ. ดร. วีระยุทธ ลอประยูร)

กรรมการ

\_\_\_\_\_

(ศ. ดร. ชูกิจ ลิ้มปีจ่างค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ

\_\_\_\_\_

(รศ. น.อ. ดร. วรพจน์ จำพิศ)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ผลิน สิทธิผล : การสังเคราะห์และสมบัติทางกายภาพของ  $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$  (M = W, Mo, Mn, Co, Ni) (SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF  $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$  (M = W, Mo, Mn, Co, Ni)) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.สุทิน ภูหาเรื่องรอง, 125 หน้า.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสารประกอบ  $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$  (M = W, Mo, Mn, Co, Ni) ซึ่งมีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper (RP) เพื่อนำมาใช้เป็นวัสดุแอโนดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง โดยการทดลองศึกษาวิธีการสังเคราะห์ที่เหมาะสม ด้วยวิธีต่างกันสามวิธี คือ วิธี Solid state reaction วิธีตกตะกอนร่วม และวิธี Citrate gel รวมถึงศึกษาผลการได้ปด้วย W Mo Mn Co และ Ni ลงในสารประกอบหลัก  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  ตรงตำแหน่ง Fe ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาค และค่าการนำไฟฟ้า รวมทั้งศึกษาความสัมพันธ์ของเลขออกซิเดชันของเหล็กไอออนกับค่าการนำไฟฟ้าในวัสดุ  $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$  (M = W, Mo, Mn, Co, Ni) ด้วยเทคนิค XANES และวัดค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุที่มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีที่สุด

จากผลการทดลองพบว่าวิธีที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบ  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  คือวิธี Citrate gel ซึ่งใช้อุณหภูมิเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้เฟสเดียว คือ  $1200^\circ\text{C}$  เผาแห้งเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าโครงสร้างจุลภาคมีลักษณะเป็นรูพรุนมีขนาดเกรนเฉลี่ย  $3-6\ \mu\text{m}$  ซึ่งการได้ปด้วย Mo Mn และ W ทำให้ขนาดเกรนมีแนวโน้มเล็กลง แต่การได้ปด้วย Co และ Ni ทำให้เกรนใหญ่ขึ้น ค่าการนำไฟฟ้าของ  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  ลดลงเมื่อได้ปด้วย W Mo และ Mn อย่างไรก็ตามการได้ปด้วย Co และ Ni ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น โดยค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  ของ  $Sr_3Fe_{1.8}Co_{0.2}O_{7\pm\delta}$  และ  $Sr_3Fe_{1.8}Ni_{0.2}O_{7\pm\delta}$  มีค่าเท่ากับ 31 และ 36 S/cm ซึ่งสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  ที่มีค่าเท่ากับ 14 S/cm สำหรับการศึกษาเลขออกซิเดชันของเหล็กไอออนด้วยเทคนิค XANES พบว่าเหล็กไอออนใน  $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$  (M = W, Mo, Mn, Co, Ni) มีเลขออกซิเดชันผสมกันทั้งประจุ +2 และ +3 โดยค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเกิดขึ้นกับวัสดุที่มีสัดส่วนของประจุ +2 และ +3 ใกล้เคียงกัน สำหรับวัสดุที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าวัสดุอื่น ๆ คือ  $Sr_3Fe_{1.8}Co_{0.2}O_{7\pm\delta}$  และ  $Sr_3Fe_{1.8}Ni_{0.2}O_{7\pm\delta}$  ซึ่งมีสัดส่วนของ +2 และ +3 เท่ากับ 0.45 : 0.55 และ 0.44 : 0.56 ตามลำดับ โดยค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนในช่วงอุณหภูมิ  $350-800^\circ\text{C}$  ของ  $Sr_3Fe_{1.8}Co_{0.2}O_{7\pm\delta}$  และ  $Sr_3Fe_{1.8}Ni_{0.2}O_{7\pm\delta}$  มีค่าเท่ากับ  $14.61 \times 10^{-6}\ \text{C}^{-1}$  และ  $14.22 \times 10^{-6}\ \text{C}^{-1}$  ตามลำดับ

สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก

ปีการศึกษา 2553

ลายมือชื่อนักศึกษา \_\_\_\_\_

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา \_\_\_\_\_

PALIN SITTIPON : SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF  
 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  (M = W, Mo, Mn, Co, Ni) THESIS ADVISOR : ASSOC.  
PROF. SUTIN KUHARUANGRONG, Ph.D., 125 PP.

SOLID OXIDE FUEL CELL/ANODE/RUDDLESDEN-POPPER/CITRATE GEL/  
XANES

The objective of this thesis is to investigate the properties of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  (M = W, Mo, Mn, Co, Ni) as a potential anode material for intermediate temperature solid oxide fuel cell. The experiments were concentrated on a suitable synthesis method from three different methods, solid state reaction, coprecipitation and citrate gel. W, Mo, Mn, Co, and Ni used as dopants on Fe-site were studied on the microstructures and electrical conductivity of these compositions. In addition the oxidation state of Fe ion using XANES technique was investigated to correlate to the electrical conductivity.

The results show that the suitable method to synthesize  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  is citrate gel method and the calcination temperature to obtain a single phase is 1200°C with a soaking time for 2 hrs. The SEM microstructure of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  shows porous material with the average grain size of 3-6  $\mu\text{m}$ . With W Mo and Mn dopants, the grain size tends to decrease, however Co and Ni dopants enlarge the grain. The electrical conductivity of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  decreases with the dopants of W Mo and Mn. However, the electrical conductivities of Co and Ni dopants increase and their values at 600°C for  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  are 31 and 36 S/cm, as compared to 14 S/cm for  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ . The oxidation state of Fe-ion from XANES technique shows

mixed valencies of +2 and +3 in  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  (M = W, Mo, Mn, Co, Ni). The high electrical conductivity of this system is expected to occur with an equivalent fraction of +2 and +3.  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  with a fraction of +2 and +3 for 0.45 : 0.55 and 0.44 : 0.56, respectively, give higher conductivity than other compositions in this work. Thermal expansion coefficient values in a temperature range of 350-800°C for  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  and  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  are  $14.61 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  and  $14.22 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , respectively.

School of Ceramic Engineering

Academic Year 2010

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

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

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้ สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี เนื่องจากผู้วิจัยได้รับกำลังใจและความช่วยเหลือจากผู้มีพระคุณทุกท่าน ดังต่อไปนี้

คุณสุเชษฐ์ สิทธิผล และคุณเพ็ญศรี มุตตารักษ์ บิดา มารดาผู้ให้การดูแล สนับสนุน และให้โอกาสทางการศึกษา

คุณนันทิศา อนันตชัย ค.ญ. นันทกานต์ สิทธิผล และค.ช.ปองคุณ สิทธิผล ภรรยา และ บุตร ผู้เป็นกำลังใจ และสนับสนุนผู้วิจัยมาโดยตลอด

รศ. ดร.สุทิน คุณาเรืองรอง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ให้คำปรึกษา และคำแนะนำในสิ่งที่จำเป็นแก่ผู้วิจัย

รศ. ดร.จรัสศรี ลอประยูร และ อ. ดร.วีระยุทธ ลอประยูร รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ความเมตตาและคำแนะนำกับผู้วิจัยมาโดยตลอด

บริษัท เอเชียน อินซูเลเตอร์ จำกัด (มหาชน) คุณศิริชัย กรินทรากุล ผู้สนับสนุนทุนและโอกาสในการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา

เพื่อนร่วมเรียนระดับบัณฑิตศึกษาทุกท่าน ที่ให้คำปรึกษา และความช่วยเหลือในด้านต่าง ๆ มาโดยตลอด

คุณพันทิพา นำสว่างรุ่งเรือง ที่ให้ความช่วยเหลือและประสานงานด้านเอกสารตลอดระยะเวลาศึกษา รวมทั้งเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้คำแนะนำ และช่วยอำนวยความสะดวกทางด้านเครื่องมือวิจัย

ครูอาจารย์ในอดีตทุกท่าน

ประโยชน์อันใดที่เกิดจากการทำงานวิจัยในครั้งนี้ ย่อมเป็นผลจากความกรุณาของทุกท่าน ที่ได้กล่าวมาข้างต้น รวมทั้งผู้ช่วยเหลือ และให้กำลังใจที่มีได้เอ่ยนาม จนผู้วิจัยสามารถดำเนินการวิจัยจนสำเร็จลุล่วงได้ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอขอบพระคุณอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ผลิน สิทธิผล

## สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ง
สารบัญ.....	จ
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ช
<b>บทที่</b>	
<b>1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
<b>2 ทัศนั้วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>4</b>
2.1 บทนำ.....	4
2.2 เซลล์เชื้อเพลิง.....	5
2.2.1 ข้อดีและข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิง เมื่อเปรียบเทียบกับแหล่งพลังงานอื่น.....	5
2.2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง.....	6
2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง.....	7
2.2.3.1 ข้อดีและข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ ของแข็งเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ.....	7
2.2.3.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง.....	8
2.2.3.3 ส่วนประกอบและสมบัติที่ต้องการ ของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง.....	10
2.3 การพัฒนาวัสดุแอโนดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง.....	13



## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.3.1	วัสดุแอโนดจำพวกโลหะบริสุทธิ์.....	13
2.3.2	วัสดุแอโนด Ni/YSZ.....	13
2.3.3	วัสดุแอโนดจำพวกออกไซด์ตัวนำเฟสเดี่ยว.....	14
2.3.3.1	Doped-CeO <sub>2</sub> .....	14
2.3.3.2	Titanate-based oxide.....	15
2.3.3.3	Lanthanum chromites.....	15
2.4	วัสดุเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper (RP).....	17
2.4.1	ลักษณะโครงสร้าง Ruddlesden-Popper (RP).....	17
2.4.2	ตัวอย่างงานวิจัยวัสดุเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper (RP).....	18
2.5	การศึกษาเลขออกซิเดชันของเหล็กโดยเทคนิค XANES.....	21
2.5.1	หลักการพื้นฐานของเทคนิค XANES.....	21
2.5.2	ตัวอย่างงานวิจัยการหาเลขออกซิเดชันของ Fe โดยเทคนิค XANES.....	26
2.5.3	ส่วนประกอบสำคัญและการเตรียมตัวอย่าง สำหรับเทคนิค XANES.....	30
2.5.3.1	รังสีเอ็กซ์.....	30
2.5.3.2	ผลึกคัดเลือกพลังงาน.....	30
2.5.3.3	Ionization chamber.....	31
2.5.3.4	การเตรียมตัวอย่างสำหรับวัด XANES.....	32
3	วิธีดำเนินการวิจัย.....	33
3.1	อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	33
3.2	วิธีการทดลอง.....	37
3.2.1	การเตรียมผงตัวอย่าง.....	37
3.2.1.1	การเตรียมผงตัวอย่างด้วยวิธี Solid state reaction.....	37
3.2.1.2	การเตรียมผงตัวอย่างด้วยวิธีตกตะกอนร่วม.....	39

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.1.3 การเตรียมผงตัวอย่างด้วยวิธี Citrate gel.....	40
3.2.2 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของผงตัวอย่าง.....	41
3.2.2.1 การหาขนาดและรูปร่างของอนุภาค.....	41
3.2.2.2 การตรวจสอบอนุหุมิที่เหมาะสม ในการแคลไซน์ผงตัวอย่าง.....	41
3.2.2.3 การตรวจสอบวัฏภาคของผงอนุภาค.....	42
3.2.3 การขึ้นรูป.....	43
3.2.3.1 การขึ้นรูปโดยการอัดแห้ง (Dry press).....	43
3.2.3.2 การขึ้นรูปแบบแรงดันเท่ากันทุกทิศทาง (Cold Isostatic Press, CIP).....	43
3.2.4 การเผาผนึก (Sintering).....	43
3.2.5 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน.....	43
3.2.6 การวัดค่าการนำไฟฟ้า.....	44
3.2.7 การตรวจสอบเลขออกซิเดชันของ Fe.....	45
3.2.8 การตรวจสอบค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อน.....	45
<b>4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผล.....</b>	<b>46</b>
4.1 การศึกษาเปรียบเทียบวิธีที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ .....	46
4.1.1 กรณีที่สังเคราะห์ $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ ด้วยวิธี Solid state reaction.....	46
4.1.1.1 การวิเคราะห์ขนาดอนุภาค.....	46
4.1.1.2 การวิเคราะห์เชิงความร้อน.....	47
4.1.2.3 วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์.....	48
4.1.2 กรณีที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม.....	50
4.1.2.1 ลักษณะของการตกตะกอน.....	50
4.1.2.2 รูปร่างและขนาดของอนุภาค.....	52
4.1.2.3 การวิเคราะห์เชิงความร้อน.....	54
4.1.2.4 วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์.....	54

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.1.3	กรณีที่ตั้งเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel.....	55
4.1.3.1	การเปลี่ยนแปลงสภาพของสารเมื่อได้รับความร้อน.....	55
4.1.3.2	การวิเคราะห์เชิงความร้อน.....	56
4.1.3.3	วิฤภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์.....	57
4.2	การศึกษาผลของตัวได้ป้ต่อการเกิดเฟสในสารพื้นฐาน $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ .....	58
4.2.1	กรณีได้ป้ Mn ในตำแหน่ง Fe.....	59
4.2.1.1	การวิเคราะห์เชิงความร้อน.....	59
4.2.1.2	วิฤภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์.....	59
4.2.2	กรณีได้ป้ Mo ในตำแหน่ง Fe.....	60
4.2.2.1	การวิเคราะห์เชิงความร้อน.....	60
4.2.2.2	วิฤภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์.....	61
4.2.3	กรณีได้ป้ W ในตำแหน่ง Fe.....	63
4.2.3.1	การวิเคราะห์เชิงความร้อน.....	63
4.2.3.2	วิฤภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์.....	64
4.2.4	กรณีได้ป้ Co ในตำแหน่ง Fe.....	66
4.2.4.1	การวิเคราะห์เชิงความร้อน.....	66
4.2.4.2	วิฤภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์.....	67
4.2.5	กรณีได้ป้ Ni ในตำแหน่ง Fe.....	68
4.2.5.1	การวิเคราะห์เชิงความร้อน.....	68
4.2.5.2	วิฤภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์.....	69
4.3	โครงสร้างจุลภาคของวัสดุหลังเผาพนัก.....	71
4.3.1	โครงสร้างจุลภาคหลังเผาพนักของ $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ .....	72
4.3.2	โครงสร้างจุลภาคหลังเผาพนักของ $Sr_3Fe_{2-x}Mn_xO_{7\pm\delta}$ (x = 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0).....	72
4.3.3	โครงสร้างจุลภาคหลังเผาพนักของ $Sr_3Fe_{2-x}Ni_xO_{7\pm\delta}$ (x = 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0).....	74

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.3.4	โครงสร้างจุลภาคหลังเผาผนึกของ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $x = 0.2 \ 0.4 \ 0.6 \ 0.8 \ 1.0$ ).....	76
4.3.5	โครงสร้างจุลภาคหลังเผาผนึกของ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $M = \text{Mo} \ \text{Mn} \ \text{W} \ \text{Co} \ \text{Ni}$ ).....	78
4.4	การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ.....	80
4.4.1	ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $M = \text{W} \ \text{Mo}$ ).....	81
4.4.2	ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $x = 0-1$ ).....	82
4.4.3	ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $x = 0-1$ ).....	82
4.4.2	ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $x = 0-1$ ).....	84
4.5	การศึกษาค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุ ที่มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีที่สุด.....	86
4.6	การศึกษาเลขออกซิเดชันของ Fe ด้วยเทคนิค XANES.....	87
5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	94
5.1	สรุปผลการวิจัย.....	94
5.1.1	วิธีการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $M = \text{W}, \text{Mo}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ).....	94
5.1.2	โครงสร้างจุลภาคของวัสดุ.....	94
5.1.3	ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $M = \text{W}, \text{Mo}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ).....	95
5.1.4	สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุ.....	95
5.1.5	เลขออกซิเดชันของเหล็กไอออน.....	95
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	96
	รายการอ้างอิง.....	97

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

ภาคผนวก.....	100
ภาคผนวก ก. JCPDS.....	100
No. 45-0398.....	101
No. 39-0954.....	102
No. 52-1252.....	103
No. 74-1100.....	104
ภาคผนวก ข. ผลงานทางวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างศึกษา.....	105
ประวัติผู้เขียน.....	125

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	ข้อมูลของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด.....7
2.2	ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุเซรามิกที่น่าสนใจนำมาใช้ ทำขั้วแอโนดของ SOFC.....16
2.3	ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ RP เฟสบาง Composition.....21
2.4	ตัวอย่างผลึก และระนาบของผลึกที่ใช้ในการคัดเลือกพลังงาน จากแสงซินโครตรอน.....31
3.1	อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....33
3.2	สารเคมีที่ใช้ในการทดลองด้วยวิธี Solid state reaction.....34
3.3	สารเคมีที่ใช้ในการทดลองด้วยวิธีตกตะกอนร่วม.....34
3.4	สารเคมีที่ใช้ในการทดลองด้วยวิธี Citrate gel.....35
3.5	สัดส่วนปริมาณการได้ปที่ใช้ในการทดลอง.....36
4.1	ลักษณะ และค่า pH ของสารละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์ $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม.....51
4.2	ลักษณะ และค่า pH ของสารละลายที่อุณหภูมิห้องและที่ $70^\circ C$ ลักษณะของตะกอนที่สังเกตได้เมื่อใช้สารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 1.5 โมลาร์ เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน เพื่อเตรียม $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ -CPT.....52
4.3	ลักษณะและการเปลี่ยนแปลงของสารละลายตั้งต้น ที่ใช้สังเคราะห์ $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ -CG.....56
4.4	ความหนาแน่นของชิ้นงาน และค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึก ที่อุณหภูมิ $1220^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....80
4.5	สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (TEC) ของชิ้นงานหลังเผาผนึก ที่อุณหภูมิ $1220^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....86
4.6	ค่าพลังงานที่ Fe pre-edge และ Weighing ( $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ ) ของ $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$ (M = Mn Co Ni) (x = 0-1).....93

## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	ส่วนประกอบและหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง.....	8
2.2	ส่วนประกอบและสมบัติที่ต้องการของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง.....	11
2.3	ลักษณะโครงสร้าง Ruddlesden-Popper.....	18
2.4	การย้ายระดับพลังงานของอิเล็กตรอนสารตัวอย่างเมื่อดูดกลืนรังสีเอ็กซ์.....	22
2.5	ลักษณะการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง.....	23
2.6	ตำแหน่งลักษณะการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง.....	24
2.7	ตำแหน่งลักษณะการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง.....	25
2.8	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ และ Derivative ของแก้ว.....	26
2.9	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์และตำแหน่งการย้ายระดับพลังงานของ Fe.....	27
2.10	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์และตำแหน่ง pre-edge ของ Fe ในแก้ว.....	28
2.11	ความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่ง pre-edge ของ Fe ในแก้วกับ สัดส่วน $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0 - 1$ .....	28
2.12	ความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่ง K-edge กับพื้นที่ใต้กราฟ Derivative.....	29
2.13	การใช้ผลึกคัดเลือกพลังงานจากแสงซินโครตรอน.....	30
2.14	หลักการทำงานของ Ionization chamber.....	32
3.1	ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$ ด้วยวิธี Solid state reaction.....	37
3.2	ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม.....	38
3.3	ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$ ด้วยวิธี Citrate gel.....	40
3.4	ขั้นตอนการขึ้นรูป เผาผนึกและวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ.....	42
3.5	การต่อวงจรเพื่อวัดค่าการนำไฟฟ้าแบบ DC 4-point measurement.....	45
4.1	ผล PSD ของสารตั้งต้นหลังบดผสมที่ใช้สังเคราะห์ $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ -SS.....	47
4.2	ผล DTA/TG ของสารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์ $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ -SS หลังอบ.....	47
4.3	ผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ -SS หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	49

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.4	แสดงผล XRD ของ $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ -SS หลังเผาเคลือบไซนซ์ซ้ำ ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลารวม 17 ชั่วโมง.....	50
4.5	ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาค ของตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายผสมระหว่างสตรอนเทียมไนเตรด และไอรอนไนเตรดลงในสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนตที่อุณหภูมิ 70°C.....	53
4.6	ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 120000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาค ของตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายผสมระหว่างสตรอนเทียมไนเตรด และไอรอนไนเตรดลงในสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนตที่อุณหภูมิ 70°C.....	53
4.7	ผล DTA/TG ของตะกอนที่ได้จากการสังเคราะห์ $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ -CPT หลังอบ.....	54
4.8	ผล XRD ของของตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายผสมระหว่าง สตรอนเทียมไนเตรด และไอรอนไนเตรดลงในสารละลายแอมโมเนียม คาร์บอเนตหลังเผาเคลือบไซนซ์ที่อุณหภูมิ 1100-1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	55
4.9	ผล DTA/TG ของซีเถ้าหลังเกิดการเผาไหม้ของสารตั้งต้น ที่ใช้ในสังเคราะห์ $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ -CG.....	57
4.10	ผล XRD ของซีเถ้าสารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์ $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาเคลือบไซนซ์ที่อุณหภูมิ 1100-1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	58
4.11	ผล DTA/TG ของเถ้าหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้น ที่ใช้ในการสังเคราะห์ $Sr_3FeMnO_{7\pm\delta}$ -CG.....	59
4.12	ผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $Sr_3Fe_{2-x}Mn_xO_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาเคลือบไซนซ์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 5-15 ชั่วโมง.....	60
4.13	ผล DTA/TG ของเถ้าหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้น ที่ใช้ในการสังเคราะห์ $Sr_3FeMoO_{7\pm\delta}$ -CG.....	61
4.14	ผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $Sr_3Fe_{2-x}Mo_xO_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาเคลือบไซนซ์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 10-15 ชั่วโมง.....	62
4.15	ผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $Sr_3FeMoO_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาเคลือบไซนซ์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง.....	63



สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.16 ผล DTA/TG ของเส้นหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้น ที่ใช้ในการสังเคราะห์ $Sr_3FeWO_{7\pm\delta}$ -CG.....	64
4.17 ผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $Sr_3Fe_{2-x}W_xO_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 10-15 ชั่วโมง.....	65
4.18 ผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $Sr_3Fe_{1.4}W_{0.6}O_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง.....	66
4.19 ผล DTA/TG ของเส้นหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้น ที่ใช้ในการสังเคราะห์ $Sr_3FeCoO_{7\pm\delta}$ -CG.....	67
4.20 ผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	68
4.21 ผล DTA/TG ของเส้นหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้น ที่ใช้ในการสังเคราะห์ $Sr_3FeNiO_{7\pm\delta}$ -CG.....	69
4.22 ผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $Sr_3Fe_{2-x}Ni_xO_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	70
4.23 โครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1220°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	72
4.24 โครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน $Sr_3Fe_{2-x}Mn_xO_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาผนึก ที่อุณหภูมิ 1220°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	73
4.25 โครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน $Sr_3Fe_{2-x}Ni_xO_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาผนึก ที่อุณหภูมิ 1220°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	75
4.26 โครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาผนึก ที่อุณหภูมิ 1220°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	77
4.27 แสดงโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของชิ้นงาน $Sr_3Fe_{1.8}M_{0.2}O_{7\pm\delta}$ -CG (M = Fe Mo Mn W Co Ni) หลังเผาผนึก ที่อุณหภูมิ 1220°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	79
4.28 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ $Sr_3Fe_{1.8}M_{0.2}O_{7\pm\delta}$ (M = W, Mo).....	81
4.29 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ $Sr_3Fe_{2-x}Mn_xO_{7\pm\delta}$ (x = 0-1).....	82

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.30	ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $x = 0-1$ ).....83
4.31	ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $x = 0.4-1$ ).....84
4.32	ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $x = 0-1$ ).....85
4.33	ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $x = 0.4-1$ ).....85
4.34	สเปกตรัม XANES ที่ Fe K-edge ของสารมาตรฐาน FeS และ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ และสารสังเคราะห์ $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ .....88
4.35	อนุพันธ์ลำดับที่ 1 ของสเปกตรัม XANES ที่ Fe K-edge ของสารสังเคราะห์ $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ .....88
4.36	สเปกตรัม XANES ที่ Fe K-edge ของสารมาตรฐาน FeS และ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ และสารสังเคราะห์ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $x = 0-1$ ).....89
4.37	สเปกตรัม XANES ที่ Fe K-edge ของสารมาตรฐาน FeS และ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ และสารสังเคราะห์ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $x = 0-1$ ).....90
4.38	สเปกตรัม XANES ที่ Fe K-edge ของสารมาตรฐาน FeS และ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ และสารสังเคราะห์ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $x = 0-1$ ).....91

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญของปัญหา

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell : SOFC) เป็นแหล่งพลังงานสะอาด และเป็นแหล่งพลังงานทดแทนอีกทางเลือกหนึ่ง ซึ่งมีข้อได้เปรียบแหล่งพลังงานประเภทอื่น คือ สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้โดยตรงจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าทำให้มีประสิทธิภาพสูงเมื่อเปรียบเทียบกับการผลิตไฟฟ้าโดยใช้เครื่องจักรความร้อน SOFC ประกอบไปด้วย แอโนด (Anode) แคโทด (Cathode) และ อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่เป็นของแข็ง เมื่อผ่านเชื้อเพลิง เช่น ก๊าซไฮโดรเจน ไปยังขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นและปล่อยอิเล็กตรอนไปยังวงจรภายนอก ส่วนสารออกซิเดนต์ (Oxidant) จะผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วแคโทดและรับเอาอิเล็กตรอนที่ผ่านมาจากวงจรภายนอกแล้วเกิดปฏิกิริยารีดักชันขึ้นที่ขั้วแคโทดเมื่อเปรียบเทียบกับ SOFC กับเซลล์เชื้อเพลิงประเภทโพลีเมอร์แล้ว SOFC สามารถใช้กับเชื้อเพลิงได้หลากหลายประเภท เช่น ก๊าซไฮโดรเจน ( $H_2$ ) ก๊าซธรรมชาติ ( $CH_4$ ) หรือเมทานอล ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงประเภทโพลีเมอร์สามารถใช้เชื้อเพลิงได้เพียงก๊าซไฮโดรเจนเท่านั้น จากข้อได้เปรียบดังกล่าวนี้ทำให้มีผู้สนใจศึกษา SOFC และมีผลงานวิจัยออกมาเป็นจำนวนมาก แม้ว่า SOFC จะมีข้อได้เปรียบหลายประการ แต่การใช้งานเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องใช้ที่อุณหภูมิสูง ( $\geq 850^\circ C$ ) จึงจะทำให้ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเกิดขึ้นได้ การใช้งานที่อุณหภูมิสูงนี้ทำให้เกิดปัญหาต่าง ๆ ตามมา เช่น ความเสียหายของเซลล์เนื่องจากการขยายตัวที่แตกต่างกันของส่วนประกอบต่าง ๆ ภายในเซลล์เมื่อได้รับความร้อน การสึกกร่อนและการเสื่อมประสิทธิภาพเนื่องจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างส่วนประกอบของเซลล์ และอุปกรณ์ที่ใช้งานร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องสามารถทนความร้อนสูงได้ซึ่งอุปกรณ์ดังกล่าวมีราคาแพง ดังนั้นเพื่อป้องกันการเกิดปัญหาดังกล่าว การพัฒนา SOFC จึงมุ่งเน้นที่จะลดอุณหภูมิการใช้งานลงมา ( $500 - 650^\circ C$ ) โดยประสิทธิภาพของเซลล์ไม่ด้อยไปจากเดิม สำหรับส่วนประกอบที่สำคัญอย่างหนึ่งของ SOFC คือ แอโนด (Anode) ซึ่งเป็นส่วนที่ก๊าซเชื้อเพลิงเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้น และปล่อยอิเล็กตรอนผ่านวงจรภายนอกเซลล์ไปยังแคโทด (Cathode) ดังนั้นวัสดุที่นำมาใช้ทำขั้วแอโนดต้องมีสมบัติ ทนสภาพรีดิวส์ได้ดี มีความเสถียรทั้งทางเคมี และรูปร่างทั้งขณะใช้งานและในขณะเผาหลังการขึ้นรูปเซลล์ การหด การขยายตัวเมื่อได้รับความร้อนต้องเหมาะสมกับส่วนประกอบอื่น ๆ ภายในเซลล์ ต้องมีการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอนิกส์ ต้องมีความพรุนตัวที่เหมาะสมเพื่อยอมให้ก๊าซเชื้อเพลิงเข้าไปถึง

บริเวณรอยต่อของแอโนดและอิเล็กโทรไลต์เพื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้น และต้องเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไวเพียงพอ เดิมทีวัสดุที่นิยมใช้ทำวัสดุแอโนด เช่น สารโลหะบริสุทธิ์ได้แก่ Ni Pt และ Ru ซึ่งเป็นวัสดุที่นำไฟฟ้าได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ (~25°C) โดย Ni สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุดมีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ  $138 \times 10^4$  S/cm เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (~1000°C) การนำไฟฟ้าจะลดลงเป็น  $\sim 2 \times 10^4$  S/cm และค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อได้รับความร้อนมีค่าสูง ( $\text{Ni} = 13.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ที่อุณหภูมิ 1000°C เมื่อเทียบกับอิเล็กโทรไลต์ (YSZ =  $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ดังนั้นอาจเกิดปัญหาจากการใช้งานที่อุณหภูมิสูง (~1000°C) ได้ ซึ่งต่อมาได้ปรับปรุงมาใช้วัสดุ Composite ระหว่างโลหะและเซรามิก (Cermets) ทำเป็นแอโนดแทนเพื่อลดปัญหาดังกล่าวตัวอย่างเช่น Ni/YSZ Anode แต่วัสดุชนิดนี้เมื่อใช้ก๊าซธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิงได้พบปัญหาบางประการคือ การตกผลึกของคาร์บอนเคลือบบนขั้วแอโนดทำให้ประสิทธิภาพลดลงซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยการใช้ก๊าซธรรมชาติที่มีอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนสูง (~3:1) เพื่อยับยั้งการเกิดผลึกของคาร์บอนเคลือบบนผิวแอโนด อีกทั้งสารซัลเฟอร์ในก๊าซธรรมชาติสามารถกัดกร่อนโลหะในแอโนดได้ที่อุณหภูมิสูง (500 – 800°C) จากข้อจำกัดดังกล่าวจึงได้มีการพัฒนาวัสดุแอโนดโดยใช้สารเซรามิก เช่น สารที่มีโครงสร้างแบบ perovskite ( $\text{ABO}_3$ ) ได้แก่  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ซึ่งมีประสิทธิภาพไม่เพียงพอเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800°C จึงมีการศึกษาวิจัยเพื่อหาวัสดุชนิดใหม่มาทดแทน วัสดุที่ได้รับความสนใจเพิ่มขึ้นนอกจากวัสดุที่มีโครงสร้างแบบ Perovskite คือวัสดุที่มีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-popper (RP เฟส) ซึ่งมีสูตรทั่วไปเป็น  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  หรือ  $\text{AO}(\text{ABO}_3)_n$  โดย A มักเป็นพวก Alkaline earth หรือ Rare earth ส่วน B คือพวกโลหะทรานซิชัน RP เฟสประกอบด้วยชั้นของ Perovskite ( $\text{ABO}_3$ ) ที่ทุก ๆ จำนวน n ชั้นที่เรียงซ้อนกันในแนวแกน c จะถูกคั่นด้วยชั้นของ Rock salt (AO) จำนวน 1 ชั้นสลับกันไป สารประกอบ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.8}$  ที่มีโครงสร้างแบบ RP n = 2 มีสมบัติที่น่าสนใจทั้งทางด้านไฟฟ้าและทางด้านแม่เหล็กจึงน่าจะศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าโดยการเติมโลหะทรานซิชันลงในตำแหน่งของ Fe

## 1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7.8}$  (M = W, Mo, Mn, Co, Ni) ด้วยวิธี Solid state reaction วิธีตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) และวิธี Citrate gel

1.2.2 เพื่อลดอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ของวัสดุให้ต่ำลงไม่เกิน 1300°C และลดเวลาในการเผาแซ่ที่อุณหภูมิสูงสุดลงมาต่ำกว่า 5 ชั่วโมง

1.2.3 ศึกษาเปรียบเทียบการนำไฟฟ้าของวัสดุเมื่อได้ปด้วย W Mo Mn Co และ Ni เพื่อปรับปรุงวัสดุให้มีค่าการนำไฟฟ้าไม่ต่ำกว่า  $100 \text{ S.cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800°C

1.2.4 เพื่อศึกษาเปรียบเทียบผลของเลขออกซิเดชันของ Fe เมื่อได้ไปด้วย W Mo Mn Co และ Ni ที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ

### 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ  $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$  ( $M = W, Mo, Mn, Co, Ni$ ) ด้วยวิธี Solid state reaction เปรียบเทียบกับวิธีตกตะกอนร่วม และวิธี Citrate gel โดยศึกษาในช่วง  $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  และ  $1.0$

1.3.2 ศึกษาลักษณะเฉพาะ ได้แก่ ขนาด ลักษณะอนุภาคของสารที่ได้จากการตกตะกอน และโครงสร้างจุลภาคของวัสดุหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1100 - 1300^\circ C$

1.3.3 ศึกษาเปรียบเทียบสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุเมื่อได้ไปด้วย W Mo Mn Co และ Ni ในช่วงอุณหภูมิ  $100 - 800^\circ C$

1.3.4 วัดค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนในช่วงอุณหภูมิ  $100 - 1000^\circ C$  ของวัสดุที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด

1.3.5 ศึกษาเลขออกซิเดชันของ Fe ของวัสดุเมื่อได้ไปด้วย W Mo Mn Co และ Ni

### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ทำให้ทราบถึงวิธีการสังเคราะห์สารประกอบ  $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$  ( $M = W, Mo, Mn, Co, Ni$ ) ที่เหมาะสมที่สุด ระหว่างวิธี Solid state reaction วิธีตกตะกอนร่วม และวิธี Citrate gel

1.4.2 ทำให้สามารถลดอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ของวัสดุ

1.4.3 ทำให้ทราบผลของการได้ไปด้วย W Mo Mn Co และ Ni ต่อค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ

1.4.4 ทำให้ทราบผลของเลขออกซิเดชันของ Fe เมื่อได้ไปด้วย W Mo Mn Co และ Ni ที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ

## บทที่ 2

### ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 บทนำ

เนื่องจากเชื้อเพลิงประเภทน้ำมันและถ่านหินเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่อย่างจำกัดซึ่งเมื่อใช้แล้วก็จะหมดไป และเมื่อความต้องการใช้พลังงานมีมากขึ้นทำให้ต้องนำทรัพยากรธรรมชาติมาใช้มากขึ้นทำให้ปริมาณทรัพยากรลดน้อยลงไปเรื่อย ๆ จึงส่งผลให้ราคาน้ำมันเพิ่มขึ้นตาม ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์จึงพยายามแสวงหาแหล่งพลังงานรูปแบบใหม่ที่มีปริมาณมากพอที่จะสามารถใช้ทดแทนน้ำมันและถ่านหินได้ ขณะเดียวกันก็ต้องเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมด้วย เชลล์เชื้อเพลิงจัดว่าเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ที่มีสมบัติดังกล่าว นักวิจัยทั่วโลกจึงพยายามวิจัยและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานทดแทนที่สามารถใช้ได้จริงต่อไปในอนาคต

สำหรับความเป็นมาของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นเกิดขึ้นตั้งแต่ เดือนมกราคม ปี ค.ศ.1839 โดยศาสตราจารย์คริสเตียน เฟรเดอริก เซอนบาย (Christian Friedrich Schönbein) ได้รายงานเรื่องปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงครั้งแรกไว้ในบทความของ "Philosophical magazine" ซึ่งรายงานว่ามีการแสไฟฟ้าเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจน และออกซิเจน โดยใช้กรดซัลฟูริกและลวดแพลตินัม จากนั้นอีก 1 เดือนถัดมาเซอร์วิลเลียม โรเบิร์ต โกรฟ (Sir William Robert Grove) นักประดิษฐ์ชาวเวลส์ได้สร้างเครื่องมือทดลองที่เรียกว่า "ก๊าซเบตเตอรี" โดยใช้แพลตินัมและสังกะสีเป็นขั้ว และใช้กรดซัลฟูริกและไนตริกเป็นอิเล็กโทรไลต์ จากนั้นเขาได้ทดลองผสมไฮโดรเจน และออกซิเจนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าและน้ำออกมา ซึ่งเครื่องมือของโกรฟถือว่าเป็นเซลล์เชื้อเพลิงเครื่องแรกของโลก แต่ในขณะนั้นสิ่งประดิษฐ์ของโกรฟยังไม่สามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าออกมามากพอที่จะใช้งานได้ คำว่า "fuel cell" ถูกใช้ครั้งแรกในปี ค.ศ. 1889 โดยลูดวิก มอนด์ (Ludwig Mond) และชาร์ลส์ แลงเกอร์ (Charles Langer) ทั้งสองพยายามประดิษฐ์เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้งานได้จริงโดยใช้อากาศและก๊าซถ่านหิน (Coal gas) นอกจากนี้นักประดิษฐ์ทั้งสองคนแล้ว วิลเลียม ไวท์ จาคส์ (William White Jaques) ก็เป็นอีกผู้หนึ่งที่ถูกบันทึกว่าเป็นผู้เริ่มใช้คำนี้เช่นกัน โดยจาคส์เป็นนักวิจัยคนแรกที่ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

## 2.2 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง คือ อุปกรณ์ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี-ไฟฟ้า ระหว่างออกซิเจนกับสารเชื้อเพลิง เช่น ไฮโดรเจน ซึ่งสามารถเปลี่ยนแปลงพลังงานของเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง ไม่ต้องผ่านการเผาไหม้ ทำให้เครื่องยนต์ที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงนี้ไม่ก่อมลภาวะทางอากาศ ทั้งยังมีประสิทธิภาพสูงกว่า เครื่องยนต์เผาไหม้ 1 - 3 เท่า โดยขึ้นอยู่กับชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง และสารเชื้อเพลิงที่ใช้ซึ่งมีอยู่หลายชนิด เช่น เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ออกซิเจน ไฮโดรเจน-ไฮโดรคาร์บอน โพรเพน-ออกซิเจน เป็นต้น เซลล์เชื้อเพลิงที่นิยมใช้คือ เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ออกซิเจน เพราะเมื่อปฏิกิริยาในเซลล์เกิดขึ้นแล้วนอกจากจะได้พลังงานแล้วยังได้น้ำบริสุทธิ์และความร้อนไว้ใช้ตามความเหมาะสมด้วย นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ยังไม่ทำลายชั้นบรรยากาศโอโซนเพราะไม่ก่อให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เหมือนกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีอย่างหนึ่งคล้ายกับแบตเตอรี่ แต่แตกต่างกันที่เซลล์เชื้อเพลิงนั้นออกแบบมาให้มีการเติมสารตั้งต้นเข้าสู่ระบบตลอดเวลา นั่นคือการเติมไฮโดรเจนและออกซิเจนตลอดเวลาซึ่งช่วยขจัดปัญหาความจุที่จำกัดของแบตเตอรี่ออกไป นอกจากนี้ที่ขั้วไฟฟ้าของแบตเตอรี่จะเข้าทำปฏิกิริยาเมื่อมันถูกอัดประจุหรือคายประจุ ในขณะที่ขั้วไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและค่อนข้างเสถียร แต่เซลล์เชื้อเพลิงยังไม่เป็นที่นิยมใช้ทั่วไปอย่างแบตเตอรี่เพราะต้นทุนการผลิตอุปกรณ์ในครั้งแรกสูงและต้องใช้ความรู้เฉพาะด้านในการควบคุมการผลิตหลายประการ

### 2.2.1 ข้อดีและข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อเปรียบเทียบกับแหล่งพลังงานอื่น

ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงที่แตกต่างจากแหล่งพลังงานชนิดอื่น ๆ คือ

1. เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงกว่าเครื่องยนต์สันดาปเนื่องจากไม่ได้ถูกจำกัดด้วยประสิทธิภาพในระบบของวัฏจักรคาร์โนต์ (Carnot cycle) ซึ่งเป็นวัฏจักรที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ แต่เซลล์เชื้อเพลิงสามารถเปลี่ยนแปลงพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงเมื่อป้อนสารเชื้อเพลิงเข้าไป
2. สารเชื้อเพลิงที่ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิง เช่น ไฮโดรเจนและเมทานอล สามารถสร้างทดแทนได้ ซึ่งไม่ใช่ทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่ในปริมาณจำกัด เช่น น้ำมัน และถ่านหิน จึงเป็นข้อได้เปรียบเรื่องต้นทุนของเชื้อเพลิงที่ใช้ในอนาคต
3. เซลล์เชื้อเพลิงเป็นพลังงานสะอาดเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นจะได้น้ำเป็นผลผลิตพลอยได้ ส่วนเครื่องยนต์สันดาปที่ใช้ น้ำมันจะเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์หลังการเผาไหม้ซึ่งส่งผลต่อภาวะโลกร้อน

4. เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องโดยการป้อนสารเชื้อเพลิงเข้าสู่อุปกรณ์ ซึ่งแตกต่างจากเซลล์แสงอาทิตย์ หรือกังหันลมผลิตไฟฟ้าที่ไม่สามารถผลิตไฟฟ้าต่อเนื่องได้ เนื่องจากต้องอาศัยความเข้มแสง หรือความเร็วลมที่เพียงพอ

5. ทำงานเงียบไม่ก่อให้เกิดมลภาวะทางเสียง

ข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อเปรียบเทียบกับแหล่งพลังงานอื่น

1. เซลล์เชื้อเพลิงมีราคาแพง และยังไม่เป็นที่แพร่หลาย เมื่อเทียบกับแหล่งพลังงานที่ได้จากเครื่องยนต์สันดาปที่มีราคาถูกกว่ามาก

2. ก๊าซไฮโดรเจน เป็นสารเชื้อเพลิงที่ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งส่วนใหญ่ผลิตมาจากพลังงานไฟฟ้าที่ใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลเป็นหลัก ดังนั้นจึงถือว่าเซลล์เชื้อเพลิงยังคงเกี่ยวข้องกับระบบพลังงานแบบดั้งเดิมอยู่

3. การใช้เซลล์เชื้อเพลิงต้องมีเทคโนโลยีเฉพาะในการควบคุมการป้อนสารเชื้อเพลิงประเภท ก๊าซไฮโดรเจน เนื่องจากเป็นก๊าซที่อันตรายสามารถติดไฟได้ง่าย

### 2.2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งได้ตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ได้ 5 ชนิด ดังนี้

1. เซลล์เชื้อเพลิงประเภทเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cell : PEMFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอิเล็กโทรไลต์เป็นโพลิเมอร์แผ่นบาง โดยทำงานที่ช่วงอุณหภูมิ 50 - 100°C และต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะแพลตตินัม สารเชื้อเพลิงเป็นก๊าซไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง นิยมนำมาประยุกต์ใช้กับรถยนต์

2. เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline fuel cell : AFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอิเล็กโทรไลต์เป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เหลว (KOH) โดยทำงานที่ช่วงอุณหภูมิ 50 - 200°C และต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะแพลตตินัม สารเชื้อเพลิงเป็นก๊าซไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงมาก เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้นำมาประยุกต์ใช้งานในกระสวยอวกาศเพราะนอกจากจะมีประสิทธิภาพสูงแล้วยังได้น้ำบริสุทธิ์สำหรับนักบินอวกาศอีกด้วย

3. เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cell : PAFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอิเล็กโทรไลต์เป็นกรดฟอสฟอริก ( $H_3PO_4$ ) โดยทำงานที่ช่วงอุณหภูมิ 150 - 220°C และต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะแพลตตินัม สารเชื้อเพลิงเป็นก๊าซไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้นำมาประยุกต์ใช้เป็นแหล่งกำเนิดไฟฟ้า 50 - 100 kW

4. เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอมเหลว (Molten carbonate fuel cell : MCFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอิเล็กโทรไลต์เป็นพวกเกลือคาร์บอเนตหลอมของโซเดียม และโพแทสเซียมในเซรามิกเมตริก (Ceramic matrix) ของลิเทียมออกไซด์ ( $LiAlO_2$ ) โดยทำงาน



ในช่วงอุณหภูมิ 600 - 700°C สามารถใช้สารเชื้อเพลิงได้หลายประเภท เช่น ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นต้น เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้นำมาประยุกต์ใช้เป็นแหล่งกำเนิดไฟฟ้ากำลังสูงระดับเมกะวัตต์

5. เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell : SOFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอิเล็กโทรไลต์เป็นพวกเซรามิก ซึ่งสารที่ใช้มากคือ สารประกอบของเซอร์โคเนียม โดยทำงานในช่วงอุณหภูมิ 700 - 1000°C สามารถใช้สารเชื้อเพลิงได้หลายประเภท เช่น ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซธรรมชาติ เป็นต้น เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้นำมาประยุกต์ใช้เป็นแหล่งกำเนิดไฟฟ้าขนาด 100 - 1000 kW

ซึ่งรายละเอียดของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดสรุปได้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงข้อมูลของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด (Yamamoto, 2000)

	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Nafion	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Operating temperature (°C)	70-80	200	650-700	900-1000
Fuel	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CO CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> CO CH <sub>4</sub>
Expected efficiency (Higher heating value) %	30-40	35-42	45-60	45-65
Power, current status (kW)	12.5 <sup>a</sup>	100 <sup>b</sup>	1000 <sup>c</sup>	100 <sup>d</sup> 15 <sup>e</sup>
Efficiency (%)	40	40	45	43 <sup>d</sup> 50 <sup>e</sup>

หมายเหตุ : <sup>a</sup> Allied signal.

<sup>b</sup> Fuji electric.

<sup>c</sup> MCFC Research Association, japan.

<sup>d</sup> Siemens Westinghouse.

<sup>e</sup> Mitsubishi Heavy Industry and Electric Power Development, Japan (at 5 atm)

## 2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

### 2.2.3.1 ข้อดีและข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งมีข้อดีกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ ดังนี้

1. เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งพบปัญหาการกัดกร่อนภายในเซลล์น้อยเนื่องจากสารอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็ง

2. เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งสามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลายชนิด เช่น ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซมีเทน เป็นต้น

3. มีประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ โดยมีประสิทธิภาพอยู่ที่ 50 - 60%

4. ไม่ต้องใช้โลหะแพลตตินัมที่มีราคาแพงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

5. การออกแบบเพื่อไปใช้งานสามารถทำได้ง่ายเนื่องจากไม่ต้องคำนึงถึงระบบที่ใช้เก็บก๊าซไฮโดรเจน เนื่องจากสามารถใช้เชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนได้โดยตรง

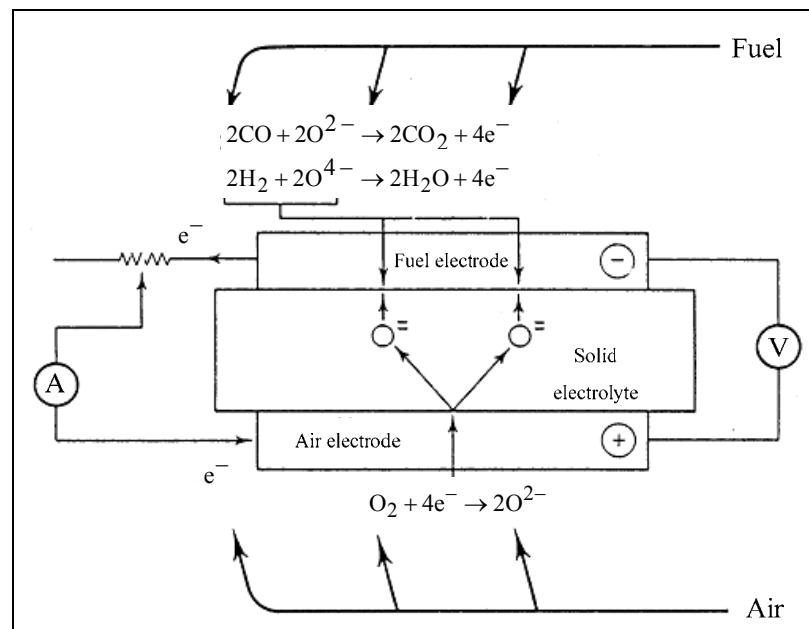
ข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งเมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น คือ

1. เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์จะทำงานที่อุณหภูมิสูงเท่านั้น คือ 700 - 1000°C

2. มีต้นทุนเกี่ยวกับฉนวนกันความร้อน

3. มีความเสี่ยงที่จะเกิดความเสียหายภายในเซลล์เนื่องจากการขยายตัวของส่วนประกอบต่าง ๆ เมื่อเซลล์ถูกให้ความร้อน

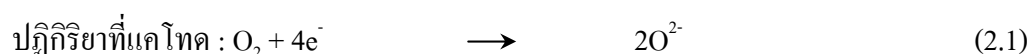
### 2.2.3.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง



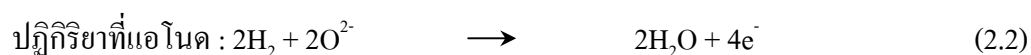
รูปที่ 2.1 แสดงส่วนประกอบและหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Singhal, S.C., 1997)

จากรูปที่ 2.1 สามารถอธิบายหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง โดยแบ่งตามชนิดของสารเชื้อเพลิงได้ดังนี้

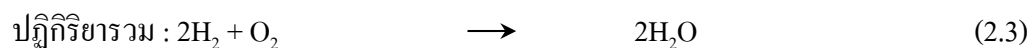
1. เชื้อเพลิงเป็นก๊าซไฮโดรเจน ( $H_2$ ) เมื่อผ่านก๊าซออกซิเจน ( $O_2$ ) จากอากาศเข้าสู่ขั้วแคโทด  $O_2$  จะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน โดยรับเอาอิเล็กตรอนจากวงจรภายนอกเข้ามา กลายเป็นออกซิเจนไอออน ( $O^{2-}$ ) ตามสมการที่ 2.1



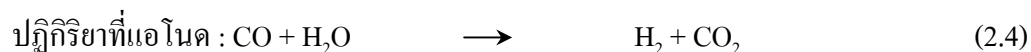
จากนั้น  $O^{2-}$  จะเคลื่อนผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปสู่ขั้วแอโนด โดยที่ขั้วแอโนด ออกซิเจนไอออน ( $O^{2-}$ ) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซไฮโดรเจน ( $H_2$ ) ที่ถูกป้อนผ่านเข้ามา ขั้วแอโนด เกิดเป็นไอน้ำ และอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นไหลออกไปสู่วงจรภายนอก ตามสมการที่ 2.2



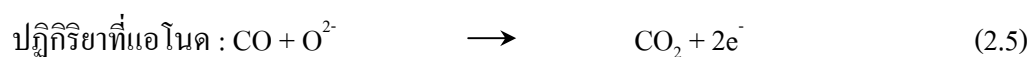
ปฏิกิริยารวมของเซลล์ในกรณีที่ใช้ก๊าซไฮโดรเจน ( $H_2$ ) เป็นเชื้อเพลิง แสดงตามสมการที่ 2.3



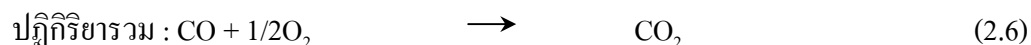
2. เชื้อเพลิงเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $CO$ ) สำหรับเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนที่แตกตัวให้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $CO$ ) หลังจากได้รับความร้อน จากนั้น  $CO$  จะทำปฏิกิริยากับไอน้ำเกิดเป็นแก๊สเชื้อเพลิง คือ  $H_2$  ดังแสดงการเกิดปฏิกิริยาที่แอโนดตามสมการที่ 2.4



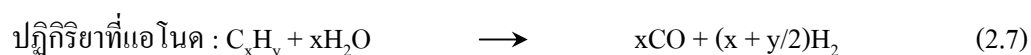
$H_2$  ที่ได้จากสมการที่ 2.4 เป็นเชื้อเพลิง และเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องตามสมการที่ 2.2 ดังนั้น ในกรณีที่มี  $CO$  อยู่ในเชื้อเพลิงอาจเขียนปฏิกิริยาได้อีกรูปแบบหนึ่ง ตามสมการที่ 2.5



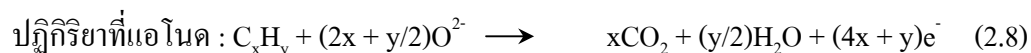
ปฏิกิริยาโดยรวมในกรณีที่มี CO อยู่ในเชื้อเพลิง แสดงตามสมการที่ 2.6



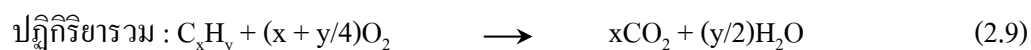
3. เชื้อเพลิงเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ( $\text{C}_x\text{H}_y$ ) หากใช้สารไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon :  $\text{C}_x\text{H}_y$ ) เป็นเชื้อเพลิง ส่วนของขั้วแคโทดจะเกิดปฏิกิริยาตามสมการที่ 2.1 เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้  $\text{H}_2$  เป็นเชื้อเพลิง สำหรับ ทางขั้วแอโนด สาร  $\text{C}_x\text{H}_y$  สามารถเกิดการเปลี่ยนรูปได้ภายใต้อุณหภูมิทำงาน และสภาวะที่มีไอน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งตามสมการที่ 2.7 (Bove, 2007)



ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดตามสมการที่ 2.7 นี้ไม่อยู่ในสมดุลเมื่ออยู่ในวัสดุแอโนด และจะเกิดปฏิกิริยาในสมการที่ 2.4 ตามมาอย่างรวดเร็ว ดังนั้นอาจเขียนปฏิกิริยาได้อีกรูปแบบหนึ่ง ตามสมการที่ 2.8



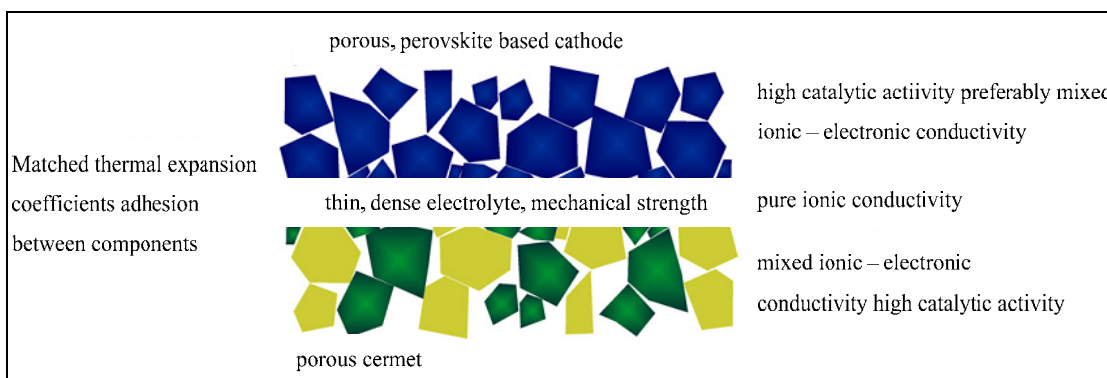
ปฏิกิริยาโดยรวมในกรณีที่ใช้  $\text{C}_x\text{H}_y$  เป็นเชื้อเพลิง แสดงตามสมการที่ 2.9



### 2.2.3.3 ส่วนประกอบและสมบัติที่ต้องการของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

จากรูปที่ 2.2 แสดงส่วนประกอบที่สำคัญและสมบัติที่ต้องการของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งสามารถอธิบายรายละเอียด ดังนี้

อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) เป็นส่วนที่อยู่ระหว่างแอโนดและแคโทดทำหน้าที่นำไอออนจากอิเล็กโทรดขั้วหนึ่งไปยังอีกขั้วหนึ่งซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง และเป็นตัวกั้นระหว่างก๊าซเชื้อเพลิงกับตัวออกซิเจนที่ดังนั้นวัสดุที่จะนำมาทำเป็นอิเล็กโทรไลต์ควรมีสมบัติดังนี้



รูปที่ 2.2 แสดงส่วนประกอบและสมบัติที่ต้องการของเซลล์เชื้อเพลิง ออกไซด์ของแข็ง (Molenda, J., 2007)

1. เป็นตัวนำไอออนของออกซิเจนที่ดี ซึ่งหมายถึงการนำไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์เป็นแบบไอออนิก (Ionic conductivity) และไม่ยอมให้อิเล็กตรอนวิ่งผ่านได้เพื่อให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุด
2. สามารถทนการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ขนาดและรูปร่างได้ทั้งในสภาวะรีดิวส์และออกไซด์
3. มีความหนาแน่นสูงเพื่อป้องกันก๊าซเชื้อเพลิงแพร่ผ่านไปยังอิเล็กโทรด อีกข้อหนึ่งขณะใช้งาน และมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวที่เหมาะสมกับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งในช่วงการเผาหลังขึ้นรูปและระหว่างการใช้งาน

ตัวอย่างวัสดุที่นิยมนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง ได้แก่ YSZ (Yttria stabilized zirconia) ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าดีที่อุณหภูมิสูง (0.1 S/cm ที่ 1000°C) แต่จะลดลงถึง 70% เมื่อใช้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800°C

แคโทด (Cathode) เป็นอิเล็กโทรดที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้นในบรรยากาศของออกซิเจนหรืออากาศ โดยเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนขึ้นทำให้ออกซิเจนในสภาวะก๊าซถูกรีดิวส์เป็นไอออนของออกซิเจน โดยการรับอิเล็กตรอนจากภายนอกเซลล์ วัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทดควรมีสมบัติดังนี้

1. มีค่าการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอนสูง
2. ทนสภาวะออกไซด์ได้ดี มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางเคมี รูปร่างและขนาดไม่เปลี่ยนแปลงในสภาวะอุณหภูมิและบรรยากาศขณะใช้งานรวมถึงการเผาหลังขึ้นรูป
3. สัมประสิทธิ์การขยายตัวและหดตัวเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปต้องเหมาะสมกับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง

4. ต้องมีความพรุนตัวที่เพียงพอให้ออกซิเจนหรืออากาศผ่านเข้าไปถึงบริเวณรอยต่อระหว่างแคโทดกับอิเล็กโทรไลต์

5. ต้องไวเพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน กับก๊าซออกซิเจน ตัวอย่างวัสดุที่นิยมนำมาใช้ทำขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งได้แก่ Sr-doped lanthanum manganite (LSM) ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p-type มีการนำไฟฟ้าดีขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณสารเติม Sr แต่ก็ทำให้สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนเพิ่มขึ้นเช่นกัน

*แอโนด (Anode)* เป็นอิเล็กโทรดที่ก๊าซเชื้อเพลิงเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้น โดยอิเล็กตรอนถูกปล่อยออกจากแอโนดวิ่งผ่านวงจรภายนอกไปยังแคโทด วัสดุที่ใช้ทำขั้วแอโนดควรมีสมบัติดังนี้

1. มีค่าการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอนสูง
2. ทนสภาวะรีดิวส์ได้ดี มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางเคมี รูปร่างและขนาด ไม่เปลี่ยนแปลงในสภาวะอุณหภูมิและบรรยากาศขณะใช้งานรวมถึงการเผาหลังขึ้นรูป
3. สัมประสิทธิ์การขยายตัวและหดตัวเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปต้องเหมาะสมกับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง
4. ต้องมีความพรุนตัวที่เพียงพอให้ก๊าซเชื้อเพลิงผ่านเข้าไปถึงบริเวณรอยต่อระหว่างแอโนดกับอิเล็กโทรไลต์

5. ต้องไวเพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน กับก๊าซเชื้อเพลิง ตัวอย่างวัสดุที่นิยมนำมาใช้ทำขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งได้แก่ สารโลหะบริสุทธิ์ Ni Pt และ Ru ซึ่งมีการนำไฟฟ้าดีแต่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนสูงเมื่อเทียบกับอิเล็กโทรไลต์พวก YSZ (Yttria stabilized zirconia) ซึ่งปัญหานี้แก้ไขโดยใช้วัสดุผสม (Composite material) ระหว่างโลหะกับเซรามิก เช่น Ni/YSZ

*ตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์ (Interconnected)* ใช้เป็นตัวเชื่อมระหว่างขั้วแคโทดของเซลล์หนึ่ง กับขั้วแอโนดกับอีกเซลล์หนึ่ง และเป็นตัวกั้นไม่ให้ก๊าซเชื้อเพลิงที่ผ่านมายังขั้วแอโนดของเซลล์หนึ่ง ผสมกับก๊าซออกซิเจนที่ผ่านเข้ามาขั้วแคโทดของอีกเซลล์หนึ่ง ดังนั้นวัสดุที่ใช้ทำตัวเชื่อมต่อควรมีสมบัติดังต่อไปนี้

1. ต้องมีความหนาแน่นสูงเพื่อไม่ให้ก๊าซไหลผ่าน
2. ต้องสามารถนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอน เนื่องจากจะทำให้อิเล็กตรอนวิ่งผ่านไปขั้วแคโทดของอีกเซลล์หนึ่งได้
3. ต้องทนต่อสภาวะรีดิวส์ และออกซิไดส์
4. ต้องเสถียรทั้งทางเคมี และรูปร่าง โดยเฉพาะการใช้งานที่อุณหภูมิสูง

5. ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนต้องเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ภายในเซลล์

6. ต้องมีความแข็งแรงเชิงกลสูงขณะที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูง

ตัวอย่างวัสดุที่นิยมนำมาใช้ทำตัวเชื่อมต่อของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง ได้แก่ Lanthanum chromites ( $\text{LaCrO}_3$ ) ซึ่งเป็นวัสดุที่คงทนต่อการใช้งานทั้งในบรรยากาศออกซิไดส์ และรีดิวส์ และมีค่าการนำไฟฟ้าสูงโดยเฉพาะเมื่อได้ปัดด้วย Sr หรือ Ca

## 2.3 การพัฒนาวัสดุแอโนดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

เนื่องจากแนวโน้มของการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งจะไปในแนวทางการลดอุณหภูมิการทำงานให้อยู่ในช่วง  $500 - 650^\circ\text{C}$  ทั้งนี้เนื่องจากการใช้งานที่อุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดปัญหาต่าง ๆ ตามมา เช่น ความเสียหายของเซลล์เนื่องจากการขยายตัวที่แตกต่างกันของส่วนประกอบต่าง ๆ ภายในเซลล์เมื่อได้รับความร้อน การสึกกร่อนและการเสื่อมประสิทธิภาพเนื่องจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างส่วนประกอบของเซลล์ และอุปกรณ์ที่ใช้งานร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องสามารถทนความร้อนสูงได้ซึ่งอุปกรณ์ดังกล่าวมีราคาแพง ดังนั้นการพัฒนาวัสดุแอโนดจึงต้องสามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวโดยยังคงสมบัติที่ต้องการดั้งเดิม สำหรับการพัฒนาวัสดุแอโนดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งมีความเป็นมา ดังนี้

### 2.3.1 วัสดุแอโนดจำพวกโลหะบริสุทธิ์

วัสดุแอโนดจำพวกโลหะบริสุทธิ์ เช่น นิกเกิล (Ni) แพลทตินัม (Pt) และ รูทีเนียม (Ru) ซึ่งพบว่าโลหะนิกเกิลสามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าได้ดีที่สุดเมื่อใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง (Setoguchi, 1992) โดยโลหะนิกเกิลบริสุทธิ์มีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ  $1453^\circ\text{C}$  และค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  เท่ากับ  $138 \times 10^4 \text{ S/cm}$  และมีค่าลดลงเป็น  $2 \times 10^4 \text{ S/cm}$  เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นที่  $1,000^\circ\text{C}$  ทั้งนี้พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนมีค่าเท่ากับ  $13.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  มีค่าแตกต่างกันเมื่อเปรียบเทียบกับอิเล็กโทรไลต์ YSZ ( $\sim 10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ทั้งนี้จะส่งผลให้เซลล์เกิดความเสียหายระหว่างทำงานได้ จากปัญหาดังกล่าวจึงได้พัฒนาวัสดุผสม (Composite material) ระหว่างโลหะกับเซรามิกใช้เป็นวัสดุแอโนดเพื่อขจัดปัญหาดังกล่าว

### 2.3.2 วัสดุแอโนด Ni/YSZ

เป็นวัสดุผสม (Composite material) ระหว่างโลหะนิกเกิลกับ  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (YSZ) ที่เป็นเซรามิก โดยพบว่าสามารถขจัดปัญหาการขยายตัวหดตัวที่ไม่เหมาะสมกับ อิเล็กโทรไลต์ YSZ ได้ อีกทั้งยังพบว่าประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าดีขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากจุดที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเกิดขึ้นที่บริเวณจุดสัมผัสร่วม 3 ส่วน คือ ขั้วแอโนด (Ni) อิเล็กโทรไลต์ (YSZ) และ

ก๊าซเชื้อเพลิง ( $H_2$ ) ดังนั้นถ้าวัสดุแอโนดเป็น Ni/YSZ เท่ากับเป็นการเพิ่มปริมาณจุดสัมผัสร่วม จึงทำให้การเกิดปฏิกิริยาเกิดได้ทั่วทั้งขั้วแอโนด ซึ่งแตกต่างจากแอโนดที่เป็นโลหะนิกเกิลอย่างเดียวที่จะเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเฉพาะรอยต่อระหว่างขั้วแอโนดกับอิเล็กโทรไลต์เท่านั้น

แต่เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งสามารถใช้เชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนได้โดยตรงไม่ต้องอาศัยอุปกรณ์สำหรับเปลี่ยนเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนให้เป็นก๊าซไฮโดรเจน ทั้งนี้เนื่องจากการทำงานปกติของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องใช้อุณหภูมิสูงอยู่แล้ว ดังนั้นการใช้เชื้อเพลิงที่เป็นไฮโดรคาร์บอนจึงน่าสนใจเพราะมีราคาถูก โดยเฉพาะก๊าซธรรมชาติ ซึ่งสามารถป้อนเข้าสู่เซลล์ได้โดยตรง สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่ใช้วัสดุแอโนดเป็น Ni/YSZ มีประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสูงเมื่อใช้สารเชื้อเพลิงเป็นก๊าซไฮโดรเจน ( $H_2$ ) แต่ประสิทธิภาพจะลดลงเมื่อใช้ก๊าซธรรมชาติเป็นสารเชื้อเพลิง ทั้งนี้เนื่องจากเกิดการตกผลึกคาร์บอน (Carbon deposition) ตรงตำแหน่งที่มีโลหะนิกเกิลบนขั้วแอโนด Ni/YSZ ทำให้ปิดกั้นจุดสัมผัส 3 ส่วนจึงส่งผลให้การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าลดลง (Koh, J.H., 2002) นอกจากนี้ในก๊าซธรรมชาติยังมีซัลเฟอร์ปนอยู่ด้วย ซึ่งจะกัดกร่อนโลหะนิกเกิลที่อุณหภูมิสูงทำให้ขั้วแอโนดของเซลล์เสียหายได้

จากปัญหาดังกล่าวจึงได้มีการพัฒนามาใช้สารประกอบเฟสเดียวที่มีความเสถียรมากกว่า เพื่อป้องกันการตกผลึกของคาร์บอนบนผิวของนิกเกิล และการกัดกร่อนของซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิสูง ตัวอย่างเช่น Sm-doped  $CeO_2$

### 2.3.3 วัสดุแอโนดจำพวกออกไซด์ตัวนำเฟสเดียว

เป็นวัสดุที่น่าสนใจนำมาใช้เป็นวัสดุแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบอุณหภูมิปานกลาง ซึ่งนอกจากจะขจัดปัญหาการตกผลึกของคาร์บอนบนผิวของนิกเกิล และการกัดกร่อนของซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิสูงเมื่อใช้ก๊าซธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิงแล้ว วัสดุประเภทนี้ยังมีสมบัติการนำไฟฟ้าแบบผสมโดยสามารถนำไฟฟ้าได้ทั้งแบบไอออน และแบบอิเล็กตรอนิกส์ ซึ่งเป็นผลดีโดยทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าได้ทั่วทั้งชิ้น เนื่องจากเสมือนมีจุดสัมผัส 3 ส่วนทั่วทั้งขั้วแอโนด ซึ่งตัวอย่างวัสดุที่น่าสนใจใช้เป็นขั้วแอโนดได้แก่

#### 2.3.3.1 Doped - $CeO_2$

เป็นวัสดุทางเลือกที่ใช้แทนอิเล็กโทรไลต์ YSZ เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่อุณหภูมิ  $800^\circ C$  แต่ปัญหาที่สำคัญของ  $CeO_2$  ที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์คือ เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดในบรรยากาศรีดักชันเนื่องจากการเปลี่ยนจาก  $Ce^{4+}$  ไปเป็น  $Ce^{3+}$  (B.C.H Steele, 2000) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวทำให้เกิดการนำไฟฟ้าเป็นแบบอิเล็กตรอนิกส์ขึ้นในบรรยากาศรีดักชัน ดังนั้น  $CeO_2$  จึงมีคณสนใจศึกษานำมาใช้เป็นขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง สำหรับการแก้ไขปัญหาคอนดิวติวิตีของขนาด  $CeO_2$  ในบรรยากาศรีดักชันทำได้โดยการได้ไป Gd ลงไป 40% (Mogensen, M., et al., 1994); (Marina et al., 1999) ได้ศึกษาสาร  $Ce_{0.6}Gd_{0.4}O_{1.8}$  (GDC)



มาทำเป็นขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้ YSZ เป็นอิเล็กโทรไลต์พบว่า ที่อุณหภูมิ 1000°C เซลล์สามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าได้ 470 mW/cm<sup>2</sup> เมื่อใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นสารเชื้อเพลิง และลดลงเหลือ 80 mW/cm<sup>2</sup> เมื่อใช้ก๊าซมีเทนเป็นสารเชื้อเพลิง

### 2.3.3.2 Titanate-based oxide

เนื่องจากสารประกอบออกไซด์ของไททาเนียมมีความเสถียรในบรรยากาศรีดักชัน และมีค่าการนำไฟฟ้าที่น่าสนใจ ดังนั้นจึงมีผู้ที่สนใจศึกษามาใช้เป็นขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

Sutija et al. (1993) ได้ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของ  $\text{CaFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-6}$  ( $x = 0.1 - 0.4$ ) ที่อุณหภูมิ 1000°C พบว่ามีค่าการนำไฟฟ้าน้อยกว่า 1 S/cm

Marina et al. (2002) ได้ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของการโด๊ป Ce ใน Lanthanum strontium titanates (LST) พบว่าตัวอย่างเมื่อเผาผนึกในบรรยากาศปกติจะมีค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1000°C อยู่ในช่วง 1-16 S/cm และจะเพิ่มขึ้นเป็น 80-360 S/cm เมื่อเผาผนึกตัวอย่างในบรรยากาศ H<sub>2</sub> แต่ตัวอย่างที่เผาผนึกในบรรยากาศ H<sub>2</sub> นี้จะเสื่อมสภาพได้ง่ายในอากาศ โดยเฉพาะสาร  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$  จะเสื่อมสภาพเร็วมากโดยค่าการนำไฟฟ้าจะลดลงเหลือเพียง 1 ใน 3 เมื่ออยู่ในบรรยากาศปกติเพียง 1 ชั่วโมง

Hui and Petric (2002) ได้ศึกษาสาร Yttrium-doped SrTiO<sub>3</sub> (YST) พบว่ามีค่าการนำไฟฟ้าสูงในบรรยากาศรีดักชัน และที่อุณหภูมิ 800°C วัดค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานความหนาแน่นสูง  $\text{Sr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-6}$  ได้เท่ากับ 45 S/cm และลดลงเหลือ ~30 S/cm เมื่อชิ้นงานมีรูปพรุนประมาณ 30% ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดที่อุณหภูมิ 800°C เท่ากับ 64 S/cm ซึ่งพบในสาร  $\text{Sr}_{0.88}\text{Y}_{0.08}\text{TiO}_{3-6}$  และมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนอยู่ในช่วง  $11-12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  ซึ่งใกล้เคียงกับสารอิเล็กโทรไลต์ YSZ และ  $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_3$

### 2.3.3.3 Lanthanum chromites

Lanthanum chromites ( $\text{LaCrO}_3$ ) โดยปกตินิยมใช้เป็นส่วนเชื่อมต่อของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งเนื่องจากมีความเสถียรทั้งในบรรยากาศรีดักชันและออกซิเดชัน อีกทั้งยังมีสมบัติการนำไฟฟ้าแบบอิเล็กทรอนิกส์ ด้วยเหตุนี้จึงมีผู้ที่สนใจศึกษานำมาใช้เป็นขั้วแอโนดของ SOFC

Sfeir et al. (2003) ได้ศึกษาสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกของสารระบบ  $(\text{LaA})(\text{CrB})\text{O}_3$  ( $A = \text{Ca, Sr}$  และ  $B = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) เมื่อใช้เป็นขั้วแอโนดของ SOFC ภายใต้อุณหภูมิการทำงานจริงพบว่าการโด๊ปด้วย Sr และ Mn จะทำให้โครงสร้าง Perovskite เสถียรอยู่ได้ และการโด๊ปด้วย Co Mg Mn Fe และ Ni ใน B-site จะช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของขั้วแอโนดได้

Tao and Irvine (2003) ได้ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของสาร  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  (LSCM) สำหรับใช้เป็นขั้วแอโนดของ SOFC พบว่ามีการนำไฟฟ้าแบบ p-type โดยมีค่าประมาณ 38 S/cm ที่อุณหภูมิ 900°C

จากตารางที่ 2.2 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุเซรามิกตัวอย่างที่มีผู้ศึกษาวิจัยนำมาใช้ทำขั้วแอโนดของ SOFC

ตารางที่ 2.2 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุเซรามิกที่น่าสนใจนำมาใช้ทำขั้วแอโนดของ SOFC

(Jiang, 2004)

Composition	$\sigma/\text{Scm}^{-1}$	
	Temperature/Reducing <sup>a</sup>	Temperature/Oxidizing <sup>b</sup>
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$	2.7 (900°C)	-
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$	60 (900°C)	-
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$	0.03 (900°C)	-
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ (Sintered in air)	3 (1000°C)	1 (1000°C)
$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ (Sintered in air)	3 (1000°C)	1 (1000°C)
$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ (Sintered in air)	4 (1000°C)	1.3 (1000°C)
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ (Sintered in air)	16 (1000°C)	0.004 (1000°C)
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ (Sintered in $\text{H}_2$ )	80 (1000°C)	0.004 (1000°C)
$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ (Sintered in $\text{H}_2$ )	200 (1000°C)	0.03 (1000°C)
$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ (Sintered in $\text{H}_2$ )	200 (1000°C)	0.01 (1000°C)
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ (Sintered in $\text{H}_2$ )	360 (1000°C)	0.03 (1000°C)
$\text{Sr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ti}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_3$	37 (800°C)	-
$\text{Sr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$	45 (800°C)	-
$\text{Sr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$	13 (800°C)	-
$\text{Sr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ti}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$	6 (800°C)	-
$\text{Sr}_{0.88}\text{Y}_{0.08}\text{TiO}_3$	64 (800°C)	-
$\text{La}_2\text{Sr}_4\text{Ti}_6\text{O}_{19}$	30 (900°C)	$8.5 \times 10^{-4}$ (900°C)
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	1.3 (900°C)	38 (900°C)
$\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$	2.5 (930°C)	$3 \times 10^{-4}$ (930°C)
$\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$	2.5 (930°C)	$2 \times 10^{-4}$ (930°C)

ตารางที่ 2.2 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุเซรามิกที่น่าสนใจนำมาใช้ทำขั้วแอโนดของ SOFC  
(Jiang, 2004) (ต่อ)

Composition	$\sigma/\text{Scm}^{-1}$	
	Temperature/Reducing <sup>a</sup>	Temperature/Oxidizing <sup>b</sup>
$\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.4}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$	3.2 (930°C)	$2 \times 10^{-4}$ (930°C)
$\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$	3.1 (930°C)	$2 \times 10^{-4}$ (930°C)
$\text{Ba}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$	3.2 (930°C)	$1 \times 10^{-4}$ (930°C)
$\text{Sr}_2\text{GaNbO}_3$	$9 \times 10^{-4}$ (900°C)	$7.8 \times 10^{-3}$ (900°C)

หมายเหตุ : <sup>a</sup> Reducing condition in  $\text{H}_2$  (e.g. 5% $\text{H}_2$ /95%Ar or  $\text{P}_{\text{O}_2}$  is  $\leq 10^{-20}$ )

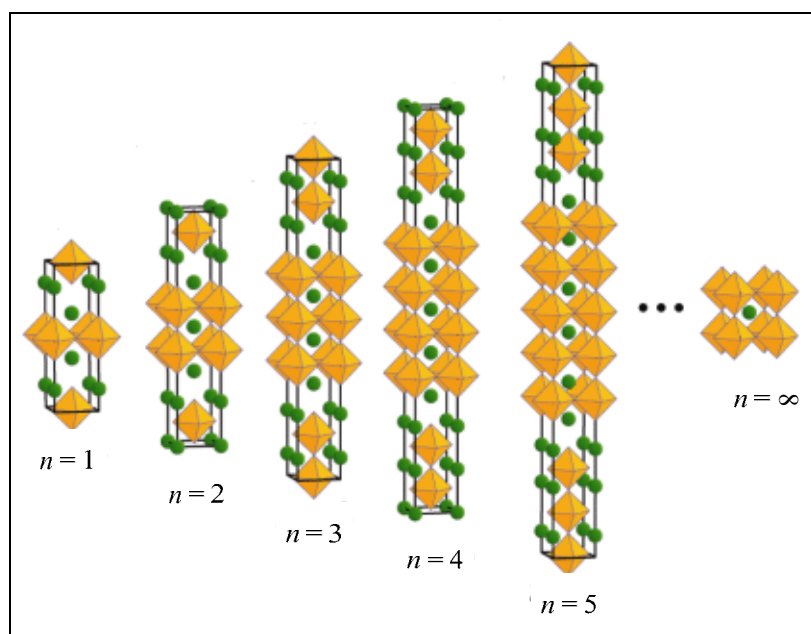
<sup>b</sup> Oxidizing condition in air

## 2.4 วัสดุเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper (RP)

วัสดุเซรามิก ที่มีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper มีสมบัติที่น่าสนใจทั้งสมบัติทางด้านแม่เหล็ก และด้านไฟฟ้า โดยเฉพาะพบว่า มี high temperature superconductivity และ colossal magneto resistance (Sánchez-Andújar, M., et al., 2004)

### 2.4.1 ลักษณะโครงสร้าง Ruddlesden-Popper (RP)

โครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper (RP) ค้นพบโดย Ruddlesden and Popper (1957) มีสูตรทั่วไปคือ  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  โดย cation A อยู่ในตำแหน่ง 12 coordination และมักเป็นพวก Alkaline earth หรือ Rare earth ได้แก่ Ca Sr Ba La cation B อยู่ในตำแหน่ง 6 Coordination และเป็นพวก โลหะทรานซิชัน ได้แก่ Ti V Mn Fe Co Ni Nb Zr Ru หรือ Pb RP Phase ประกอบด้วยชั้นของโครงสร้างแบบ Perovskite ( $\text{ABO}_3$ ) จำนวน n ชั้น ( $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ ) นับตามจำนวนชั้นของ  $\text{BO}_6$  Octahedron ที่เรียงซ้อนกัน ในแนวแกน c และมีชั้นของ Rock salt (AO) 1 ชั้น คั่นอยู่ระหว่างชั้นของ Perovskite ทุก ๆ n ชั้น จึงอาจเขียนสูตรทั่วไปในรูป (AO) ( $\text{ABO}_3$ )<sub>n</sub> n=1 ของ RP phase มีสูตรทั่วไปคือ  $\text{A}_2\text{BO}_4$  หรือเรียกว่าโครงสร้าง  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  n=2 มีสูตรทั่วไปคือ  $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$  หรือโครงสร้าง  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  ส่วน n =  $\infty$  คือโครงสร้าง Perovskite ลักษณะโครงสร้างของ RP phase แสดงตามรูปที่ 2.3 สำหรับ  $n \geq 4$  เป็นโครงสร้างที่ไม่เสถียรและทำให้เป็น Single phase ได้ยากแต่อาจพบได้ในลักษณะที่เป็น Defect ของ Phase  $n < 4$



รูปที่ 2.3 แสดงลักษณะโครงสร้าง Ruddlesden-Popper

(Kamba et al., 2003)

#### 2.4.2 ตัวอย่างงานวิจัยวัสดุเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper (RP)

Ghosh, S., and Adler, P. (2000) ได้ศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของสาร  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{7-7}$  โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate-gel (Pechini-type) จากสารตั้งต้น  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  และใช้ Citric acid ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) เป็นตัวทำละลายโดยการควบคุมสารละลายให้มี pH = 4 ด้วย  $\text{NH}_4\text{OH}$  และใช้กลีเซอรอล ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) เป็น Gel forming จากนั้นนำเจลที่ได้ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $450^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2.5 ชั่วโมง แล้ว Heat ไปยัง  $900^\circ\text{C}$  ภายในเวลา 2 ชั่วโมง Soak ที่  $900^\circ\text{C}$  6 ชั่วโมง จากนั้นนำผงที่ได้ไปบดและอัดเม็ด Preheat ที่  $900^\circ\text{C}$  6 ชั่วโมง จากนั้นจึง Annealing เพื่อเพิ่ม Oxygen content โดยใช้ Autoclave ที่แรงดัน 600 bar บรรยากาศออกซิเจนบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำตัวอย่างไปทดสอบสมบัติทางแม่เหล็กพบว่า การโด๊ปด้วย Co สามารถเพิ่มสมบัติทางแม่เหล็กได้

Shilova., Y.A., et al. (2002) ได้ศึกษาการโด๊ป Ti ในโครงสร้าง Ruddlesden-Popper  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) พบว่าการโด๊ปด้วย Ti จะทำให้การนำไฟฟ้าลดลงเนื่องจาก Ti มีขนาดใหญ่กว่า Fe ซึ่งขนาดบางส่วนจะไปปิดโครงสร้าง Vacancy และแก้ไขโดยทำให้โครงสร้าง Vacancy เกิด disorder ด้วยการเพิ่มอุณหภูมิใช้งานที่  $950^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$  ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าประมาณ  $0.06 \text{ S/cm}$

Veith, G.M., et al. (2002) ได้ศึกษาการได้ป Co ในโครงสร้าง Ruddlesden-Popper  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7.5}$  ( $0.25 \leq x \leq 1.75$ ) โดยใช้วิธีการสังเคราะห์แบบ Solid state reaction พบว่าการได้ปด้วย Co ที่  $x = 1.0$  จะทำให้การนำไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ  $147.7 \text{ S/cm}$  ที่อุณหภูมิห้อง ( $27^\circ\text{C}$ )

Abbate, M., et al. (2003) ได้ศึกษาสารประกอบ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state ซึ่งเผาแคลไซน์ส่วนผสมที่อุณหภูมิ  $950^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมงจากนั้นนำไปอัดเม็ดและเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมงแล้วนำไป Annealing ในบรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ  $700^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากการศึกษาพบว่า  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  แสดงลักษณะการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำ

Patrakeev, M.V., et al. (2004) ได้ศึกษาการนำไฟฟ้าแบบ p- และ n-type ของ  $\text{SrFeO}_{2.5+\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$  และ  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13+\delta}$  โดยศึกษาในช่วงอุณหภูมิ  $650^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$  และความดันบรรยากาศออกซิเจนอยู่ในช่วง  $10^{-15} - 50 \text{ kPa}$  พบว่าการนำไฟฟ้าแบบ n-type จะเพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13+\delta} < \text{SrFeO}_{2.5+\delta} < \text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$  และสำหรับการนำไฟฟ้าแบบ p-type มีค่าใกล้เคียงกันคือ  $0.005 - 0.05 \text{ S/cm}$

Fossdal, A., et al. (2004) ได้ศึกษา Phase equilibrium ในระบบ  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$  พบว่าเฟส RP type  $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$  และ  $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  จะแตกตัวในอากาศที่อุณหภูมิ  $930 \pm 10^\circ\text{C}$  และ  $850 \pm 25^\circ\text{C}$  ตามลำดับ ที่ low  $\text{PO}_2$  ( $5 \times 10^{-3} \text{ atm}$ ) ทำให้อุณหภูมิการแตกตัวของ  $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$  และ  $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ลดลงไปที่  $70^\circ\text{C}$  และ  $20^\circ\text{C}$  ตามลำดับ และที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $1000^\circ\text{C}$  ในอากาศไม่พบการเปลี่ยนเฟสสำหรับ RP type  $\text{Sr}_{n+1}\text{Fe}_n\text{O}_{3n+1-\delta}$  โดยที่  $n = 1, 2$  และ  $3$  การเปลี่ยนแปลงของ Unit cell parameter ของ  $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$  และ  $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  เกิดจากความร้อนเหนี่ยวนำให้เกิด Oxygen vacancy ใน Octahedra site แนวแกน c

Liliana, M., et al. (2005) ศึกษาการนำไฟฟ้าของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7.5}$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) โดยเตรียมผงอนุภาคด้วย Acetic acid-based gel อัดขึ้นรูป และเผาที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  ภายในบรรยากาศก๊าซออกซิเจนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าตัวอย่างที่ไม่ได้ปด้วย Ni มีค่าความต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องประมาณ  $0.1 - 10 \ \Omega \cdot \text{cm}$  เมื่อลดอุณหภูมิลงค่าความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นเป็น  $10^6 - 10^7 \ \Omega \cdot \text{cm}$  ส่วนตัวอย่างที่ได้ปด้วย Ni มีค่าความต้านทานไฟฟ้าน้อยกว่าตัวอย่างที่ไม่ได้ปหลายสิบเท่าที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง และค่าความต้านทานไฟฟ้าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ Ni

Zhaofei, Li., et al. (2005) ได้ศึกษาการสังเคราะห์และสมบัติของสารประกอบ Ruddlesden-Popper  $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_7$  ซึ่งสังเคราะห์โดยวิธี Solid state reaction จากสารตั้งต้น  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{MoO}_3$  โดยซังตามอัตราส่วนและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $950^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอัดเม็ดและเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1150^\circ\text{C}$  ในบรรยากาศ  $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นทดสอบด้วย Neutron diffraction เพื่อยืนยันโครงสร้างที่สังเคราะห์ได้ พบว่าผลึก

$\text{Sr}_3\text{FeMoO}_7$  มีโครงสร้างแบบ RP  $n = 2$  ( $I4/mmm$ ) ที่อุณหภูมิห้องและ  $\text{Fe}^{3+}$  และ  $\text{Mo}^{5+}$  ion กระจายตัวอย่าง random ใน Single octahedral site

Mogni, L., et al. (2005) ได้ศึกษาสมบัติของสาร  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$  ที่มีการนำไฟฟ้าแบบผสม โดยสังเคราะห์สารด้วยวิธี Acetic acid-based gel จากสารตั้งต้น  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  99.9% และ  $\text{SrCO}_3$  99.99% นำเจลที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ  $450^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 30 นาที และนำผงที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่  $950^\circ\text{C}$  12 ชั่วโมงภายในบรรยากาศปกติ แล้วจึงนำไปอัดขึ้นรูป และ เผาที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  ภายในบรรยากาศก๊าซออกซิเจนเป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยควบคุมให้เย็นตัวด้วยอัตรา  $1^\circ\text{C}$  ต่อนาที จากนั้นจึงนำชิ้นงานที่ได้ไปศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง Oxygen content ( $6+\delta$ ) กับ อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C} \leq T \leq 1100^\circ\text{C}$  พบว่า  $6+\delta$  จะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และ การนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่อ  $6+\delta$  เพิ่มขึ้น โดยแต่ละอุณหภูมิที่ทำการศึกษาก็มีค่าการนำไฟฟ้าที่ใกล้เคียงกัน

Zhangming, Lv., et al. (2006) ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของสารประกอบโครงสร้าง Ruddlesden-popper  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1.4$ ) โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction จากสารตั้งต้น  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{RuO}_2$  โดยเผาแคลไซน์  $\text{RuO}_2$  ที่  $600^\circ\text{C}$  5 ชั่วโมงเพื่อไล่น้ำในโครงสร้างก่อนนำมาซึ่งตามอัตราส่วนและแคลไซน์ส่วนผสมที่อุณหภูมิ  $1,000^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำผงที่ได้มาบดแล้วนำมาอัดเป็นเม็ดเข้าเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 75 ชั่วโมง จากนั้นนำไปวัดสมบัติทางไฟฟ้าเปรียบเทียบกับอุณหภูมิตั้งแต่  $100 - 300\text{K}$  พบว่าความต้านทานไฟฟ้าลดลงอย่างรวดเร็วที่  $T_g$  (Glass transition temperature) และการโด๊ปด้วย Ru ทำให้  $T_g$  ลดลง

Woo-Hwan Jung (2006) ได้ศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าของสารประกอบโครงสร้าง Ruddlesden-popper  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{6.77}$  ซึ่งสังเคราะห์โดยวิธี Solid state reaction จากสารตั้งต้น  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Co}_2\text{O}_3$  โดยซึ่งตามอัตราส่วนบดและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอัดเม็ดและเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  ในอากาศเป็นเวลา 24 ชั่วโมงแล้วนำไป Annealing ในบรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ  $900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และตามด้วยที่อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สุดท้ายปล่อยให้เย็นในเตาจนถึงอุณหภูมิห้อง จากนั้นนำไปวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าโดยใช้วิธี Four-probe พบว่าคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสาร  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{6.77}$  เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ( $T < 350^\circ\text{C}$ ) เมื่ออุณหภูมิต่ำลงค่าความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 2.3 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ RP เฟสบาง Composition (Liliana Mogni, 2005); (Shilova, Y.A., et al., 2002); (Veith, G. M., et al., 2002)

Sample	Conductivity (S/cm)	Measure Temperature (°C)	Condition
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_7$	90.91	27	Air
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_7$	17.95	27	Air
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_7$	63.69	27	Air
$\text{Sr}_3\text{FeCoO}_7$	147.7	27	Air
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{1.25}\text{O}_7$	4.90	27	Air
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{0.50}\text{Co}_{1.50}\text{O}_7$	11.95	27	Air
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$	$2.8 \times 10^{-3}$	800	$\text{O}_2$ (1 atm)
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_7$	$1.1 \times 10^{-3}$	800	$\text{O}_2$ (1 atm)
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$	0.1 - 10	27	Air
$\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$	100	27	Air

จากตัวอย่างงานวิจัยข้างต้น วัสดุ RP เฟสมีความน่าสนใจศึกษาปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าให้สูงขึ้น แต่พบว่าการสังเคราะห์วัสดุ RP เฟสต้องใช้อุณหภูมิสูง และใช้เวลาในการเผายาวนาน และบางครั้งต้องมีการควบคุมบรรยากาศในการเผาเพื่อให้เกิดเฟสที่ต้องการ ดังนั้นการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมจากสารละลายจึงมีความเป็นไปได้ที่จะช่วยลดอุณหภูมิและเวลาในการเผา และเพิ่มความ Homogeneous ของสารประกอบ

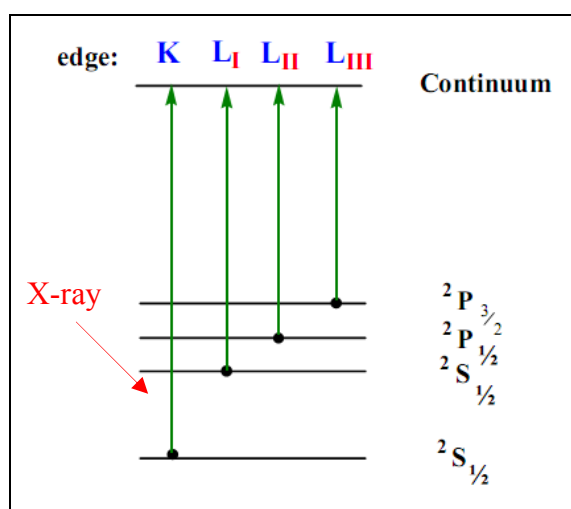
## 2.5 การศึกษาเลขออกซิเดชันของเหล็กโดยเทคนิค XANES

สำหรับงานวิจัยนี้จะศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างเลขออกซิเดชันของไอออนเหล็กกับค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุโดยใช้เทคนิค XANES (X-ray absorption near edge structure)

### 2.5.1 หลักการพื้นฐานของเทคนิค XANES

รังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าพลังงานสูงที่มีความยาวคลื่น 100 - 0.1 Å และมีพลังงานอยู่ในช่วง 0.1 - 100 keV โดยอะตอมของสารตัวอย่างเมื่อได้รับพลังงานโฟตอนจากรังสีเอ็กซ์ที่มากพอจะทำให้อิเล็กตรอนในชั้นที่อยู่ใกล้กับนิวเคลียส เช่น ชั้น K และ L ถูกกระตุ้นให้เปลี่ยนสถานะพลังงาน และย้ายไปยังสถานะที่ว่างในชั้นวาเลนซ์ตามรูปที่ 2.3 การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมตัวอย่างต้องมีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน

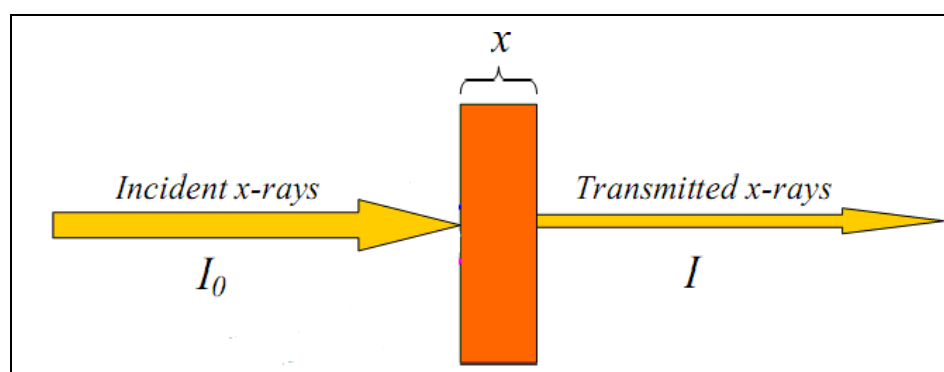
(Electron binding energy :  $E_B$ ) จึงจะทำให้อิเล็กตรอนเกิดการย้ายชั้นระดับพลังงาน ถ้าการย้ายของอิเล็กตรอนในระดับพลังงานชั้น K ไปยังชั้นวาเลนส์ เรียกว่า K-edge energy แต่ถ้าอิเล็กตรอนในชั้นระดับพลังงาน L1 L2 และ L3 เกิดการย้ายระดับพลังงานก็จะเรียกว่า  $L_I$   $L_{II}$   $L_{III}$ -edge energy ซึ่งพลังงานนี้จะมีค่าเฉพาะของธาตุแต่ละชนิด ดังนั้นจึงใช้หลักการดังกล่าวในการหาค่าเลขออกซิเดชันของธาตุแต่ละชนิด



รูปที่ 2.4 แสดงการย้ายระดับพลังงานของอิเล็กตรอนสารตัวอย่างเมื่อถูกคลื่นรังสีเอ็กซ์ (Jalilehvand, 2005)

เทคนิค XANES เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมในสารตัวอย่างที่เป็นฟังก์ชันของพลังงานโฟตอนหรือพลังงานรังสีเอ็กซ์ โดยรังสีเอ็กซ์ที่ใช้กับเทคนิคนี้ ต้องมีความยาวคลื่นที่สามารถปรับค่าได้ และมีพลังงานโฟตอนอยู่ในช่วงพลังงานการดูดกลืนของอะตอมหรือใกล้เคียงกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม ในทางปฏิบัติเราสามารถศึกษาการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ได้ 3 แบบ คือ แบบทะลุผ่าน (Transmission mode) แบบเรืองแสง (Fluorescent mode) และแบบกระแสนอิเล็กตรอน (Electron-yield mode) โดยแต่ละวิธีการมีประสิทธิภาพและความเหมาะสมสำหรับสารตัวอย่างที่แตกต่างกันไป เช่น องค์กรประกอบทางเคมี ลักษณะทางกายภาพ (ของแข็ง ของเหลว ก๊าซ) ความเข้มข้นของอะตอมที่ศึกษาในสารตัวอย่าง เป็นต้น สำหรับงานวิจัยนี้วัดแบบทะลุผ่าน (Transmission mode)





รูปที่ 2.5 แสดงลักษณะการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง

(Jalilehvand, 2005)

จากรูปที่ 2.5 เทคนิค XANES ที่วัดแบบทะลุผ่าน (Transmission mode) ทำได้โดยการหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสี ( $\mu$ ) เป็นตัวบ่งบอกถึงความน่าจะเป็นที่รังสีเอ็กซ์จะถูกดูดกลืน ซึ่งหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์ก่อน ( $I_0$ ) และหลังการผ่านตัวอย่างโดยเป็นไปตามกฎของเบียร์ (Beer's Law) ดังสมการที่ 2.10

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.10)$$

เมื่อ  $I$  คือ ความเข้มของรังสีเอ็กซ์ก่อนผ่านวัตถุ

$I$  คือ ความเข้มของรังสีเอ็กซ์หลังผ่านวัตถุ

$\mu$  คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

$x$  คือ ความหนาของวัตถุ

สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ขึ้นอยู่กับพลังงานของรังสีเอ็กซ์ เลขอะตอม ความหนาแน่น และมวลอะตอม ตามความสัมพันธ์ในสมการที่ 2.11

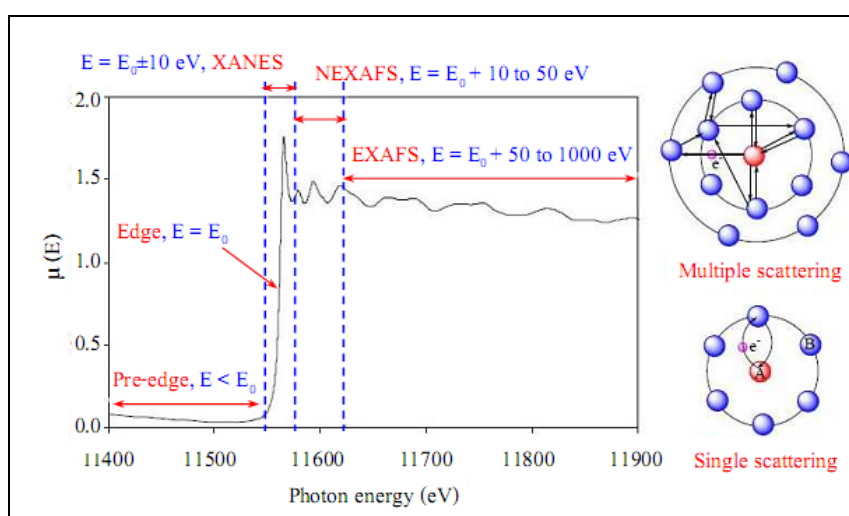
$$\mu = \rho Z^4 / AE^3 \quad (2.11)$$

เมื่อ  $\mu$  คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

$E$  คือ พลังงานของรังสีเอ็กซ์

- Z คือ เลขอะตอม  
 ρ คือ ความหนาแน่น  
 A คือ มวลอะตอม

จากความสัมพันธ์ของสมการที่ 2.11 พบว่าเลขอะตอม (Z) ของสารตัวอย่างมีผลกระทบต่อค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ( $\mu$ ) มากที่สุดเมื่อเทียบกับตัวแปรอื่น ๆ ถึงแม้ว่าธาตุแต่ละชนิดที่มีเลขอะตอมแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย แต่ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จะแตกต่างกันมากดังนั้นการเตรียมตัวอย่างเพื่อวัดค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบทะลุผ่านจึงต้องเตรียมให้มีความหนาแน่นที่เหมาะสมซึ่งจะแตกต่างกันในธาตุแต่ละชนิดโดยธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำต้องเตรียมตัวอย่างให้หนากว่าธาตุที่มีเลขอะตอมสูง และเมื่อเขียนกราฟสเปกตรัมความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ค่าพลังงานรังสีเอ็กซ์ใด ๆ ( $\mu(E)$ ) กับค่าพลังงานรังสีเอ็กซ์ (E) จะเป็นไปตามรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงตำแหน่งลักษณะการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง  
 (Jalilehvand, 2005)

จากรูปที่ 2.6 แสดงตำแหน่งลักษณะสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของแพลทินัม Pt  $L_{III}$ -edge ใน  $K_2[Pt(CN)_4]$  (Jalilehvand, 2005) ซึ่งแบ่งเป็น 4 ส่วน ดังนี้

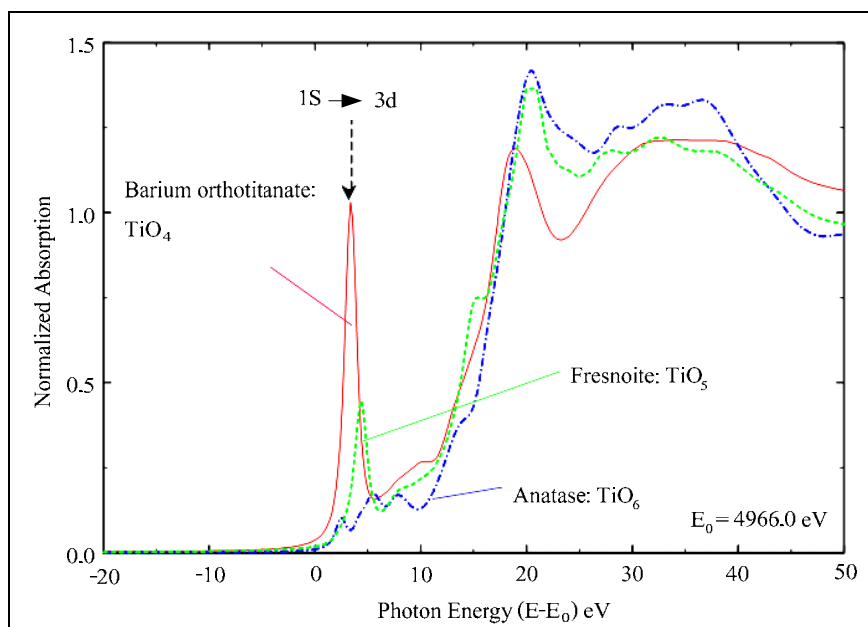
1. Pre-edge คือ ส่วนที่มีพลังงานต่ำกว่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืน ( $E < E_0$ )

2. XANES คือ ส่วนที่มีพลังงานอยู่ในช่วงขอบการดูดกลืนประมาณ โดยบวกลบ 10 eV ( $E = E_0 \pm 10$  eV)

3. Near edge x-ray absorption fine structure (NEXAFS) คือ ส่วนที่มีพลังงานสูงกว่าขอบการดูดกลืนตั้งแต่ 10-50 eV ( $E = E_0 + 10$  ถึง 50 eV)

4. Extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) คือ ส่วนที่มีพลังงานสูงกว่าขอบการดูดกลืนตั้งแต่ 50-1000 eV ( $E = E_0 + 50$  ถึง 1000 eV)

สเปกตรัมในส่วนของ Pre-edge ในสารบางชนิด เช่น ออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน อาจมีพีคเล็ก ๆ เกิดขึ้น ซึ่งเกิดจากการทรานซิชันของอิเล็กตรอนจาก Core-shell ไปสู่ชั้นสูงขึ้นที่ไม่มีอิเล็กตรอน (Unfilled orbital) หรือมีอิเล็กตรอนไม่เต็ม (Half-filled orbital) ได้แก่  $s \rightarrow p$  หรือ  $p \rightarrow d$  โดยลักษณะความสูง และตำแหน่งของ Pre-edge สามารถบ่งบอกถึงความแตกต่างของเลขออกซิเดชัน และตำแหน่งของอะตอม (Local symmetry) (Bare, 2003) เช่น สเปกตรัมการดูดกลืนที่ Ti K-edge ใน  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  และ  $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$  ซึ่งมีเลขออกซิเดชันของไทเทเนียมไอออนเป็น +4 เหมือนกัน แต่อยู่ในตำแหน่งที่มีจำนวนอะตอมแวดล้อมต่างกัน จึงแสดงลักษณะ และความสูงของ Pre-edge ที่แตกต่างกัน ตามรูปที่ 2.7

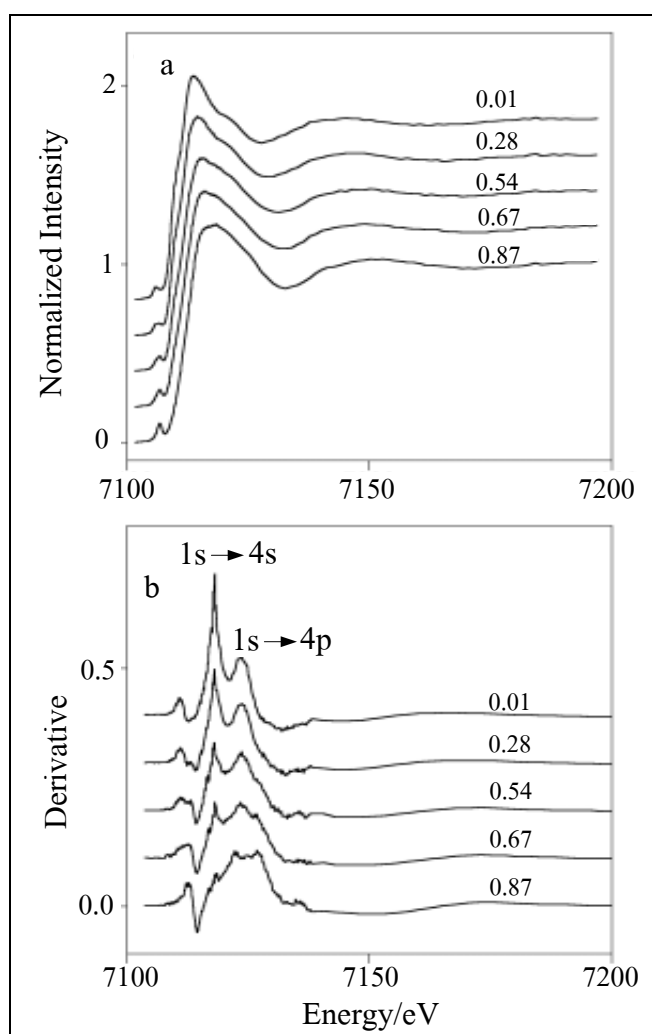


รูปที่ 2.7 แสดงตำแหน่งลักษณะการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง

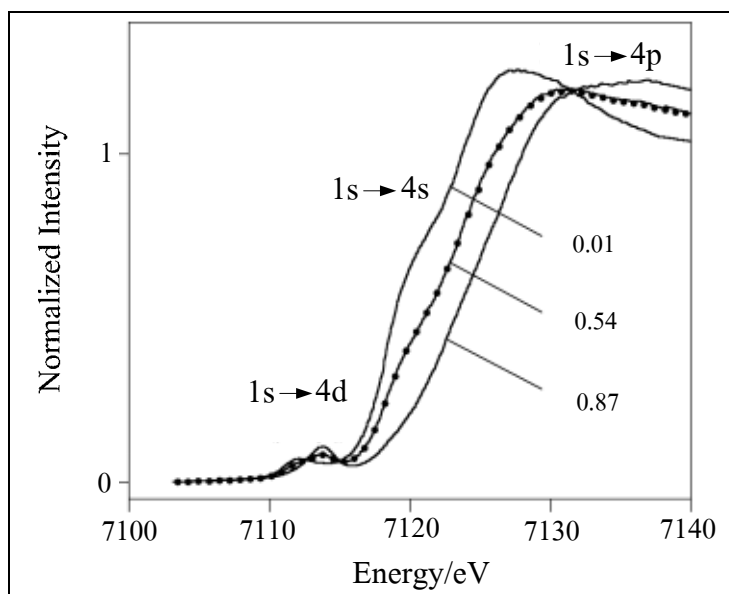
(Jalilehvand, 2005)

### 2.5.2 ตัวอย่างงานวิจัยการหาเลขออกซิเดชันของ Fe โดยเทคนิค XANES

Berry et al (2003) ได้ศึกษาความสัมพันธ์ของเลขออกซิเดชันของ  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  ของแก้วที่มี  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ผสมอยู่ 1% โดยน้ำหนัก โดยสัดส่วนของ  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ในแก้วใช้ Mössbauer spectroscopy ในการวิเคราะห์ซึ่งจะศึกษาในช่วง 0 - 1 โดย  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 0$  หมายถึง แก้วประกอบด้วย Fe ที่มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +2 อยู่ 100% ซึ่งเตรียมโดยใช้บรรยากาศรีดักชัน 100% ตรงกันข้าม  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 1$  หมายถึง แก้วประกอบด้วย Fe ที่มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +3 อยู่ 100% ซึ่งเตรียมโดยใช้บรรยากาศออกซิเดชัน 100% จากนั้นได้นำแก้วที่มีสัดส่วน  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 0 - 1$  ไปหาสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของ Fe อะตอมในแก้วโดยใช้เทคนิค XANES ได้ตามรูปที่ 2.8 และ 2.9

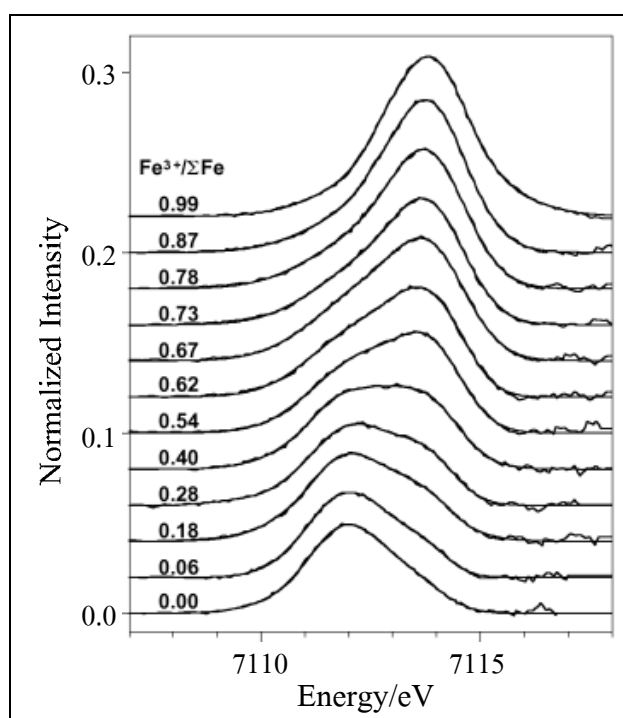


รูปที่ 2.8 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (a) และ Derivative (b) ของแก้วที่มีสัดส่วน  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 0 - 1$  (Berry et al., 2003)

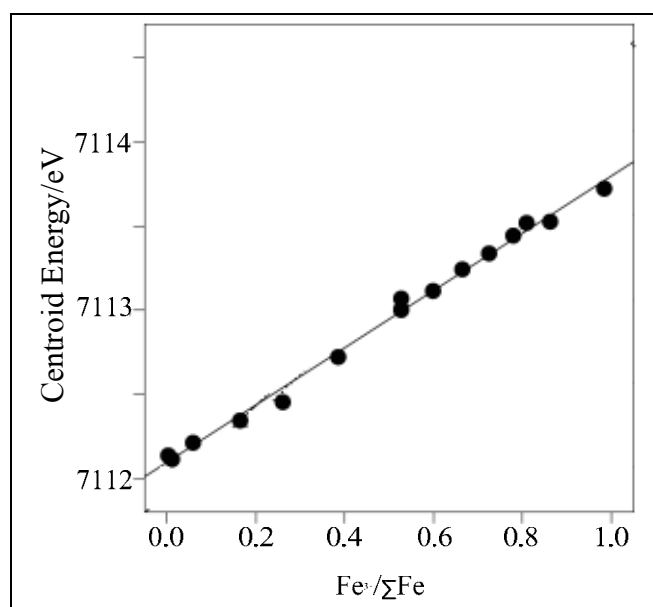


รูปที่ 2.9 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์และตำแหน่งการย้ายระดับพลังงานของ Fe แก้วที่มีสัดส่วน  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 0 - 1$  (Berry et al., 2003)

จากรูปที่ 2.8 และ 2.9 พบว่าสเปกตรัมของ Fe ในช่วงพลังงาน 7100 – 7200 eV เกิดการการย้ายระดับพลังงานของอิเล็กตรอน 3 ช่วง คือ Pre-edge  $1s \rightarrow 3d$  ระหว่าง Pre-edge กับ Main-edge  $1s \rightarrow 4s$  และ K-edge (main edge)  $1s \rightarrow 4p$  ซึ่งเมื่อพิจารณาค่าแห่งของ Pre-edge ของ Fe ในแก้วที่มีสัดส่วนของ  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 0 - 1$  พบว่าตำแหน่ง Pre-edge ขยับไปด้านพลังงานสูงขึ้นเมื่อสัดส่วนของ  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  เพิ่มขึ้น นั่นคือ  $\text{Fe}^{2+}$  ตำแหน่งของ Pre-edge จะอยู่ที่ระดับพลังงานต่ำกว่า  $\text{Fe}^{3+}$  ดังแสดงในรูปที่ 2.10 และเมื่อวาดกราฟหาความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งของ Pre-edge กับสัดส่วนของ  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 0 - 1$  พบว่ามีความสัมพันธ์แบบเส้นตรงซึ่งแสดงตามรูปที่ 2.11

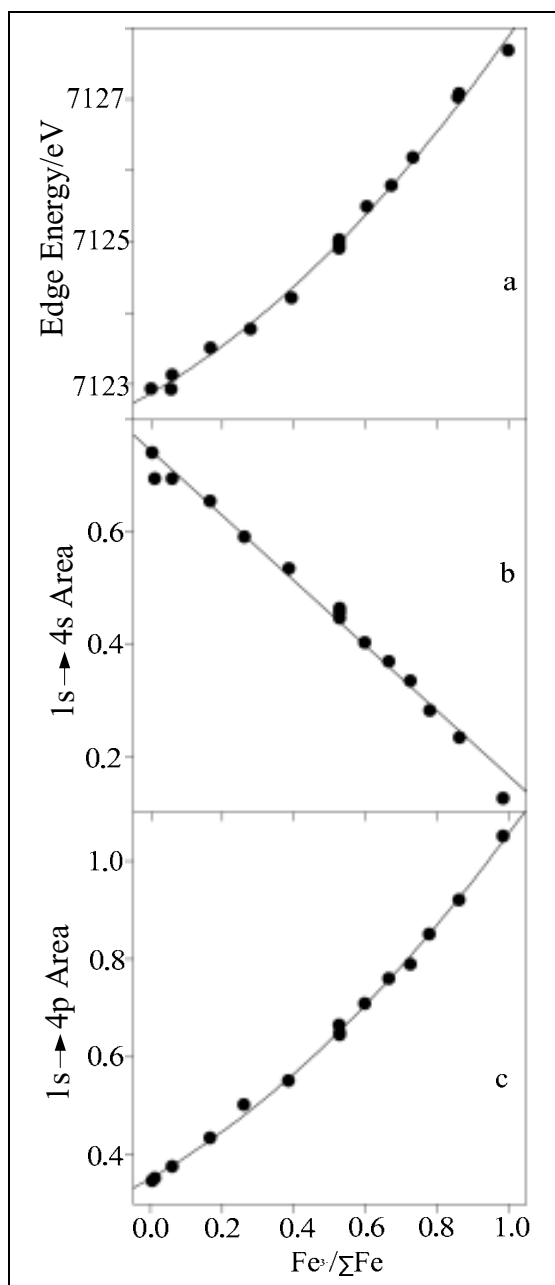


รูปที่ 2.10 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์และตำแหน่ง pre-edge ของ Fe ในแก้วที่มีสัดส่วน  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 0 - 1$  (Berry et al., 2003)



รูปที่ 2.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่ง pre-edge ของ Fe ในแก้ว กับสัดส่วน  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 0 - 1$  (Berry et al., 2003)

ในทำนองเดียวกันเมื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งของ K-edge (main-edge) หรือพื้นที่ใต้กราฟ Derivative ตำแหน่ง  $1s \rightarrow 4p$  หรือ พื้นที่ใต้กราฟ Derivative ตำแหน่ง  $1s \rightarrow 4s$  กับ สัดส่วน  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  ก็มีความสัมพันธ์แบบเส้นตรงเช่นเดียวกันตามรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่ง K-edge (a) พื้นที่ใต้กราฟ Derivative ตำแหน่ง  $1s \rightarrow 4s$  (b)  $1s \rightarrow 4p$  (c) ของ Fe ในแก้วกับ สัดส่วน  $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0 - 1$  (Berry et al., 2003)

### 2.5.3 ส่วนประกอบสำคัญและการเตรียมตัวอย่างสำหรับเทคนิค XANES

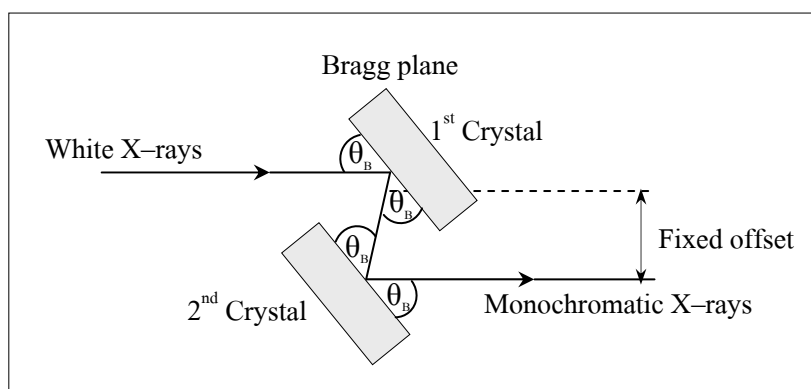
ส่วนประกอบสำคัญในการศึกษา XANES ได้แก่

#### 2.5.3.1 รังสีเอ็กซ์

รังสีเอ็กซ์ที่ใช้งานในเทคนิค XANES นั้นได้มาจากแสงซินโครตรอน (Synchrotron light) คือ แสงที่ได้จากเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน โดยการเร่งอนุภาคที่มีประจุ เช่น อิเล็กตรอน ให้มีความเร็วใกล้ความเร็วแสง และบังคับให้เคลื่อนที่ในแนววงกลมภายในสุญญากาศ ในขณะที่เลี้ยวอิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วนโดยการปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า หรือแสง ที่เรียกว่า “แสงซินโครตรอน” แสงซินโครตรอนเป็นแสงที่มีคุณลักษณะพิเศษ เช่น มีความเข้มแสงและความคมชัดสูงมาก และมีความถี่ตั้งแต่ย่านอินฟราเรดจนถึงรังสีเอ็กซ์ จึงสามารถเลือกช่วงความยาวคลื่นหรือพลังงานตามที่ต้องการใช้งานได้

#### 2.5.3.2 ผลึกคัดเลือกพลังงาน

แสงซินโครตรอนที่ได้จากเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนเป็นแสงขาว (แสงที่รวมกันหลายความถี่) จึงต้องใช้ผลึกเพื่อคัดเลือกพลังงาน (Monochromator crystal) ให้เหลือแต่พลังงานช่วงที่ต้องการใช้งาน ซึ่งอาจใช้ผลึกเพียงชั้นเดียว หรือ 2 ชั้น สำหรับผลึกคัดเลือกพลังงานที่สถานีทดลอง Beamline 8 (BL-8) สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ใช้ระบบผลึก 2 ชั้น ตามรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 การใช้ผลึกคัดเลือกพลังงานจากแสงซินโครตรอน (วันทนา กล้ายสุบรรณ, 2549)



เมื่อแสงซินโครตรอนตกกระทบบนระนาบผลึกตามมุมแบรกก์ (Bragg angle) จะเกิดการสะท้อนแสงออกมาเป็นค่าพลังงานเฉพาะที่ต้องการตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังสมการที่ 2.12

$$n\lambda = 2d \sin(\theta_B) \quad (2.12)$$

เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบอะตอมภายในผลึก  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์  
 $\theta_B$  คือ มุมตกกระทบบนที่วัดจากระนาบของผลึก  
 $n$  คือ ลำดับของการเลี้ยวเบน ( $n = 1$  สำหรับการใช้งานปกติ)

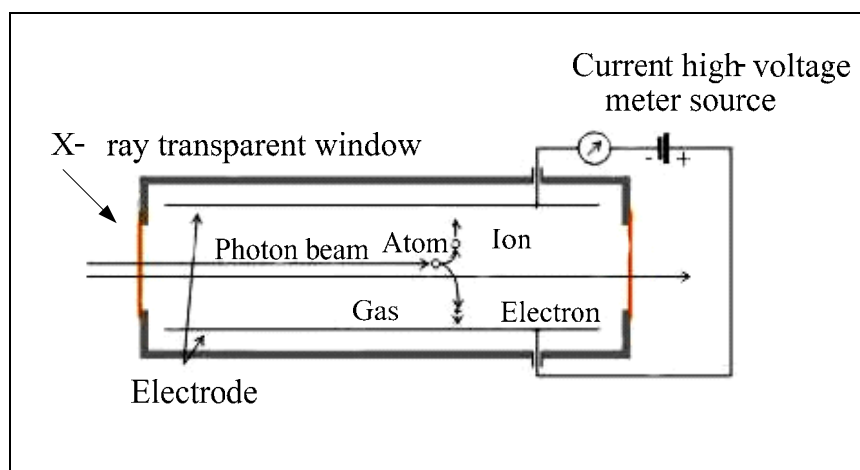
ซึ่งผลึกแต่ละชนิดมีระยะระหว่างระนาบต่างกัน จึงนำมาใช้ในการคัดเลือกพลังงานในช่วงต่างกัน ดังแสดงตัวอย่างตามตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 แสดงตัวอย่างผลึก และระนาบของผลึกที่ใช้ในการคัดเลือกพลังงานจากแสงซินโครตรอน (วันทนา คล้ายสุบรรณ, 2549)

ชนิด (ระนาบ) ของผลึก	ระยะ $2d$ (Å)	ช่วงพลังงานที่ได้จากการสะท้อน (eV)
InSb (111)	7.481	1830-7000
Si (111)	6.271	2180-8350
Ge (220)	4.001	3440-13000

### 2.5.3.3 Ionization chamber

หลังผ่านผลึกคัดเลือกพลังงาน รังสีเอ็กซ์จะถูกวัดความเข้มแสงก่อน และหลังทะลุผ่านตัวอย่างที่ต้องการศึกษา ด้วยอุปกรณ์ที่เรียกว่า Ionization chamber ซึ่งเป็นท่อบรรจุแก๊ส ภายในท่อประกอบด้วยแผ่นโลหะนำไฟฟ้า 2 แผ่นวางขนานห่างกันประมาณ 1-2 เซนติเมตร ต่อเข้ากับไฟฟ้าความต่างศักย์สูง เมื่อมีรังสีเอ็กซ์ผ่านท่อนี้ พลังงานของรังสีเอ็กซ์จะทำให้แก๊สที่บรรจุอยู่ในท่อแตกตัว (Ionization) ออกเป็นไอออนบวก และอิเล็กตรอน และถูกดูดเข้าหาแผ่นโลหะที่มีขั้วไฟฟ้าตรงข้ามกัน ตามรูปที่ 2.14 และเมื่อต่ออุปกรณ์วัดแบบครบวงจร สามารถวัดความเข้มแสงได้จากปริมาณกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการแตกตัวของแก๊ส ซึ่งแก๊สและความดันของแก๊สที่ใช้บรรจุภายใน Ionization chamber ต้องเลือกให้เหมาะสมกับช่วงพลังงานที่ต้องการใช้ในการทดลองด้วย



รูปที่ 2.14 หลักการทำงานของ Ionization chamber (University of Wuppertal, 2000)

#### 2.5.3.4 การเตรียมตัวอย่างสำหรับวัด XANES

ตัวอย่างสำหรับที่จะใช้ทดสอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบทะลุผ่านต้องมีลักษณะเป็นแผ่นที่มีความหนาประมาณ 5-30 ไมโครเมตร สำหรับตัวอย่างที่เป็นผงต้องเกลี่ยผงให้เป็นแผ่นโดยประกบติดด้วยเทปกาวที่ทำจากวัสดุโพลีอิมได์ (Polyimide) หรือเทป Kapton หรืออื่น ๆ ซึ่งต้องมีความหนาไม่น้อยกว่า 25 ไมโครเมตร และไม่มีการปนเปื้อนจากอะตอมของธาตุที่ต้องการศึกษา สำหรับตัวอย่างที่เป็นของเหลวต้องมีอุปกรณ์ใส่เป็นพิเศษ และอาจต้องทำการแช่แข็งตัวอย่างให้อยู่ในสถานะของแข็งก่อน

### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง วิเคราะห์และทดสอบแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

อุปกรณ์	ผู้ผลิต	แบบ/รุ่น
เครื่องชั่ง	Denver Instrument Company	TC-254
รางปด	Milano	-
Magnetic stirrer	Fisher Scientific	-
Hot plate	PMC	-
Particle size analyzer	Cluter	LS100Q
pH meter	Sartorius	Docu-pH Meter
Vacuum pump	GAST	DAA-V515A-ED
Transmission electron microscope (TEM)	JEOL	JEM 2010
Simultaneous thermal analyzer (STA)	TA Instruments	SDT 2960
X-ray diffractometer (XRD)	Bruker	D5005
Hydraulic press	Carver	2702
Cold isostatic press (CIP)	Kobelco	Dr CIP
Scanning electron microscope (SEM)	JEOL	JSM-6400
Dilatometer	Netzsch	DIL 402EP
DC power supply	Agilent	E3620A
Multimeter (สำหรับอ่านค่าอุณหภูมิ)	Hewlett Packard	HP 973A
Multimeter (สำหรับวัดความต่างศักย์)	Fluke	189
High resistance meter (สำหรับวัดกระแส)	Agilent	3458A

ในงานวิจัยนี้ ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ  $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$  ( $M = W Mo Mn Co Ni$ ) โดยใช้วิธีการเตรียมผงตัวอย่าง 3 วิธีเปรียบเทียบกัน ได้แก่

1. วิธี Solid state reaction ใช้ชื่อย่อว่า SS
2. วิธีตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) ใช้ชื่อย่อว่า CPT
3. วิธี Citrate gel ใช้ชื่อย่อว่า CG

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองทั้ง 3 วิธี แสดงในตารางที่ 3.2 3.3 และ 3.4 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลองด้วยวิธี Solid state reaction

ประเภทสาร	ชื่อการค้า	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
สารตั้งต้น	Strontium carbonate	$SrCO_3$	99.9%	Aldrich
	Ferric oxide	$Fe_2O_3$	>98%	Fluka
ตัวกลางสำหรับ บดผสม	เอทานอล	$C_2H_5OH$	99.8%	Liquor Distillery Organization

ตารางที่ 3.3 สารเคมีที่ใช้ในการทดลองด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

ประเภทสาร	ชื่อการค้า	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
สารตั้งต้น	Strontium (II) nitrate	$Sr(NO_3)_2$	99.5%	Kanto
	Iron (III) nitrate enneahydrate	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	99%	Kanto
สารที่ช่วยให้ ตกตะกอน	Ammonium carbonate	$(NH_4)_2CO_3$	-	Riedel-de Haën
ตัวทำละลาย	Deionized water	$H_2O$		

ตารางที่ 3.4 สารเคมีที่ใช้ในการทดลองด้วยวิธี Citrate gel

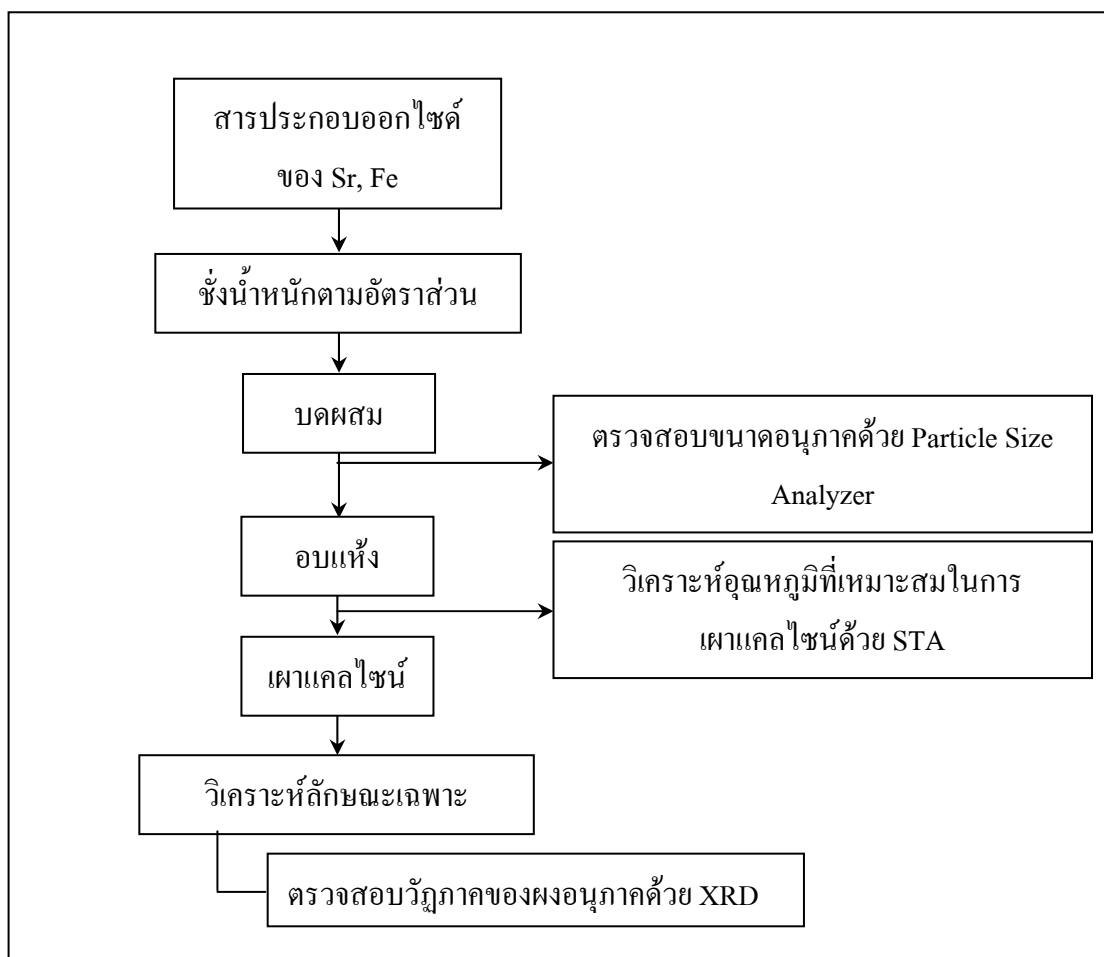
ประเภทสาร	ชื่อการค้า	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
สารตั้งต้น	Strontium (II) nitrate	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99.5%	Kanto
	Iron (III) nitrate enneahydrate	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99%	Kanto
	Ammonium molybdate powder	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	81-83%	Ajax Fine chem
	Manganese (II) nitrate 4-hydrate	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	97%	AnalaR
	Ammonium (meta) tungstate hydrate	$\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_{41}\text{W}_{12}$	99%	Fluka
	Nickel (II) nitrate hexahydrate	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	Kanto
	Cobalt (II) nitrate hexahydrate	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	Panreac Univar
สารเชื้อเพลิง (Fuel)	Citric acid	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99.7%	AnalaR
ตัวทำละลาย	Deionized water	$\text{H}_2\text{O}$		

ตารางที่ 3.5 สัดส่วนปริมาณการโด๊ปที่ใช้ในการทดลอง

สูตร	ปริมาณการโด๊ป (mol%)					วิธีการเตรียม
	W	Mo	Mn	Co	Ni	
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$						SS CPT CG
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$	10					CG
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_{7\pm\delta}$	20					CG
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{W}_{0.6}\text{O}_{7\pm\delta}$	30					CG
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.2}\text{W}_{0.8}\text{O}_{7\pm\delta}$	40					CG
$\text{Sr}_3\text{FeWO}_{7\pm\delta}$	50					CG
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$		10				CG
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_{7\pm\delta}$		20				CG
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Mo}_{0.6}\text{O}_{7\pm\delta}$		30				CG
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_{7\pm\delta}$		40				CG
$\text{Sr}_3\text{FeMoO}_{7\pm\delta}$		50				CG
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$			10			CG
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{7\pm\delta}$			20			CG
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{7\pm\delta}$			30			CG
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{7\pm\delta}$			40			CG
$\text{Sr}_3\text{FeMnO}_{7\pm\delta}$			50			CG
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$				10		CG
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{7\pm\delta}$				20		CG
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{7\pm\delta}$				30		CG
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{7\pm\delta}$				40		CG
$\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{7\pm\delta}$				50		CG
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$					10	CG
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{7\pm\delta}$					20	CG
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{7\pm\delta}$					30	CG
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{7\pm\delta}$					40	CG
$\text{Sr}_3\text{FeNiO}_{7\pm\delta}$					50	CG

### 3.2 วิธีการทดลอง

การศึกษาเปรียบเทียบการเตรียมผงอนุภาคทั้ง 3 วิธี มีขั้นตอนและวิธีการทดลอง แสดงดังรูปที่ 3.1 3.2 และ 3.3



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Solid state reaction

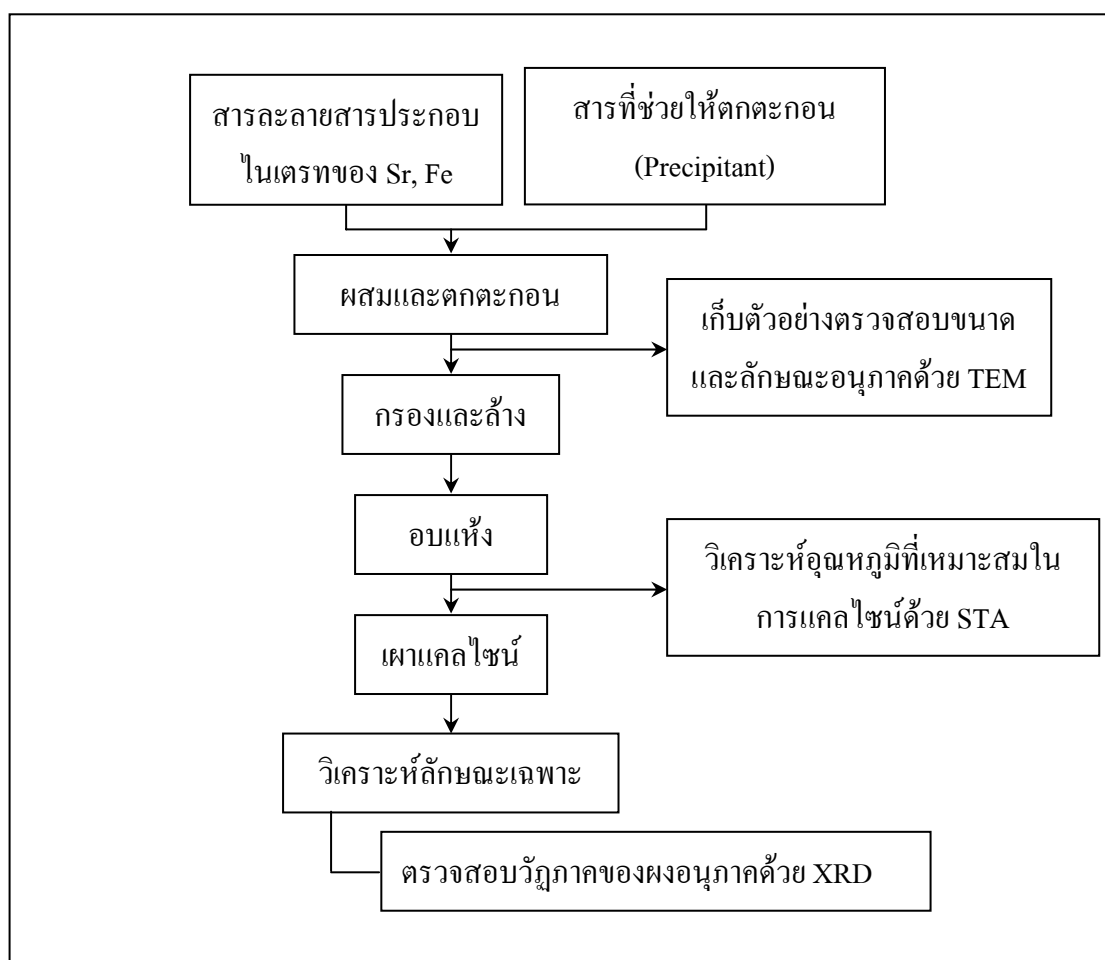
จากรูปสามารถแบ่งเป็นขั้นตอนและวิธีการทดลองโดยละเอียด ดังนี้

#### 3.2.1 การเตรียมผงตัวอย่าง

##### 3.2.1.1 การเตรียมผงตัวอย่างด้วยวิธี Solid state reaction

ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Solid state reaction แสดงในรูปที่ 3.1 ในงานวิจัยนี้จะใช้ชื่อของผงอนุภาคที่เตรียมด้วยวิธี Solid state reaction เป็น “สูตรเคมี-SS” เช่น  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS โดยอธิบายขั้นตอนการเตรียมได้ดังนี้

1. ชั่งสารตั้งต้นดังแสดงในตาราง 3.2 ตามสัดส่วนที่กำหนดในแต่ละสูตรดังตารางที่ 3.5
2. นำสารในข้อ 1. มาใส่ขวดบดที่ทำจากวัสดุโพลีเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (High density polyethylene : HDPE) โดยใช้ลูกบดที่ทำจากอลูมินา และใช้เอทานอลเป็นตัวกลาง บดผสมกันเป็นเวลา 5 ชั่วโมง แล้วสุ่มตัวอย่างไปทดสอบขนาดอนุภาค
3. นำสารผสมในข้อ 2. ไปอบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1 คืน เพื่อระเหยเอทานอลออก
4. นำผงแห้งไปบดด้วยโกร่ง และนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่วิเคราะห์ได้จาก STA



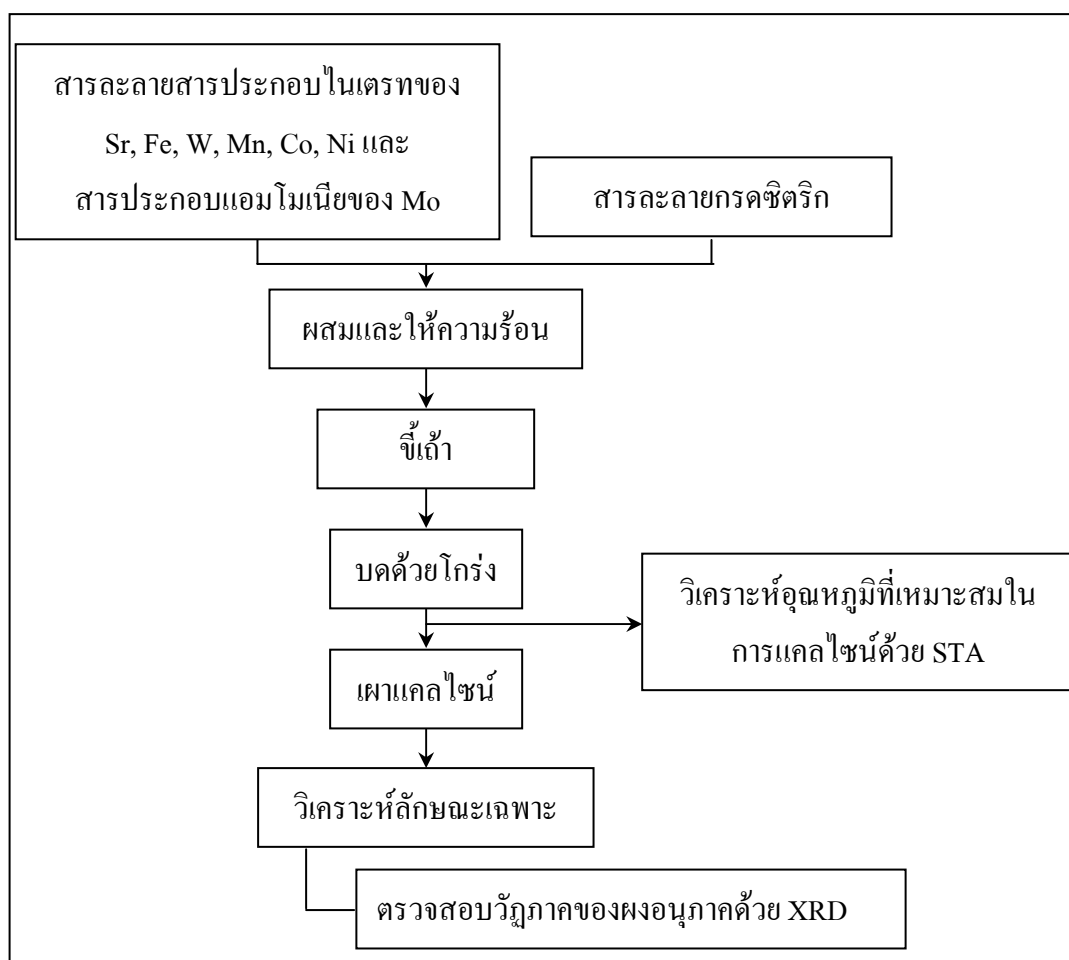
รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม



### 3.2.1.2 การเตรียมผงตัวอย่างด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค  $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม แสดงในรูปที่ 3.2 ในงานวิจัยนี้จะใช้ชื่อของผงอนุภาคที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) เป็น “สูตรเคมี-CPT” เช่น  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ -CPT โดยอธิบายขั้นตอนการเตรียมได้ดังนี้

1. ชั่งน้ำหนักสารตั้งต้นตามตาราง 3.3 ตามสัดส่วนที่กำหนดในแต่ละสูตรในตารางที่ 3.5 แล้วนำไปละลายในน้ำ Deionized water ให้มีความเข้มข้นรวมของไอออนบวกเท่ากับ 0.2 โมลาร์
2. ชั่งน้ำหนักสารที่ช่วยให้ตกตะกอน แอมโมเนียมคาร์บอเนต  $((NH_4)_2CO_3)$  และละลายในน้ำ Deionized water ให้มีความเข้มข้น 1.5 โมลาร์ จากนั้นนำสารละลายไปต้มบนแผ่นความร้อน (Hot plate) รักษาอุณหภูมิไว้ที่  $70^\circ C$
3. หยดสารละลายในเตรตในข้อ 1. ลงในสารละลายสารที่ช่วยให้ตกตะกอนในข้อ 2 ด้วยความเร็วในการหยด 4-5 มิลลิลิตร/นาที พร้อมกับการกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
4. กวนทิ้งไว้ (Aging) ที่อุณหภูมิ  $70^\circ C$  เป็นเวลา 30 นาที
5. ดูดตัวอย่างตะกอนหลัง Aging ไปตรวจสอบขนาดและลักษณะอนุภาคด้วย TEM
6. นำมากรองโดยใช้วิธี Suction filtration โดยใช้กระดาษกรองขนาดรูเปิด 0.2 ไมครอน วางซ้อนทับขนาดรูเปิด 1 ไมครอน เพื่อให้สามารถกรองอนุภาคขนาดเล็กได้ดียิ่งขึ้น และล้างตะกอนด้วยน้ำ Deionized water 4 ครั้ง และล้างครั้งสุดท้ายด้วยเอทานอล
7. นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ  $120^\circ C$  เป็นเวลา 1 คืน
8. นำผงแห้งไปบดด้วยโกร่ง และนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่วิเคราะห์ได้จาก STA



รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Citrate gel

### 3.2.1.3 การเตรียมผงตัวอย่างด้วยวิธี Citrate gel

ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาค  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Citrate gel แสดงในรูปที่ 3.3 ในงานวิจัยนี้จะใช้ชื่อของผงอนุภาคที่เตรียมด้วยวิธี Citrate gel เป็น “สูตรเคมี-CG” เช่น  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG โดยอธิบายขั้นตอนการเตรียมได้ดังนี้

1. ชั่งน้ำหนัก สารตั้งต้นในตาราง 3.4 ตามสัดส่วนในตารางที่ 3.5 และละลายในน้ำ Deionized water
2. ชั่งน้ำหนักกรดซิตริก น้ำหนักโมลเป็น 1.5 เท่า ของน้ำหนักโมลรวมของไอออนบวกในสารในเตรท และละลายกรด ซิตริก ในน้ำ Deionized water
3. เติมสารละลายกรดซิตริกลงในสารละลายในเตรทในข้อ 1. พร้อมกับการกวนผสมด้วยแท่งกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 5 นาที

4. นำแท่งกวนแม่เหล็กออก และให้ความร้อนกับสารละลายบนแผ่นความร้อน (Hot plate) เพื่อระเหยตัวทำละลายออก ซึ่งจะทำให้สารละลายกลายเป็นเจล (Gel)
5. ให้ความร้อนต่อไปจนกระทั่งเจลเริ่มแห้งและพองฟูเป็นโฟม (Foam) และจะเกิดการเผาไหม้ด้วยตนเอง (Self combustion หรือ Auto ignition) กลายเป็นเถ้า (Ash)
6. นำผงเถ้าไปบดด้วยโกร่ง และนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่วิเคราะห์ได้จาก STA

### 3.2.2 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของผงตัวอย่าง

#### 3.2.2.1 การหาขนาดและรูปร่างของอนุภาค

ศึกษาขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์โดยวิธี Solid state reaction ด้วยเครื่องทดสอบการกระจายตัวของอนุภาคโดยใช้วิธีการทดสอบ ดังนี้

1. ใช้หลอดหยด (Dropper) ใส่น้ำอนุภาคหลังจากบด
2. หยดน้ำอนุภาคเข้าเครื่องทดสอบขนาดอนุภาคจนได้ค่าความขุ่นที่กำหนดของเครื่องทดสอบ

3. Run เครื่องเพื่อวิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาค ศึกษาขนาด และรูปร่างของอนุภาคที่สังเคราะห์โดยวิธีตกตะกอนร่วมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope : TEM) โดยใช้วิธีการทดสอบ ดังนี้

1. ใช้หลอดหยด (Dropper) ใส่น้ำอนุภาค โดยเก็บตะกอนหลังจาก Aging เป็นเวลา 30 นาที
2. หยดตะกอนลงบนแผ่น Grid ทองแดงที่เคลือบด้วยคาร์บอน
3. อบให้แห้งแล้วนำไปตรวจวิเคราะห์

#### 3.2.2.2 การตรวจสอบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ผงตัวอย่าง

ตรวจวิเคราะห์อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้หลังจากอบแห้งแล้ว ด้วยเครื่อง Simultaneous thermal analyzer (STA) โดยใช้วิธีการทดสอบ ดังนี้

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

### 3.2.2.3 การตรวจสอบวิฤภาคของผงอนุภาค

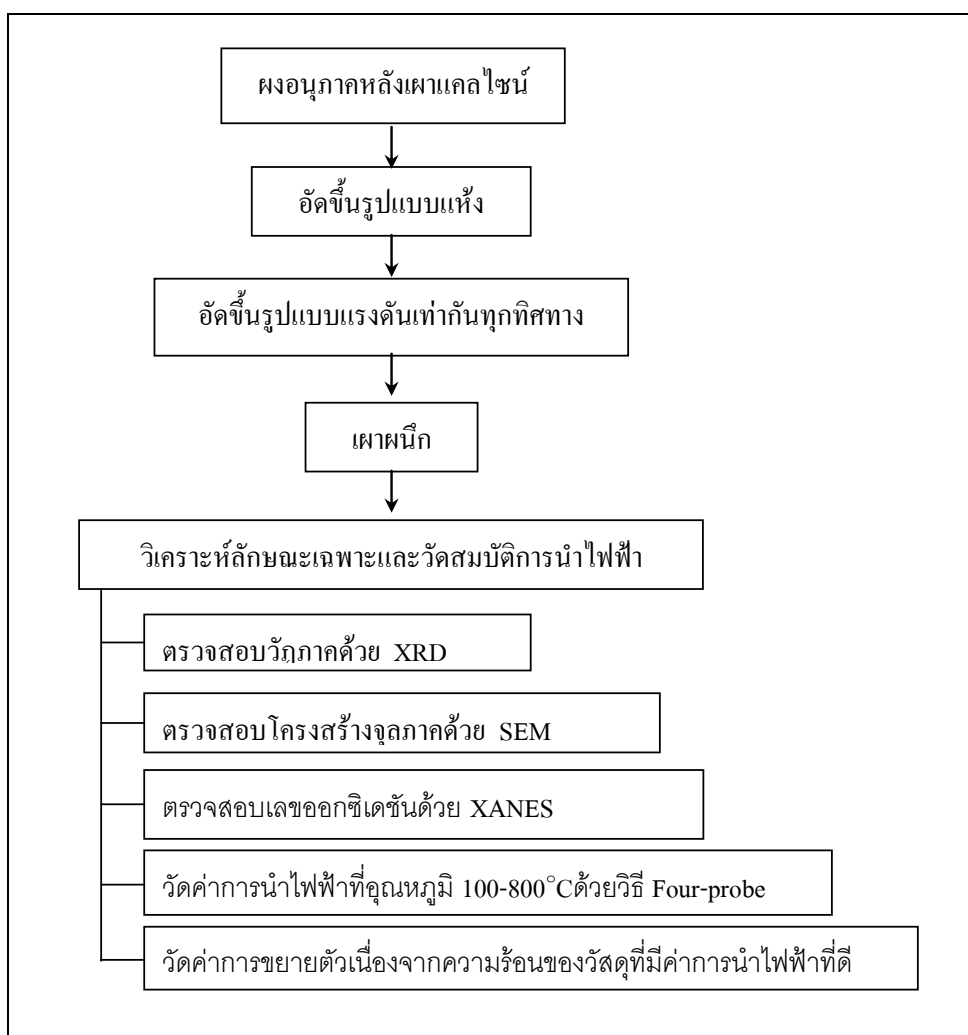
ตรวจวิเคราะห์วิฤภาคของผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้หลังเผาแคลไซน์ ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) ใช้  $\text{Cu K}\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดรังสี โดยมีวิธีการทดสอบ ดังนี้

1. ใส่ผงตัวอย่างลงในกรอบใส่ผงตัวอย่าง (Sample holder)
2. ใช้แผ่นกระจกกดผงตัวอย่างที่อยู่ในกรอบใส่ผงตัวอย่างให้เรียบ

และอัดแน่น

3. นำไปตรวจวิเคราะห์ในช่วง  $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$  Step size =  $0.02^\circ$

Time per step = 0.3 วินาที สักย์ไฟฟ้า = 40 kV กระแสไฟฟ้า = 40 mA



รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการขึ้นรูป เผาผนึกและวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ

### 3.2.3 การขึ้นรูป

#### 3.2.3.1 การขึ้นรูปโดยการอัดแห้ง (Dry press)

นำผงอนุภาคที่ผ่านการเผาแคลไซน์มาซึ่ง แล้วบรรจุในแม่แบบ (Die) Stainless steel แล้วทำการอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic press) โดยใช้แม่แบบชนิดอัดขึ้นงานเป็นแผ่นกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร สำหรับขึ้นงาน ที่จะนำไปตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค และใช้แม่แบบชนิดอัดขึ้นงานเป็นแท่งสี่เหลี่ยมขนาดกว้าง 6.5 มิลลิเมตร ยาว 30 มิลลิเมตร สำหรับขึ้นงานที่จะนำไปวัดค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อน และวัดค่าการนำไฟฟ้า โดยใช้แรงดันในการอัด 50 MPa และเวลาอัดแห้ง 10 วินาที

#### 3.2.3.2 การขึ้นรูปแบบแรงดันเท่ากันทุกทิศทาง (Cold isostatic press, CIP)

นำขึ้นงานที่ได้จากการขึ้นรูปโดยการอัดแห้ง มาอัดขึ้นรูปด้วยเครื่อง CIP เพื่อเพิ่มความหนาแน่นและความแข็งแรงให้กับขึ้นงาน โดยเตรียมตัวอย่างสำหรับการอัด ดังนี้

1. นำขึ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปโดยการอัดแห้งในข้อ 3.2.3.1 มาห่อหุ้มด้วยถุงยางอนามัย เพื่อป้องกันไม่ให้ขึ้นงานถูกปนเปื้อนจากของเหลวที่อยู่ภายในภาชนะความดันของเครื่อง CIP
2. ใช้เครื่องปั๊ม (Vacuum pump) ดูดอากาศออก ให้ภายในถุงยางอนามัยเป็นสุญญากาศ เพื่อป้องกันการแตกของถุงยางอนามัยขณะได้รับแรงอัด
3. นำตัวอย่างในข้อ 2. ไปอัดขึ้นรูปด้วยเครื่อง CIP โดยใช้แรงดันในการอัด 200 MPa และเวลาอัดแห้ง 5 นาที

#### 3.2.4 การเผาผนึก (Sintering)

นำขึ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยการอัดแบบแรงดันเท่ากันทุกทิศทาง มาเผาผนึก เพื่อเพิ่มความหนาแน่นให้ขึ้นงานโดยเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 1220°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 4°C/นาที และเวลาเผาแห้ง 2 ชั่วโมง

#### 3.2.5 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของขึ้นงาน

ศึกษาลักษณะ โครงสร้างจุลภาคของตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึก ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope : SEM) โดยใช้ขั้นตอนในการทดสอบ ดังนี้

1. เตรียมตัวอย่างจากขึ้นงานชนิดเม็ดกลมแบน โดยการหักขึ้นงานตามขวาง
2. นำตัวอย่างจากข้อ 1. มาติดลงบนแท่นติดตัวอย่าง (Stub) ด้วยเทปคาร์บอน จากนั้นจึงนำตัวอย่างไปตรวจวิเคราะห์ โดยใช้ความต่างศักย์ 20 kV กำลังขยาย 3000 - 10000 เท่า

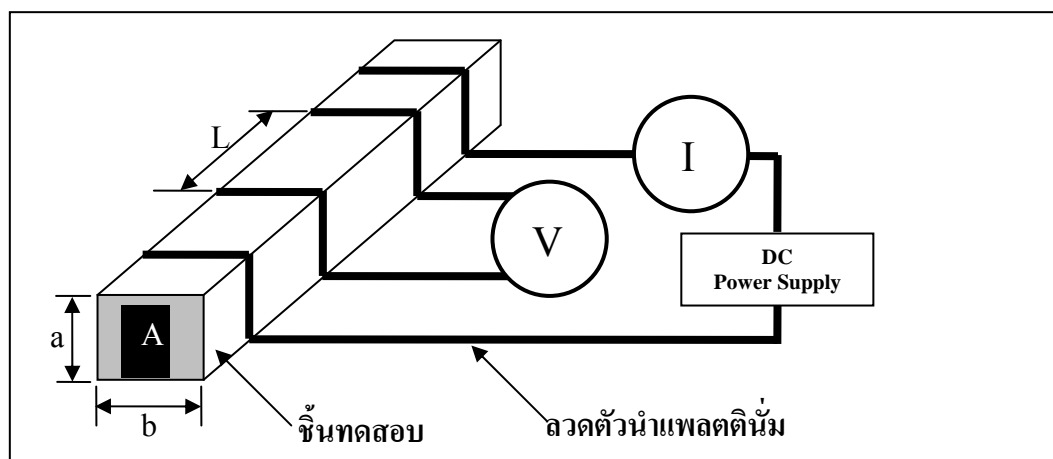
### 3.2.6 การวัดค่าการนำไฟฟ้า

ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของตัวอย่างหลังเผาผนึก ด้วยวิธี DC 4-point measurement โดยใช้ขั้นตอนในการทดสอบ ดังนี้

1. ใช้ชิ้นงานแบบแท่งสี่เหลี่ยม โดยไม่ต้องใช้ทองทาเพื่อเป็นขั้วไฟฟ้า
2. วัดขนาดหน้าตัดของชิ้นงาน (พื้นที่  $A = a \times b$  ในรูปที่ 3.5)
3. นำชิ้นงานมาพันติดกับปลายลวดแพลทินัมที่อยู่บนฐานวางตัวอย่าง (Sample holder) โดยพันลวดแพลทินัมเป็น 4 ตำแหน่ง และวัดระยะระหว่างลวดคู่ใน (ระยะ  $L$  ในรูปที่ 3.5)
4. ใส่ฐานวางตัวอย่างพร้อมตัวอย่างเข้าไปในเตาท่อ (Tube furnace) โดยให้ปลายลวดแพลทินัมอีกด้านยื่นออกมานอกปลายท่อของเตา เพื่อใช้ในการต่อวงจร
5. ต่อปลายลวดแพลทินัมอีกด้านหนึ่งเข้ากับเครื่องจ่ายพลังงานกระแสตรง (DC Power supply) และมัลติมิเตอร์ (Multimeter) เป็นวงจรตามรูปที่ 3.5
6. เปิดเครื่อง DC Power supply เพื่อจ่ายพลังงานกระแสตรงให้กับชิ้นงาน โดยใช้ค่าแรงดัน 1.5 V
7. ให้ความร้อนกับชิ้นงานในเตา ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ  $4^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$  วัดค่าความต่างศักย์ (Voltage, V) และค่ากระแสไฟฟ้า (Current, I) จากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ  $800^{\circ}\text{C}$  ทุก ๆ  $5^{\circ}\text{C}$
8. และนำค่า  $A$   $L$   $V$  และ  $I$  มาคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้า ตามสมการที่ (3.1)

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

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



รูปที่ 3.5 การต่อวงจรเพื่อวัดค่าการนำไฟฟ้าแบบ DC 4-point measurement

### 3.2.7 การตรวจสอบเลขออกซิเดชันของ Fe

ตรวจสอบเลขออกซิเดชันของ Fe ด้วยเทคนิค XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) ที่สถานีทดลอง Beamline 8 (BL-8) ของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอนแห่งชาติ (องค์การมหาชน) โดยใช้วิธีการทดสอบ ดังนี้

1. ตัดเทป Kapton ลงบนแผ่นเฟรมพลาสติก
2. ใส่ผงตัวอย่างที่ได้จากการบดชิ้นงานหลังเผาผนึกแล้วลงในช่องของแผ่นเฟรมบนเทปด้านที่เป็นกาว และใช้ด้านแบนของช้อนตักสารเกลี่ยผงตัวอย่างให้ติดบนเทปอย่างสม่ำเสมอ
3. ใช้เทป Kapton ปิดทับตัวอย่างให้ผนึกอยู่ในช่องของแผ่นเฟรม

นำไปตรวจวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบทะลุผ่าน (Transmission mode) ที่ชั้น K (K-edge absorption) ของ Fe โดยใช้ Ge(220) Double-crystal เป็นผลึกคัดเลือกพลังงาน ใช้ Fe-foil เพื่อสอบเทียบพลังงาน และใช้  $\text{FeSO}_4$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  เป็นสารมาตรฐานสำหรับอ้างอิงพลังงานของ  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  ตามลำดับ ทำการวัดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วงพลังงาน 7100-7220 eV (เนื่องจากเป็นช่วงพลังงานที่ทำให้เกิดการย้ายของอิเล็กตรอนชั้น K ของอะตอมเหล็ก) Step size = 0.25 eV Time per step = 1 วินาที

### 3.2.8 การตรวจสอบค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อน

วัดสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของตัวอย่างหลังเผาผนึกด้วยเครื่อง Dilatometer โดยใช้ตัวอย่างชนิดแท่งสี่เหลี่ยมนำไปวัดค่าการขยายตัวในอากาศ ในช่วงอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 1000°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3°C/นาที

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

#### 4.1 การศึกษาเปรียบเทียบวิธีที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

โดยศึกษาเปรียบเทียบการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Solid state reaction วิธีตกตะกอนร่วมและวิธี Citrate gel เพื่อหาวิธีที่สามารถสังเคราะห์ให้เกิดเฟสเดียวได้โดยใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และเวลาการเผาแห้งต่ำที่สุด

##### 4.1.1 การสังเคราะห์ $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ด้วยวิธี Solid state reaction

สำหรับการศึกษาการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Solid state reaction ใช้ชื่อย่อเป็น  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS โดยงานวิจัยนี้ควบคุมเวลาที่ใช้ในการบดผสมเป็นเวลา 5 ชั่วโมง และศึกษาเฉพาะอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์เพื่อให้เกิดเฟสเดียว โดยใช้เตาเผาไฟฟ้าเผาในบรรยากาศปกติ

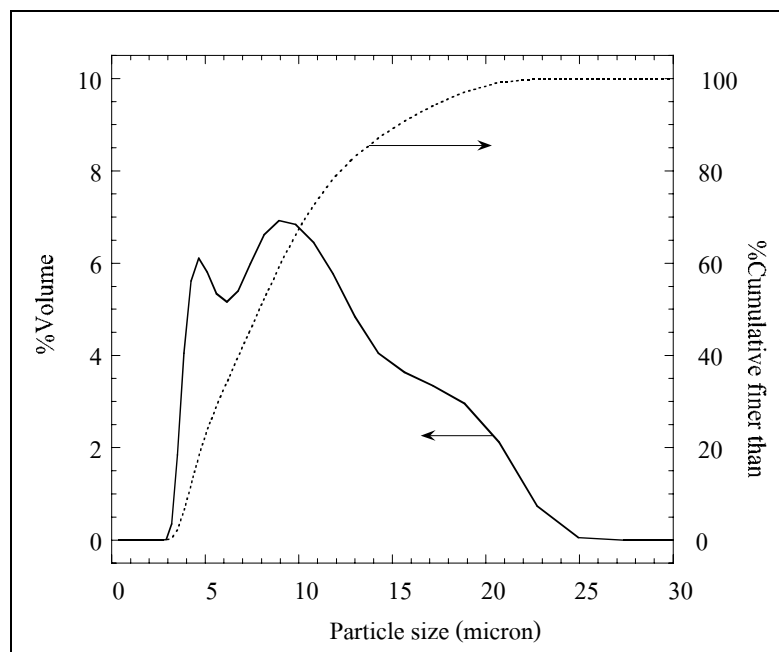
##### 4.1.1.1 การวิเคราะห์ขนาดอนุภาค

จากผลวิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาคของสารผสมตั้งต้น คือ สตรอนเชียมคาร์บอเนต และไอร์ออน (III) ออกไซด์ หลังจากบดผสมเปียกเป็นเวลา 5 ชั่วโมงโดยใช้ตัวกลางเป็นเอทานอล แสดงตามรูปที่ 4.1 พบว่าการกระจายตัวของอนุภาคหลังบดเป็นแบบระฆังคว่ำอยู่ในช่วง 3 – 25 ไมโครเมตร ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยประมาณ 8 ไมโครเมตร มีปริมาณการกระจายอนุภาคเท่ากับ 50%

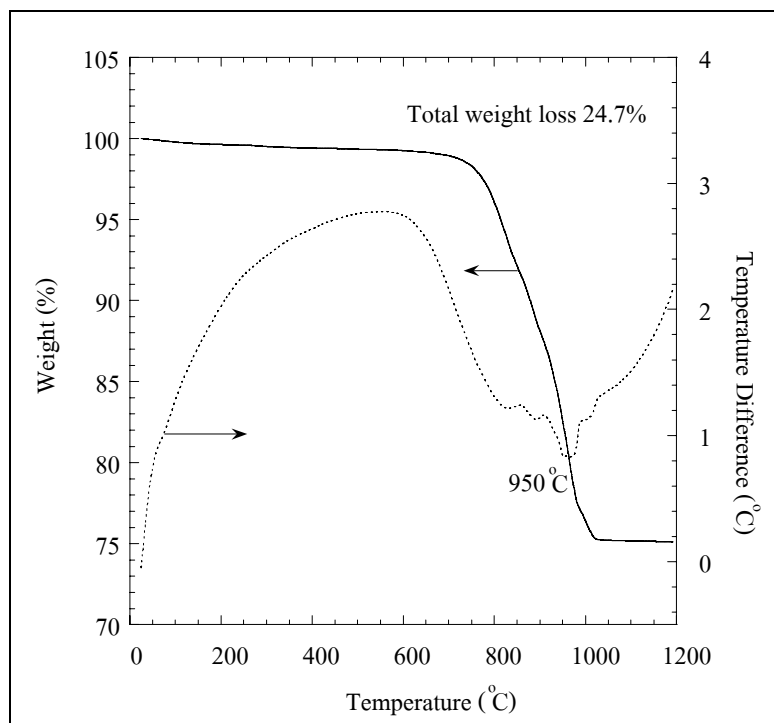
##### 4.1.1.2 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและน้ำหนักระหว่างเผาของผงอนุภาค  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังบดและอบแห้งแล้วนั้นแสดงตามรูปที่ 4.2 พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น น้ำหนักของผงอนุภาคเริ่มลดลงจนกระทั่งอุณหภูมิประมาณ 800°C น้ำหนักของผงอนุภาคได้ลดลงอย่างรวดเร็วจนถึงอุณหภูมิประมาณ 1050°C น้ำหนักของผงอนุภาคจึงเริ่มคงที่และไม่ลดลงอีก เมื่อพิจารณากราฟการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิช่วง 800-1050°C พบว่าเกิดปฏิกิริยาดูดความร้อน และที่อุณหภูมิสูงกว่า 1050°C จนถึง 1200°C พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิใด ๆ เกิดขึ้นอีก ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นเนื่องจากความร้อนจึงเริ่มตั้งแต่อุณหภูมิ 800°C เป็นต้นไป



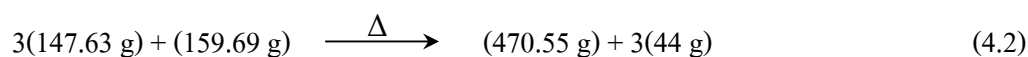
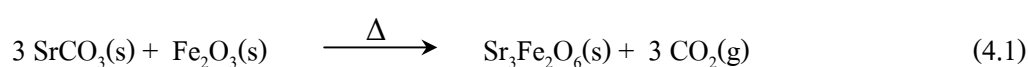


รูปที่ 4.1 แสดงผล PSD ของสารตั้งต้นหลังบดผสมที่ใช้สังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS



รูปที่ 4.2 แสดงผล DTA/TG ของสารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังอบ

จากรูปที่ 4.2 พบว่าน้ำหนักของสารตั้งต้นลดลงอย่างรวดเร็วในช่วงอุณหภูมิ 700-950°C ซึ่งอธิบายตามสมการที่ 4.1 ได้ว่าเมื่อสารตั้งต้นสตรอนเชียมคาร์บอเนต 3 โมล ทำปฏิกิริยา เนื่องจากความร้อนกับไอร์ออน (III) ออกไซด์ 1 โมล เกิดเป็นสตรอนเชียมไอร์ออน ออกไซด์ 1 โมล และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 3 โมล ซึ่งจากการคำนวณปริมาณ CO<sub>2</sub> ที่หายไป เท่ากับ 21.91% แต่จากการวิเคราะห์น้ำหนักที่หายไปหลังเผาโดย TGA เท่ากับ 24.73% ซึ่งแตกต่างกัน 2.82% ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้นที่ไม่ถึง 100% และความชื้น ในบรรยากาศที่ถูกดูดเข้าไปในสารตั้งต้น



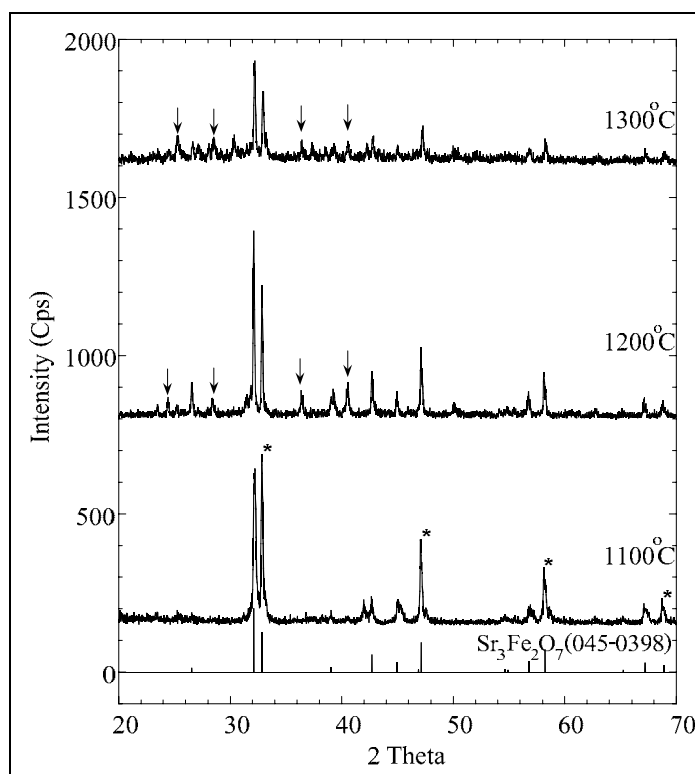
ปริมาณ CO<sub>2</sub> ที่หายไป เท่ากับ  $[3(44 \text{ g})] \times 100 / \{[3(147.63 \text{ g})] + (159.69 \text{ g})\} = 21.91\%$

จากข้อมูลกราฟ DTA/TG ทำให้รู้ว่าปฏิกิริยาเนื่องจากความร้อนเกิด ในช่วงอุณหภูมิ 800-1050°C การเผาแคลไซต์จึงทำการเผาแซ่ที่อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยา และศึกษา วิทยาของ Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7±δ</sub>-SS หลังเผาแคลไซต์ด้วย XRD แต่ถ้าผลการศึกษาพบว่าการเกิดเฟสของ Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7±δ</sub>-SS ยังไม่สมบูรณ์ก็จะเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซต์โดยงานวิจัยนี้จะศึกษาการเผา แคลไซต์ในช่วงอุณหภูมิ 1100-1300°C

#### 4.1.1.3 วิทยาของสารหลังการเผาแคลไซต์

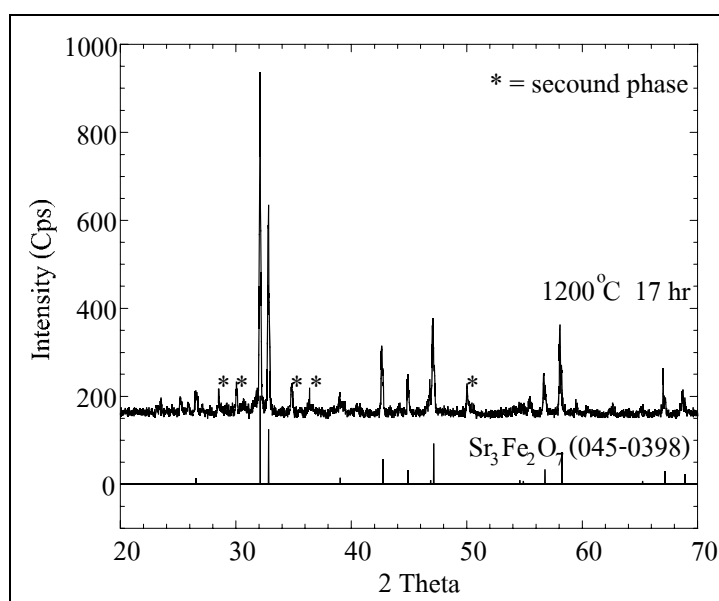
การศึกษาวิทยาด้วย XRD ของสารผสม สตรอนเชียมคาร์บอเนต และ ไอร์ออน (III) ออกไซด์ หลังการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1100-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงใน รูปที่ 4.3 แม้ข้อมูลจาก DTA/TG แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเนื่องจากความร้อนจะสิ้นสุดที่อุณหภูมิสูง กว่า 1050°C แต่เมื่อเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1100°C พบว่าไม่เกิดเฉพาะเฟสของ Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> แต่จะ พบว่าเกิดเฟสของ SrFeO<sub>3</sub> ปะปนอยู่ด้วย ดังแสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน (\*) ในรูปที่ 4.3 เมื่อเพิ่ม อุณหภูมิเผาแคลไซต์เป็น 1200°C เฟสของ SrFeO<sub>3</sub> จะหายไปแต่เฟสของ Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ก็ยังไม่เกิดเฟส เดี่ยวโดยสมบูรณ์ แต่ยังคงมีฟิสิกส์ที่ไม่สามารถจำแนกได้ปะปนอยู่ดังแสดงด้วยเครื่องหมายลูกศรลง (↓) และเมื่อทดลองเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1300°C พบว่าเกิดเฟสลักษณะเดียวกันกับการเผา แคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1200°C คือ ยังไม่เกิดเฟสเดี่ยวของ Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> แต่ยังคงมีฟิสิกส์ที่ไม่สามารถจำแนก ได้ปะปนอยู่ และเมื่อเปรียบเทียบปริมาณ และความสูงของฟิสิกส์ที่ไม่สามารถจำแนกได้ที่อุณหภูมิ 1300°C นี้จะมากกว่าการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1200°C อยู่มาก ดังนั้นจากการทดลองดังกล่าว

อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาแคลไซด์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ -SS สำหรับงานทดลองนี้คือที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$



รูปที่ 4.3 แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิ  $1100$ - $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

สำหรับการทดลองเผาแคลไซด์สาร  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  พบว่าเวลาในการเผาแซ่่นั้นขึ้นอยู่กับปริมาณสาร หากมีปริมาณมากต้องเพิ่มเวลาเผาแซ่ให้นานขึ้น และต้องนำมาบดและเผาซ้ำ ซึ่งอาจมากกว่า 1 ครั้ง เพื่อให้ได้เฟสเดี่ยวของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS ที่ชัดเจนขึ้น รูปที่ 4.4 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS ที่ได้หลังจากการเผาแคลไซด์ซ้ำที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลารวม 17 ชั่วโมง ซึ่งได้เฟสที่มีพีคตรงกันกับพีคของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  (JCPDS No.045-0398) ชัดเจนมากขึ้น แต่พบว่ายังมีเฟสอื่นปะปนอยู่ดังแสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน (\*) แสดงว่าการสังเคราะห์สาร  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Solid state reaction ทำให้เกิดเฟสเดี่ยวได้ยาก ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการผสมเข้ากันของสารตั้งต้นยังไม่ดีพอ หรือขนาดอนุภาคหลังบดของสารตั้งต้นมีความละเอียดไม่เพียงพอ จึงทำให้การเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากความร้อนยังไม่สมบูรณ์



รูปที่ 4.4 แสดงผล XRD ของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -SS หลังเผาแคลไซน์ซ้ำ ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลารวม 17 ชั่วโมง

#### 4.1.2 กรณีที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

สำหรับการศึกษาการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) ใช้ชื่อย่อเป็น  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CPT

##### 4.1.2.1 ลักษณะของการตกตะกอน

สำหรับการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมในงานวิจัยนี้ดัดแปลงจากวิธีการสังเคราะห์ Sr- and Mg-doped  $\text{LaGaO}_3$  ในงานวิจัยของ Nam, S C., et al., 2007 โดยการละลายสารประกอบไนเตรตด้วยน้ำ Deionized water ให้มีความเข้มข้นรวมเป็น 0.2 โมลาร์ จากนั้นละลายสารที่ช่วยให้ตกตะกอนแอมโมเนียมคาร์บอเนต ด้วยน้ำ Deionized water ให้มีความเข้มข้น 1.5 โมลาร์ และใช้วิธีตกตะกอนโดยการหยดสารละลายไนเตรตลงในสารช่วยให้ตกตะกอนที่มีการกวนตลอดเวลา โดยควบคุมอุณหภูมิระหว่างหยดสารละลายไนเตรตที่  $70^\circ\text{C}$  จากนั้นพักไว้เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาโดยสมบูรณ์ยิ่งขึ้นเป็นเวลา 30 นาที โดยระหว่างพักต้องกวนอยู่ตลอดเวลา

จากการสังเกตลักษณะของสารละลาย และวัดค่า pH ของสารละลายแต่ละชนิดที่ใช้ในการสังเคราะห์สาร  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม แสดงผลดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ลักษณะ และค่า pH ของสารละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$

ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

ประเภทสาร	ชื่อสาร	สูตรเคมี	ความเข้มข้น (โมลาร์)	ลักษณะ สารละลาย	pH
สารตั้งต้น	Strontium (II) nitrate	$Sr(NO_3)_2$	0.12	ของเหลว ใสไม่มีสี	~ 5.9
	Iron (III) nitrate enneahydrate	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0.08	ของเหลว สีแดง เหลือง	~ 1.3
สารช่วย ตกตะกอน	Ammonium carbonate	$(NH_4)_2CO_3$	1.5	ของเหลว ใสไม่มีสี	~ 8.9

เมื่อผสมสารละลายไนเตรตเข้าด้วยกัน แล้วหยดลงในสารช่วยให้ตกตะกอนแอมโมเนียมคาร์บอเนต ที่ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ  $70^\circ C$  นั้นค่า pH ที่วัดได้ในแต่ละขั้นตอนและลักษณะสีของตะกอนที่สังเกตเห็น แสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่า สารละลายผสมระหว่างสตรอนเชียมไนเตรต และไอรอนไนเตรตแอนเนไฮไดรตเกิดตกตะกอนทันทีเมื่อหยดลงในสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนตที่อุณหภูมิ  $70^\circ C$

ตารางที่ 4.2 ลักษณะ และค่า pH ของสารละลายที่อุณหภูมิห้องและที่ 70°C ลักษณะของตะกอน ที่สังเกตได้เมื่อใช้สารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 1.5 โมลาร์ เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน เพื่อเตรียม  $Sr_3Fe_2O_{7\pm 6}$ -CPT

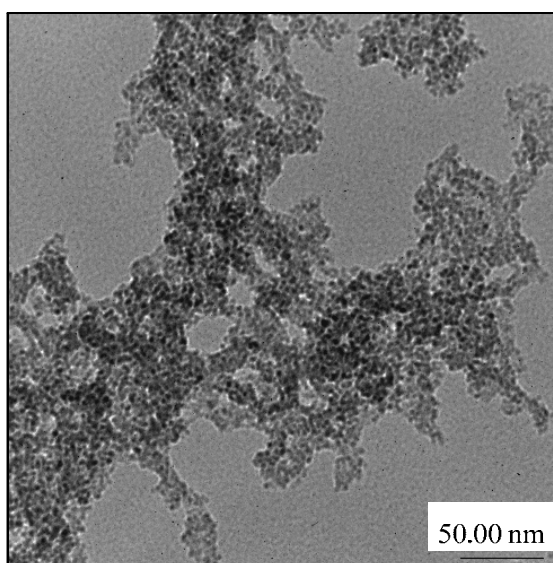
ขั้นตอน	pH ที่ อุณหภูมิห้อง	pH ที่ 70°C	ลักษณะของ สารละลาย	ลักษณะของ ตะกอน
1. ผสมสารละลายไนเตรตเข้าด้วยกัน	~ 1.8	-	ของเหลวสี แดงเหลือง	ไม่เกิด ตะกอน
2. สารช่วยตกตะกอน แอมโมเนียมคาร์บอเนต	~ 8.9	~ 8.4	ของเหลวใส ไม่มีสี	ไม่เกิด ตะกอน
3. หยดสารละลายไนเตรตลงใน สารละลายแอมโมเนียม คาร์บอเนต	-	~ 8.3	-	เริ่มเกิด ตะกอนสี แดงส้มทันที
4. พักไว้ที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 30 นาที	-	~ 8.1	-	เกิดตะกอน สีแดงส้ม

จากตารางที่ 4.2 พบว่า เมื่อผสมสารละลายไนเตรตของสตรอนเทียม และไอรอนเข้าด้วยกัน พบว่ามีสภาพเป็นกรด และเมื่อหยดสารละลายไนเตรตของสตรอนเชียมและ ไอรอนลงในสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนตที่มีสภาพเป็นด่างนั้นพบว่าเกิดตกตะกอนสีแดงส้ม ทันทีที่หยดลงไป และเมื่อหยดสารละลายเกลือจนหมด แล้วพักไว้ให้เกิดปฏิกิริยาโดยสมบูรณ์แล้ว จึงวัดค่า pH ของสารละลายพบว่ามีสภาพเป็นด่าง จากนั้นนำหลอดหยดมาดูดตะกอนหยดลงบน คาร์บอนกริดเพื่อนำไปศึกษาลักษณะรูปร่างและขนาดของตะกอนที่ได้ด้วย TEM จากนั้นจึงกรอง ตะกอนออกหมดแล้วนำไปอบให้แห้ง

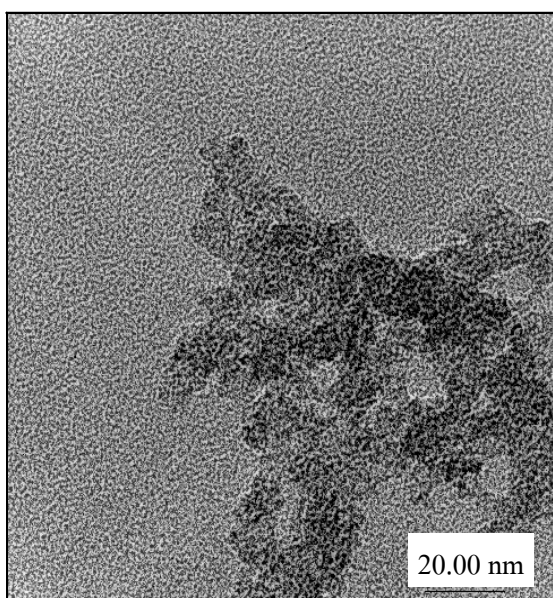
#### 4.1.2.2 รูปร่างและขนาดของอนุภาค

การศึกษารูปร่างและขนาดอนุภาคของตะกอนจากการสังเคราะห์  $Sr_3Fe_2O_{7\pm 6}$ -CPT หลังพักไว้ 30 นาที โดยดูด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ซึ่งรูปร่างและขนาดของตะกอนที่สังเกตได้ แสดงดังรูปที่ 4.5 - 4.6

จากรูปที่ 4.5 จะเห็นว่าตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายไนเตรตของ สารตั้งต้นสตรอนเชียม และไอรอนลงในสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนตมีลักษณะเป็นอนุภาค ขนาดเล็กเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน และเมื่อเพิ่มกำลังขยาย พบว่าลักษณะรูปร่างของตะกอนมีรูปร่างที่ ไม่แน่นอน และมีขนาดประมาณ 20 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 4.6



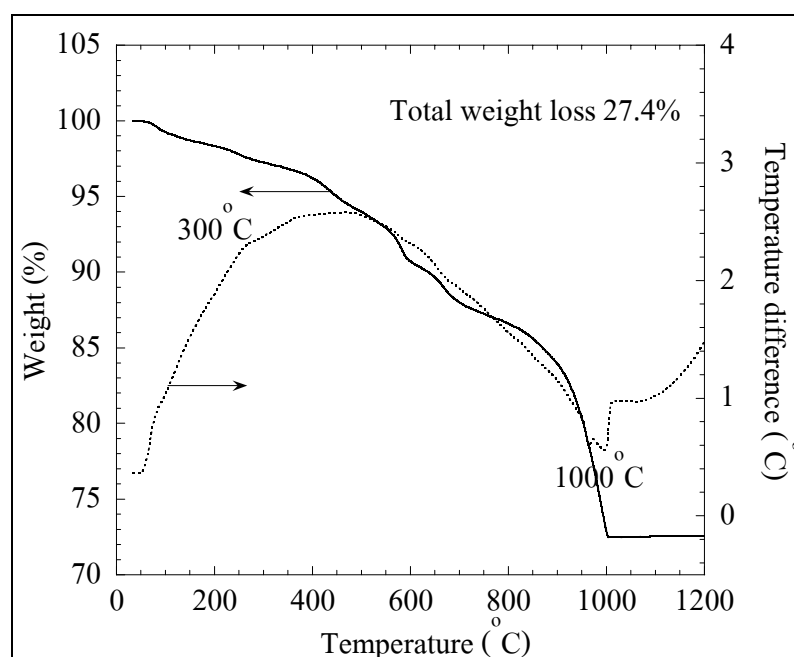
รูปที่ 4.5 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของตะกอน  
ที่ได้จากการหยดสารละลายผสมระหว่างสตรอนเทียมไนเตรด และไอรอน  
ไนเตรดลงในสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนตที่อุณหภูมิ 70°C



รูปที่ 4.6 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 120000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของตะกอน  
ที่ได้จากการหยดสารละลายผสมระหว่างสตรอนเทียมไนเตรด และไอรอน  
ไนเตรดลงในสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนตที่อุณหภูมิ 70°C

#### 4.1.2.3 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ระหว่างเผาของตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายผสม ระหว่าง สตอนเทียมไนเตรด กับไอรอนไนเตรดแอนเน็ไฮเดรตลงในสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนต เพื่อสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  หรือใช้ชื่อย่อเป็น  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CPT แสดงดังรูปที่ 4.7 พบว่าปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิประมาณ  $300^\circ\text{C}$  และ  $1000^\circ\text{C}$  และที่อุณหภูมิสูงกว่า  $1100^\circ\text{C}$  ไม่พบปฏิกิริยาเนื่องจากความร้อนเกิดขึ้น



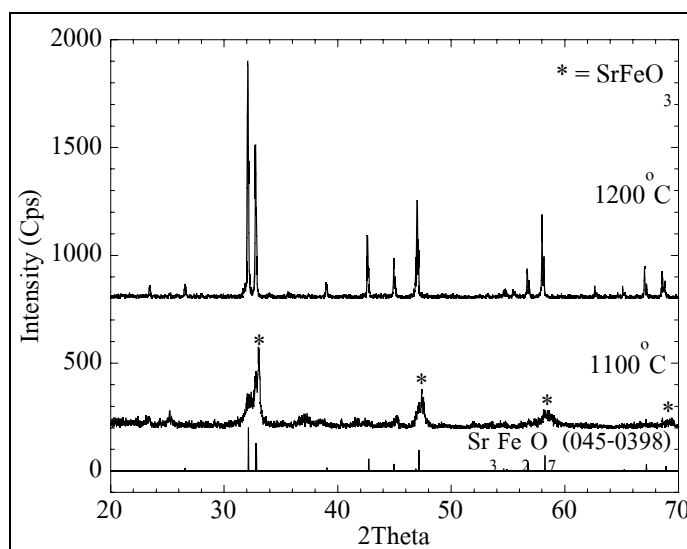
รูปที่ 4.7 แสดงผล DTA/TG ของตะกอนที่ได้จากการสังเคราะห์

$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CPT หลังอบ

#### 4.1.2.4 วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์

รูปที่ 4.8 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของตะกอนที่ได้จากการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CPT หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1100$ - $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  จะยังไม่เกิดเฟสของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  แต่จะพบว่าเกิดเฟสของ  $\text{SrFeO}_3$  ดังแสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน (\*) แต่เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  พบว่าเกิดเฟสของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ซึ่งมีพีคตรงกับกับ JCPDS No. 045-0398 อย่างชัดเจน





รูปที่ 4.8 แสดงผล XRD ของของตะกอนที่ได้จากการหยดสารละลายผสมระหว่าง สตรอนเทียมไนเตรต และไอรอนไนเตรดลงในสารละลายแอมโมเนียม คาร์บอเนตหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100-1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากผล XRD ในรูปที่ 4.8 อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับเผาแคลไซน์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CPT คือ 1200°C ถึงแม้ว่าการเตรียมอนุภาคด้วยวิธีตกตะกอนร่วมจะใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เท่ากับการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction แต่การเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม จะช่วยลดเวลาในการเผาแห้งลงได้ ทั้งนี้เนื่องจากการเตรียมอนุภาคด้วยวิธีตกตะกอนร่วม สามารถผสมรวมกันเป็นเนื้อเดียวกัน และได้ผงอนุภาคขนาดเล็กมากระดับนาโนเมตรจึงทำให้เกิดปฏิกิริยา เนื่องความร้อนได้ง่ายกว่าวิธี Solid state reaction

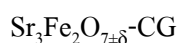
#### 4.1.3 กรณีที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel

สำหรับการศึกษาการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Citrate gel ใช้ชื่อย่อเป็น  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG

##### 4.1.3.1 การเปลี่ยนแปลงสภาพของสารเมื่อได้รับความร้อน

สำหรับการสังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel ในงานวิจัยนี้คัดแปลงจาก วิธีการสังเคราะห์  $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$  ในงานวิจัยของ Qingha, Y., et al., 2008 จากสารตั้งต้นที่เป็น ไนเตรต และกรดซิตริก โดยใช้อัตราส่วน 1 โมลของปริมาณโมลรวมของไอออนบวกในสาร ไนเตรตต่อปริมาณโมลของกรดซิตริกเป็น 1:1.5 นำมาผสมกันแล้วนำไปให้ความร้อน ด้วย Hot plate โดยลักษณะของสารละลายที่เกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อได้รับความร้อนแสดงตาม ตารางที่ 4.3

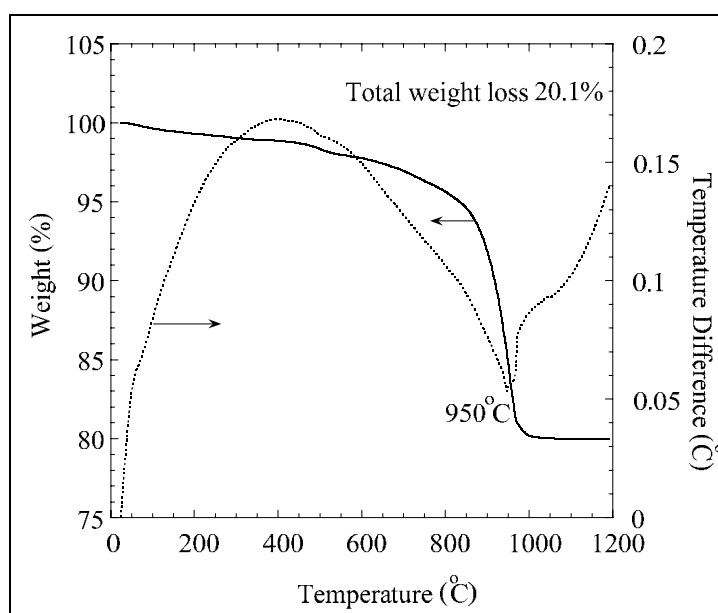
ตารางที่ 4.3 แสดงลักษณะและการเปลี่ยนแปลงของสารละลายตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์



สาร	ลักษณะของสาร	pH	อุณหภูมิ ของ Hot plate
สารละลายสตรอนเทียมไนเตรด + ไอรอนไนเตรดแอนเน็ยไฮเดรต	สีส้มใส	< 1	-
สารละลายกรดซิตริก	ใส ไม่มีสี	1.3	-
สารละลายสตรอนเทียมไนเตรด + ไอรอนไนเตรดแอนเน็ยไฮเดรต + กรดซิตริก	สีส้มใส	< 1	~ 30°C
เริ่มเคี้ยว	สีส้มใส	-	~ 120°C
เริ่มเปลี่ยนเป็น Gel	สีน้ำตาล ข้นหนืด	-	~ 180°C
เปลี่ยนเป็น Foam	สีน้ำตาล พองฟู กรอบ	-	~ 200°C
เกิดการเผาไหม้	เถ้าสีเทาดำ	-	~ 200°C

#### 4.1.3.2 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

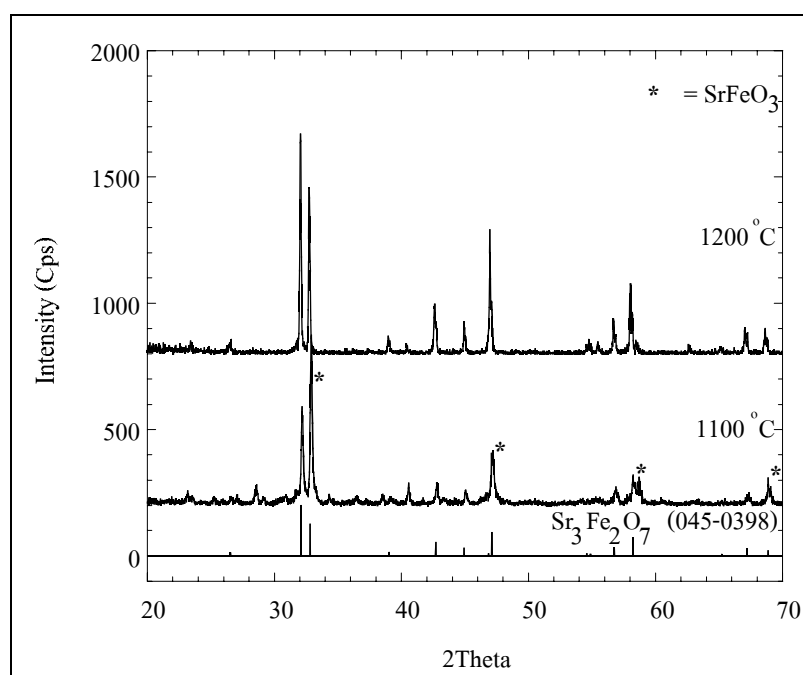
ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และน้ำหนักที่หายไประหว่างเผาของซีเถ้าที่ได้จากการเผาไหม้ของสารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm 6}$  ด้วยวิธี Citrate gel โดยใช้สัดส่วนโมลรวมของไอออนบวกในสารไนเตรดต่อปริมาณ โมลของกรดซิตริกเป็น 1:1.5 แสดงตามรูปที่ 4.9 ซึ่งจากรูปพบว่าน้ำหนักจะหายไปอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ 800°C เป็นต้นไปและน้ำหนักเริ่มคงที่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000°C ซึ่งน้ำหนักหายไปหลังเผาทั้งหมดถึง 1200°C อยู่ที่ 20.1%



รูปที่ 4.9 แสดงผล DTA/TG ของซีเถ้าหลังเกิดการเผาไหม้ของสารตั้งต้น  
ที่ใช้ในสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG

#### 4.1.3.3 วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์

รูปที่ 4.10 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของตัวอย่าง  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG ที่เตรียมโดยใช้กรดซัลฟิวริกที่มีน้ำหนักโมลเป็น 1.5 เท่า ของน้ำหนักโมลรวมของไอออนบวกในสารไนเตรต หลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเอง และหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100-1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1100°C เริ่มเกิดเฟสที่มีพีคตรงกันกับ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  (JCPDS No. 045-0398) แต่ยังคงมีเฟสของ  $\text{SrFeO}_3$  เจือปนดังแสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน (\*) แต่เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1200°C จึงได้เฟสเดี่ยวของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับเผาแคลไซน์สาร  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG คือ 1200°C



รูปที่ 4.10 แสดงผล XRD ของซีเมนต์สารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100-1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เมื่อเปรียบเทียบการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Citrate gel กับวิธี Solid state reaction และวิธีตกตะกอนร่วม จะเห็นได้ว่าวิธี Citrate gel และวิธีตกตะกอนร่วม ถึงแม้ว่าจะใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เท่ากับวิธี Solid state reaction แต่ใช้เวลาเผาแซ่น้อยกว่า ทั้งนี้เนื่องจากการสังเคราะห์ด้วยสองวิธีนี้ได้สารที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน และมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction และเมื่อเปรียบเทียบการสังเคราะห์วิธีตกตะกอนร่วมกับ วิธี Citrate gel พบว่าวิธีตกตะกอนร่วมมีขั้นตอนการสังเคราะห์ที่ยุ่งยากกว่า ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้วิธี Citrate gel สำหรับการเตรียมสารประกอบในสูตรที่มีตัวได้ปของสารพื้นฐานที่เป็น  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

#### 4.2 การศึกษาผลของตัวได้ปต่อการเกิดเฟสในสารพื้นฐาน $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

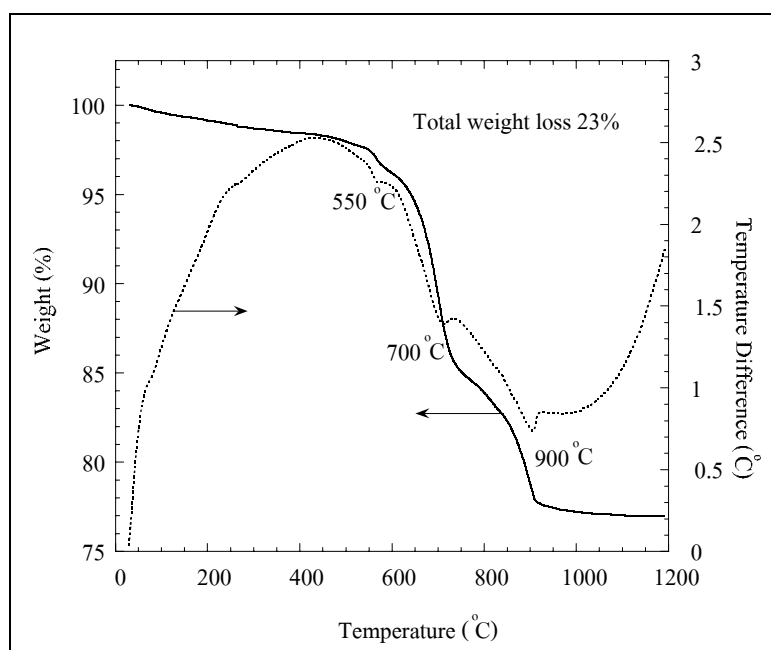
การได้ป Mn Mo W Co และ Ni เข้าไปในตำแหน่งของ Fe ในสารพื้นฐาน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  คาดว่าจะช่วยปรับปรุงให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นเนื่องจากการได้ปด้วยธาตุที่มีเลขออกซิเดชันสูงกว่า  $\text{Fe}^{2+/3+}$  จะทำให้เกิด Oxygen non-stoichiometry เพิ่มขึ้น โดยในขั้นต้นได้ทำการศึกษาถึงผลของปริมาณการ ได้ป ต่อการเกิดเฟสเดี่ยวของสาร โดยใช้วิธีการสังเคราะห์สารด้วยวิธี Citrate gel

#### 4.2.1 กรณีได้ป Mn ในตำแหน่งของ Fe

สังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  เมื่อ  $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  และ 1

##### 4.2.1.1 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

รูปที่ 4.11 แสดงผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และน้ำหนักที่หายไประหว่างเผาของผงซีเถ้าที่ได้จากการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้น คือ สตรอนเทียมไนเตรต แมงกานีสไนเตรต และไอรอนไนเตรตแอนเนียไฮเดรต ผสมกับสารละลายกรดซัลฟริก ซึ่งใช้สังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{FeMnO}_{7\pm\delta}$ -CG ซึ่งเป็นตัวอย่างที่มีปริมาณการได้ป Mn สูงที่สุดในกลุ่มตัวอย่างที่ศึกษา เพื่อใช้เป็นตัวแทนของกลุ่มตัวอย่างนี้ ซึ่งจากรูปไม่พบพีค DTA และน้ำหนักไม่เปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิ สูงกว่า  $1000^\circ\text{C}$  ดังนั้นการเผาแคลไซน์จะเผาที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  เป็นต้นไป น้ำหนักที่หายไปทั้งหมดหลังเผาถึง  $1200^\circ\text{C}$  อยู่ที่ 23%

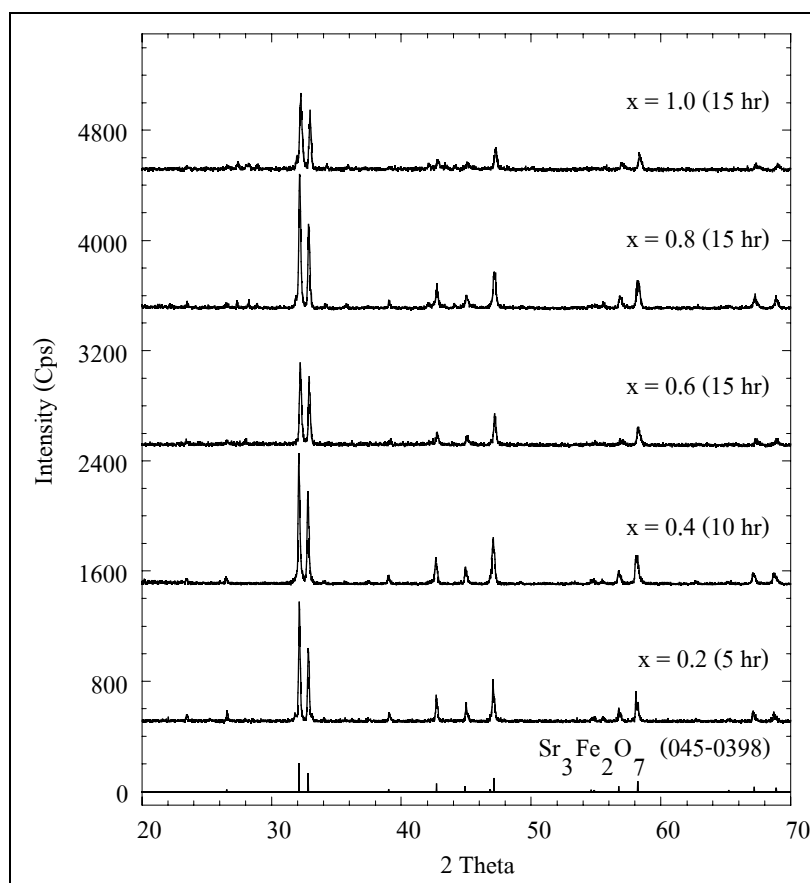


รูปที่ 4.11 แสดงผล DTA/TG ของเถ้าหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{FeMnO}_{7\pm\delta}$ -CG

##### 4.2.1.2 วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์

รูปที่ 4.12 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของผงซีเถ้าที่ได้จากการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  พบว่าเมื่อได้ปด้วย Mn ในปริมาณ  $x = 0.2-1.0$  ส่งผลให้เวลาที่ใช้เผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น โดยจำเป็นต้องทำการบดและ

เผาแคลไซน์ซ้ำจึงจะเกิดเฟสที่มีพิกตรงกันกับ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  (JCPDS No. 045-0398) โดยการเพิ่มปริมาณ Mn ทำให้เวลาการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นตามไปด้วยโดย  $x = 0.6 - 1.0$  ใช้เวลาเผาแคลไซน์ซ้ำรวม 15 ชั่วโมง



รูปที่ 4.12 แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 5-15 ชั่วโมง

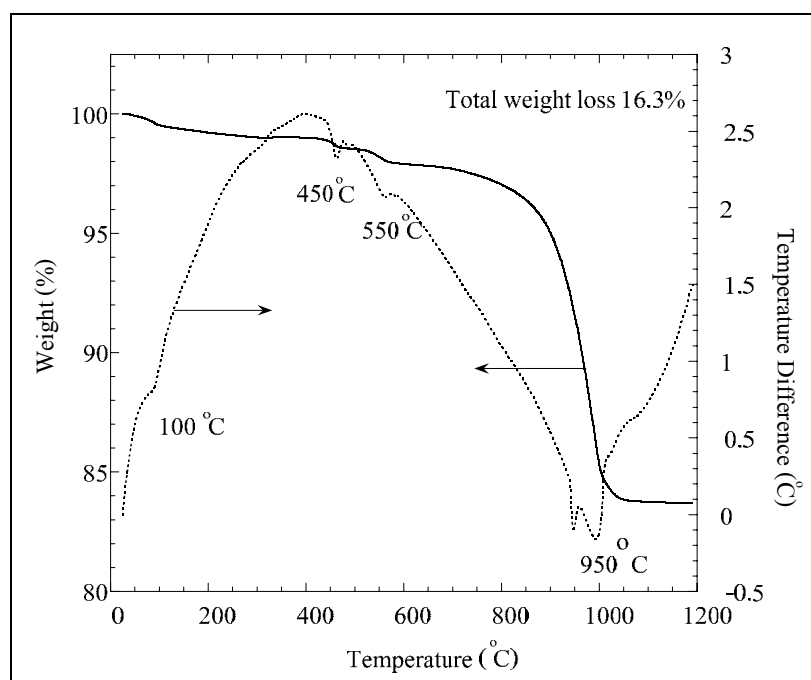
#### 4.2.2 กรณีได้ไป Mo ในตำแหน่งของ Fe

สังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  เมื่อ  $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  และ 1

##### 4.2.2.1 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

รูปที่ 4.13 แสดงผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และน้ำหนักที่หายไประหว่างเผาของผงซีเมนต์  $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_{7\pm\delta}$ -CG ซึ่งเป็นตัวอย่างที่มีปริมาณการได้ไป Mo สูงที่สุดในกลุ่มตัวอย่างที่ศึกษา เพื่อใช้เป็นตัวแทนของกลุ่มตัวอย่างนี้ ซึ่งจากรูปไม่พบพีก DTA และน้ำหนักไม่เปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิสูงกว่า  $1100^\circ\text{C}$  ดังนั้นการเผาแคลไซน์จะเผาที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นต้นไป

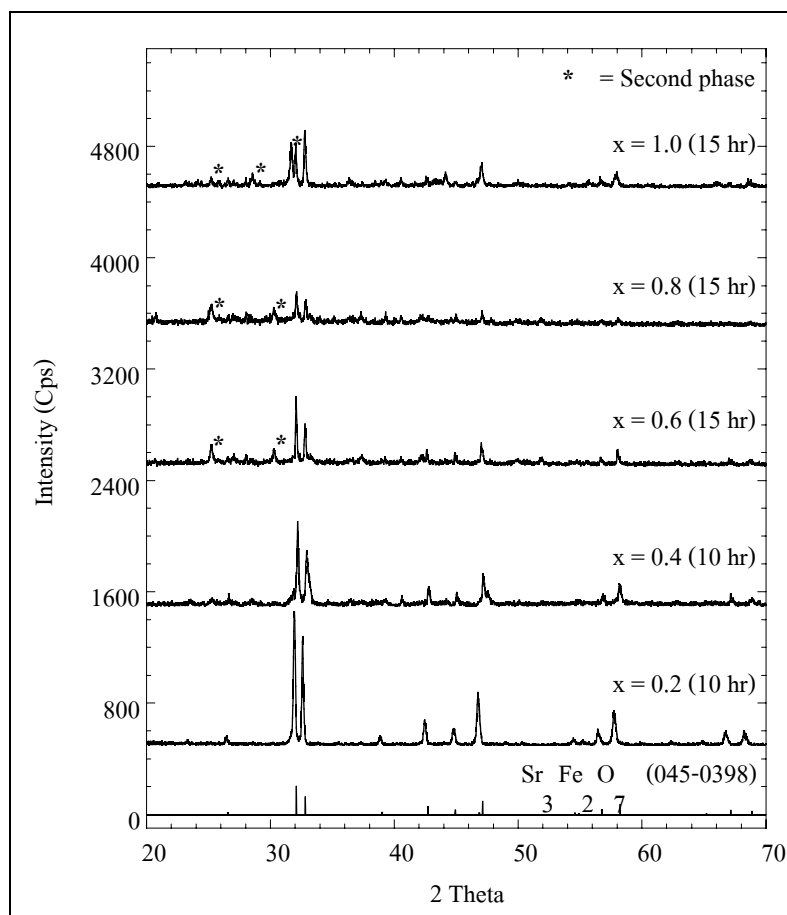
และเผาแช่ที่อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาโดยพิจารณาจากกราฟ DTA/TG ซึ่งน้ำหนักที่หายไปทั้งหมดหลังเผาถึง 1200°C อยู่ที่ 16.3%



รูปที่ 4.13 แสดงผล DTA/TG ของเถ้าหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_{7\pm\delta}\text{-CG}$

#### 4.2.2.2 วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์

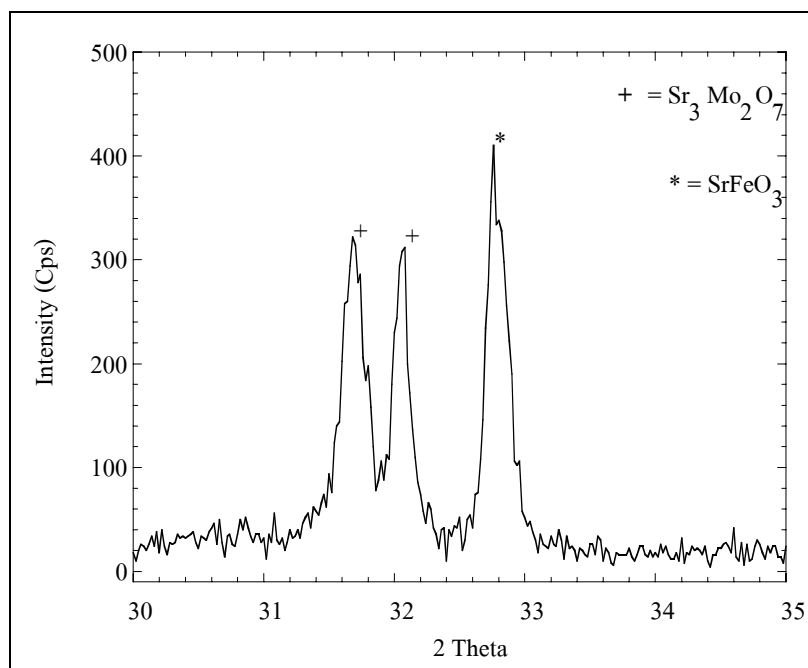
รูปที่ 4.14 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  หลังการเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ 1200°C รวมเป็นเวลา 10 - 15 ชั่วโมง พบว่าการได้ป Mo แทนที่ Fe ใน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ไม่เกิดเป็นเฟสเดี่ยวของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  โดยเมื่อได้ป Mo ในปริมาณ  $x = 0.6 - 1.0$  จะเกิด Second phase (ดังแสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน) ปนอยู่กับเฟสของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{7\pm\delta}$



รูปที่ 4.14 แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 10-15 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.15 แสดงผล XRD ตรงตำแหน่งพีกสูงที่สุดของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  ซึ่งพบว่าเกิดพีกของ  $\text{SrFeO}_3$  (039-0954) (แสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน) และ  $\text{Sr}_3\text{Mo}_2\text{O}_7$  (052-1252) (แสดงด้วยเครื่องหมายบวก) ซึ่งเกิดจากการแตกตัวของ  $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_{7\pm\delta}$  ดังนั้นสรุปได้ว่าการโต้ปด้วย Mo แทนที่ Fe ใน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ในปริมาณ  $x > 0.6$  และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 15 ชั่วโมง จะเกิด Second phase ปนอยู่กับเฟสของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{7\pm\delta}$





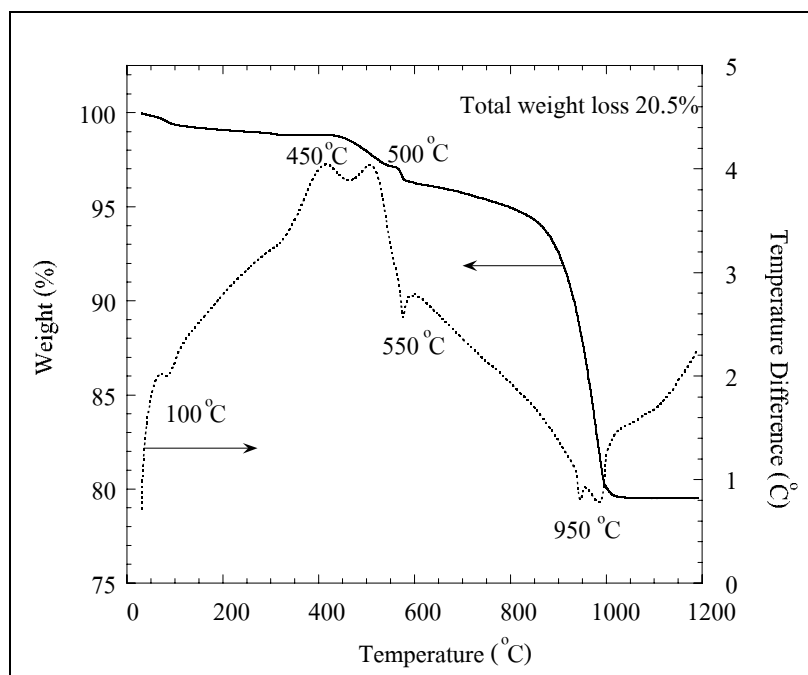
รูปที่ 4.15 แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 15 ชั่วโมง

#### 4.2.3 กรณีโด๊ป W ในตำแหน่งของ Fe

สังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  เมื่อ  $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  และ 1

##### 4.2.3.1 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

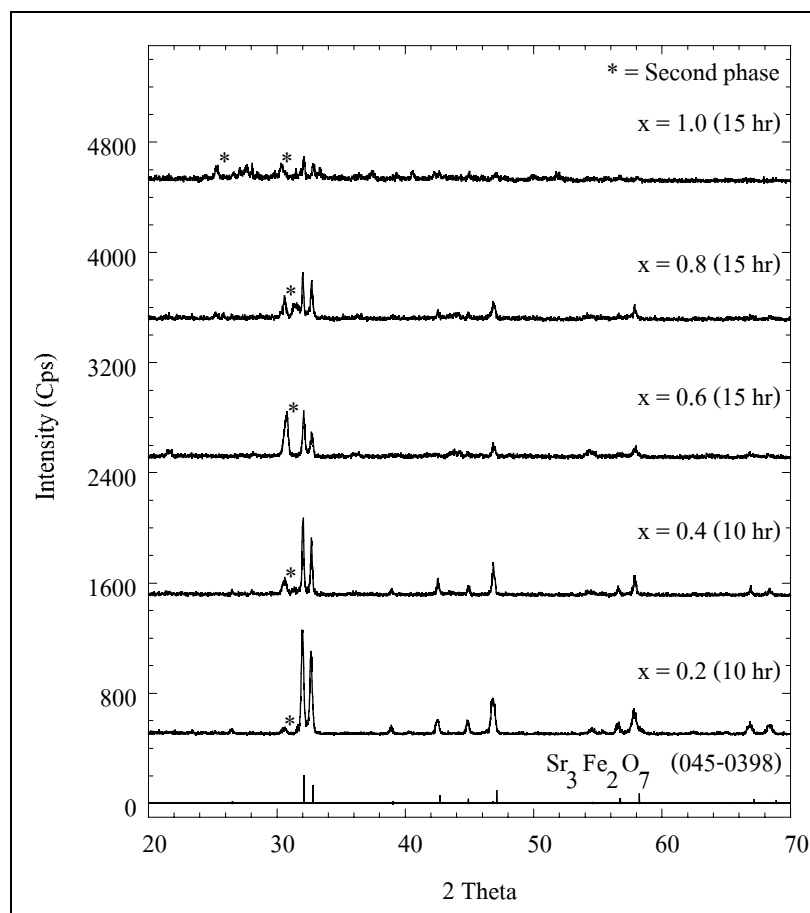
รูปที่ 4.16 แสดงผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และน้ำหนักที่หายไประหว่างเผาของผงซีเถ้า  $\text{Sr}_3\text{FeWO}_{7\pm\delta}$ -CG ซึ่งเป็นตัวอย่างที่มีปริมาณการโด๊ป W สูงที่สุดในกลุ่มตัวอย่างที่ศึกษา เพื่อใช้เป็นตัวแทนของกลุ่มตัวอย่างนี้ ซึ่งจากรูปไม่พบพีค DTA และน้ำหนักไม่เปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิสูงกว่า  $1200^\circ\text{C}$  ดังนั้นการเผาแคลไซน์จะเผาที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นต้นไป น้ำหนักที่หายไปทั้งหมดหลังเผาถึง  $1200^\circ\text{C}$  อยู่ที่ 20.5%



รูปที่ 4.16 แสดงผล DTA/TG ของถ้ำหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้น  
ที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{FeWO}_{7\pm\delta}$ -CG

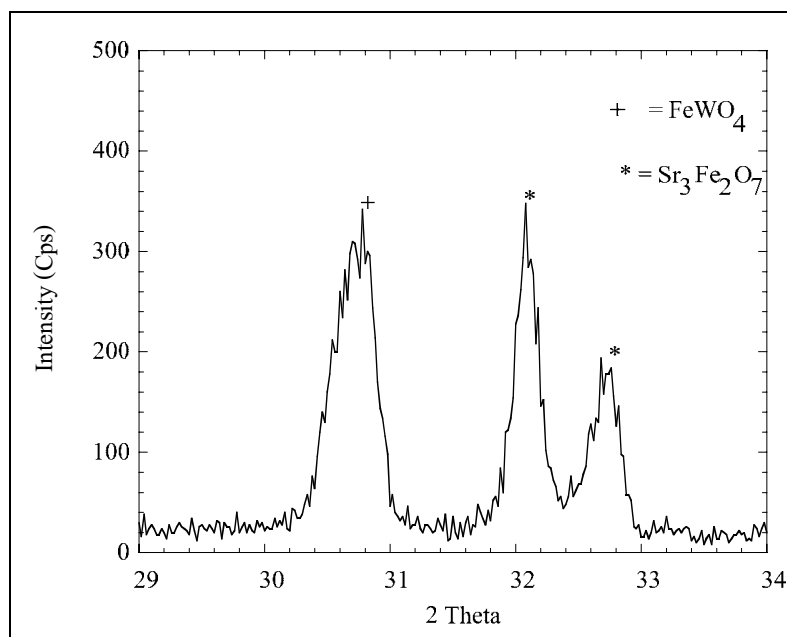
#### 4.2.3.2 วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์

รูปที่ 4.17 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{FeWO}_{7\pm\delta}$ -CG หลังการเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ 1200°C รวมเป็นเวลา 10 - 15 ชั่วโมง พบว่าการได้ป W แทนที่ Fe ใน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ไม่เกิดเป็นเฟสเดี่ยวของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  โดยเมื่อได้ป W ในปริมาณ  $x = 0.2 - 1.0$  จะเกิด Second phase (ดังแสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน) ปนอยู่กับเฟสของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{7\pm\delta}$



รูปที่ 4.17 แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 10-15 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.18 แสดงผล XRD ตรงตำแหน่งพีกสูงที่สุดของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{W}_{0.6}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  ซึ่งเป็นตัวแทนของสาร  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  พบว่าหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 15 ชั่วโมง เกิดพีกของ  $\text{FeWO}_4$  (074-1100) (แสดงด้วยเครื่องหมายบวก) ปนอยู่กับเฟสเดี่ยวของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ดังนั้นสรุปได้ว่าการได้ไปด้วย W แทนที่ Fe ใน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ในปริมาณ  $x = 0.6 - 1.0$  และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 15 ชั่วโมง จะเกิด Second phase ปนอยู่กับเฟสของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ซึ่งยิ่งได้ไปด้วยปริมาณ W มากขึ้นเท่าไรยิ่งทำให้ Intensity ของเฟสเดี่ยว  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ลดลงเท่านั้น



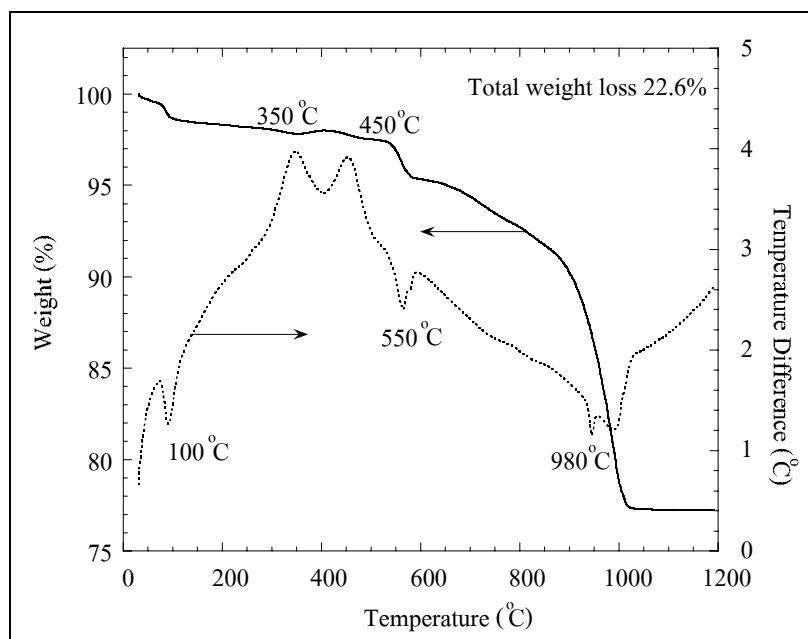
รูปที่ 4.18 แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{W}_{0.6}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 15 ชั่วโมง

#### 4.2.4 กรณีได้ไป Co ในตำแหน่งของ Fe

สังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  เมื่อ  $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  และ 1

##### 4.2.4.1 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

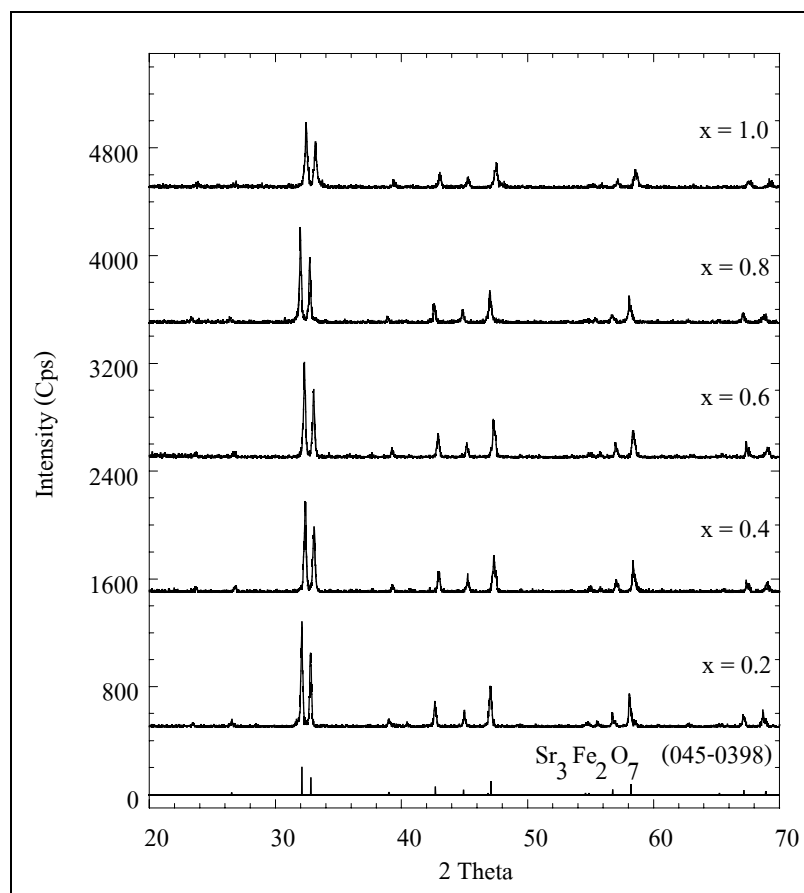
รูปที่ 4.19 แสดงผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และน้ำหนักที่หายไประหว่างเผาของผงซีเถ้าที่ได้จากการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้น คือ สตรอนเทียมไนเตรต โคบอลไนเตรตเฮกซะไฮเดรต และไอรอนไนเตรต ผสมกับสารละลายกรดซิตริก ซึ่งใช้สังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  ซึ่งเป็นตัวอย่างที่มีปริมาณการได้ไป Co สูงที่สุดในกลุ่มตัวอย่างที่ศึกษา เพื่อใช้เป็นตัวแทนของกลุ่มตัวอย่างนี้ ซึ่งจากรูปไม่พบพีค DTA และน้ำหนักไม่เปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิสูงกว่า  $1000^\circ\text{C}$  ดังนั้นการเผาแคลไซน์จะเผาที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นต้นไป น้ำหนักที่หายไปทั้งหมดหลังเผาถึง  $1200^\circ\text{C}$  อยู่ที่ 22.6%



รูปที่ 4.19 แสดงผล DTA/TG ของถ้ำหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้น  
ที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{7\pm\delta}$ -CG

#### 4.2.4.2 วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์

รูปที่ 4.20 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการ  
สังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{7\pm\delta}$ -CG หลังการเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า  
การได้ป Co แทนที่ Fe ใน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  เกิดเป็นเฟสเดี่ยวของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$



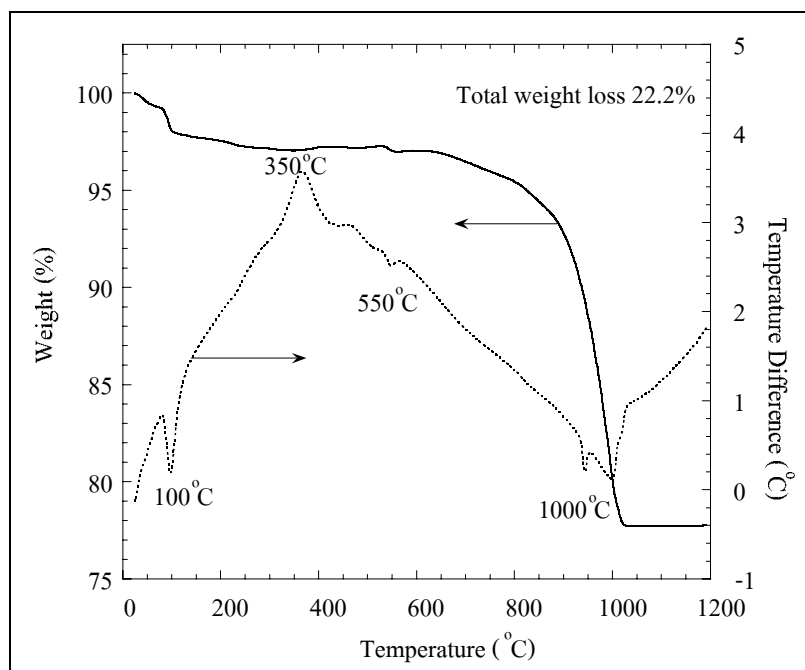
รูปที่ 4.20 แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

#### 4.2.5 กรณีได้ป Ni ในตำแหน่งของ Fe

สังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  เมื่อ  $x = 0.2$   $0.4$   $0.6$   $0.8$  และ  $1$

##### 4.2.5.1 การวิเคราะห์เชิงความร้อน

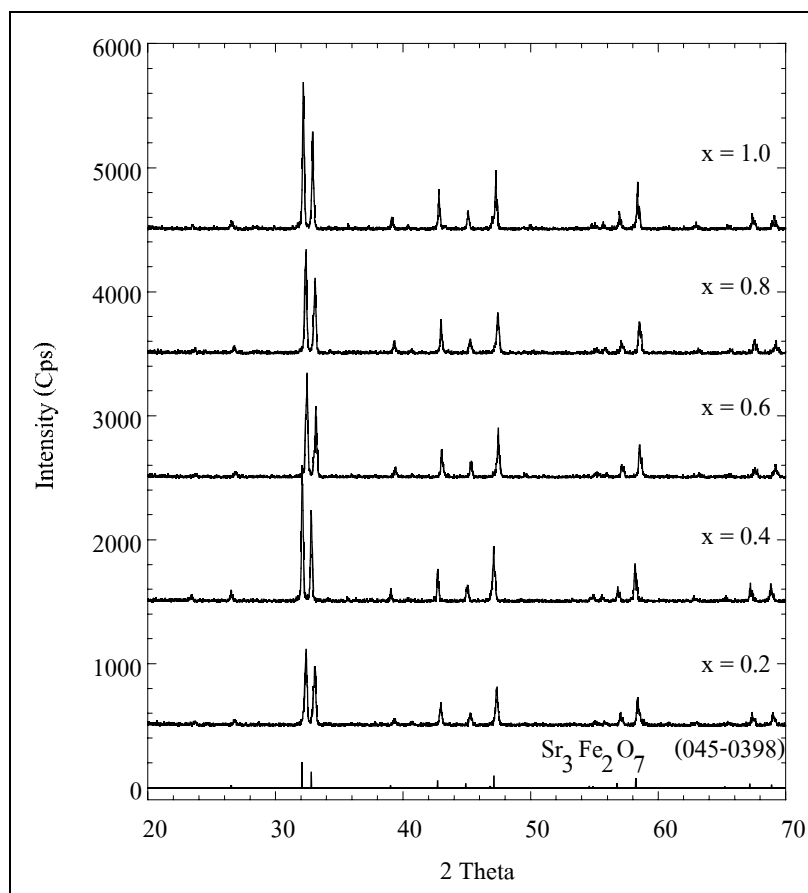
รูปที่ 4.21 แสดงผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และน้ำหนักที่หายไประหว่างเผาของผงซีเถ้าที่ได้จากการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้น คือ สตรอนเทียมไนเตรต นิกเกิลไนเตรตเฮกซะไฮเดรต และไอรอนไนเตรต ผสมกับสารละลายกรดซิดริก ซึ่งใช้สังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_{7\pm\delta}$ -CG ซึ่งเป็นตัวอย่างที่มีปริมาณการได้ป Ni สูงที่สุดในกลุ่มตัวอย่างที่ศึกษา เพื่อใช้เป็นตัวแทนของกลุ่มตัวอย่างนี้ ซึ่งจากรูปไม่พบพีค DTA และน้ำหนักไม่เปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิสูงกว่า  $1100^\circ\text{C}$  ดังนั้นการเผาแคลไซน์จะเผาที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นต้นไป น้ำหนักที่หายไปทั้งหมดหลังเผาถึง  $1200^\circ\text{C}$  อยู่ที่ 22.2%



รูปที่ 4.21 แสดงผล DTA/TG ของเก้าหลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองของสารตั้งต้น  
ที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_{7\pm\delta}$ -CG

#### 4.2.5.2 วัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์

รูปที่ 4.22 แสดงผลศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการ  
สังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_{7\pm\delta}$ -CG หลังการเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า  
การได้ไป Ni แทนที่ Fe ใน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  เกิดเป็นเฟสเดี่ยวของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7\pm\delta}$



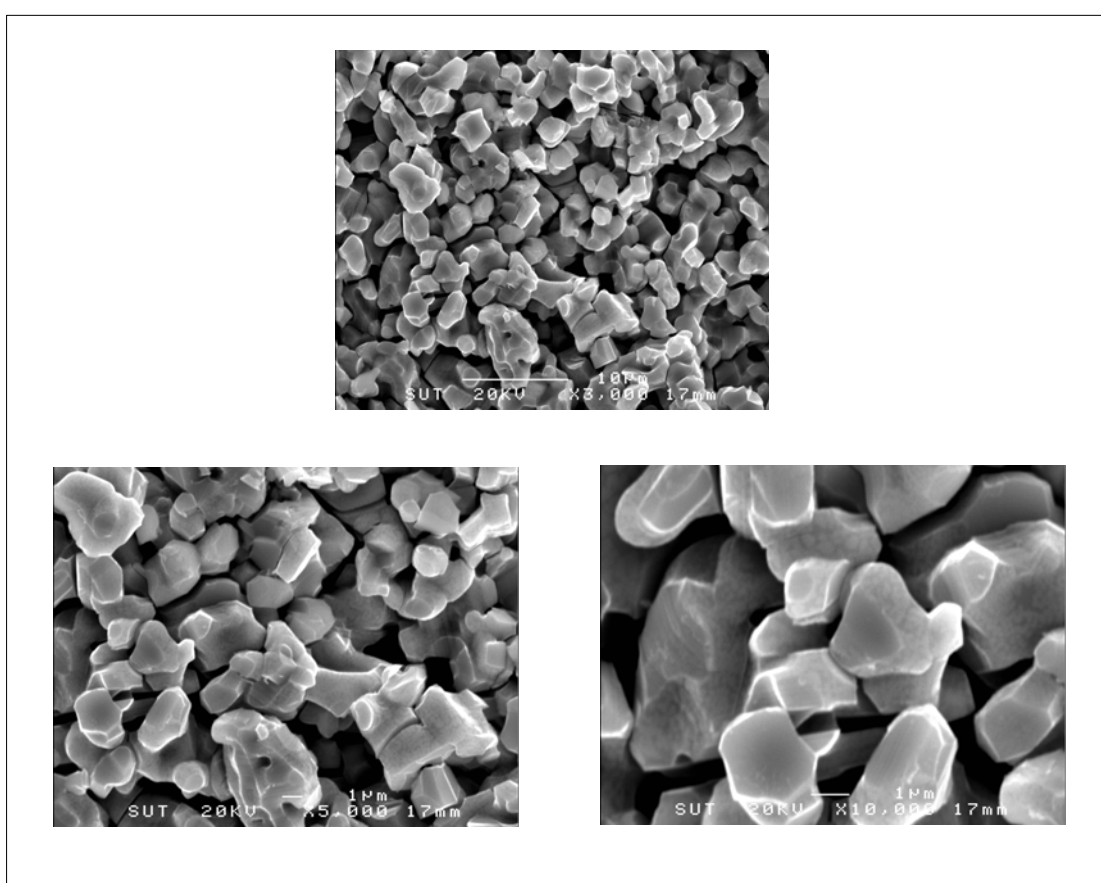
รูปที่ 4.22 แสดงผล XRD ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



### 4.3 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุหลังเผาผนึก

#### 4.3.1 โครงสร้างจุลภาคหลังเผาผนึกของ $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

เนื่องจากความต้องการของวัสดุสำหรับใช้เป็นขั้วแอโนดของ SOFC ต้องมีความพรุนตัวสูงเพื่อให้สารเชื้อเพลิงแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยาได้ง่าย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเผาแคลไซน์เล็กน้อย คือที่อุณหภูมิ  $1220^\circ\text{C}$  และเผาแช่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง รูปที่ 4.23 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของชิ้นงาน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1220^\circ\text{C}$

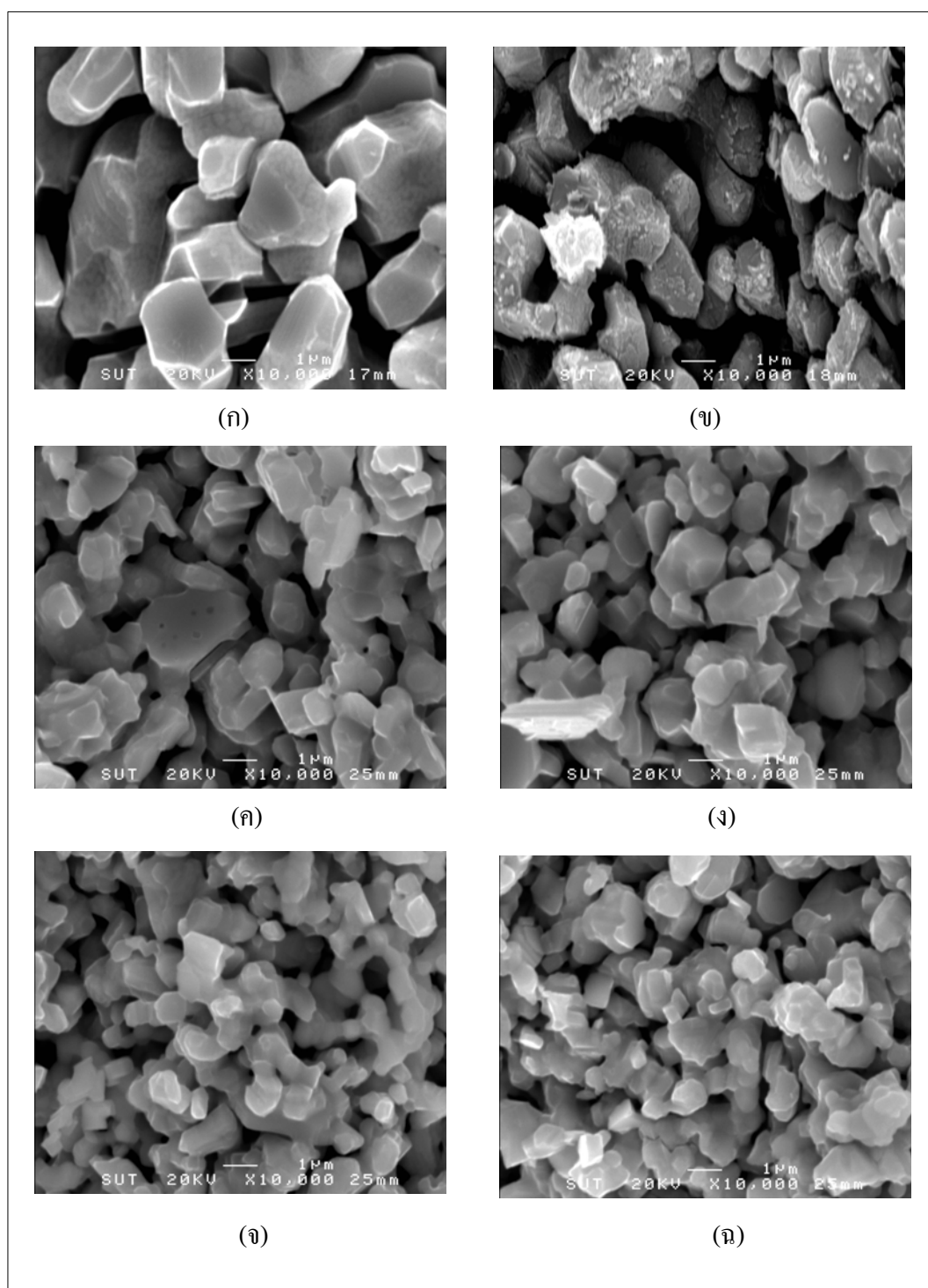


รูปที่ 4.23 แสดงโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1220^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.23 แสดงโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG ที่ขึ้นรูปโดยการอัดด้วยแรงดันเท่ากันทุกทิศทางที่ 200 MPa หลังเผาผนึกพบว่ามีลักษณะพรุนตัวโดยมีขนาดเกรนประมาณ 3-6  $\mu\text{m}$  เมื่อเพิ่มกำลังขยายพบว่าเกรนที่มีขนาดใหญ่เกิดจากการหลอมเชื่อมต่อกันระหว่างเกรนขนาดเล็ก

#### 4.3.2 โครงสร้างจุลภาคหลังเผาผนึกของ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ (x = 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0)

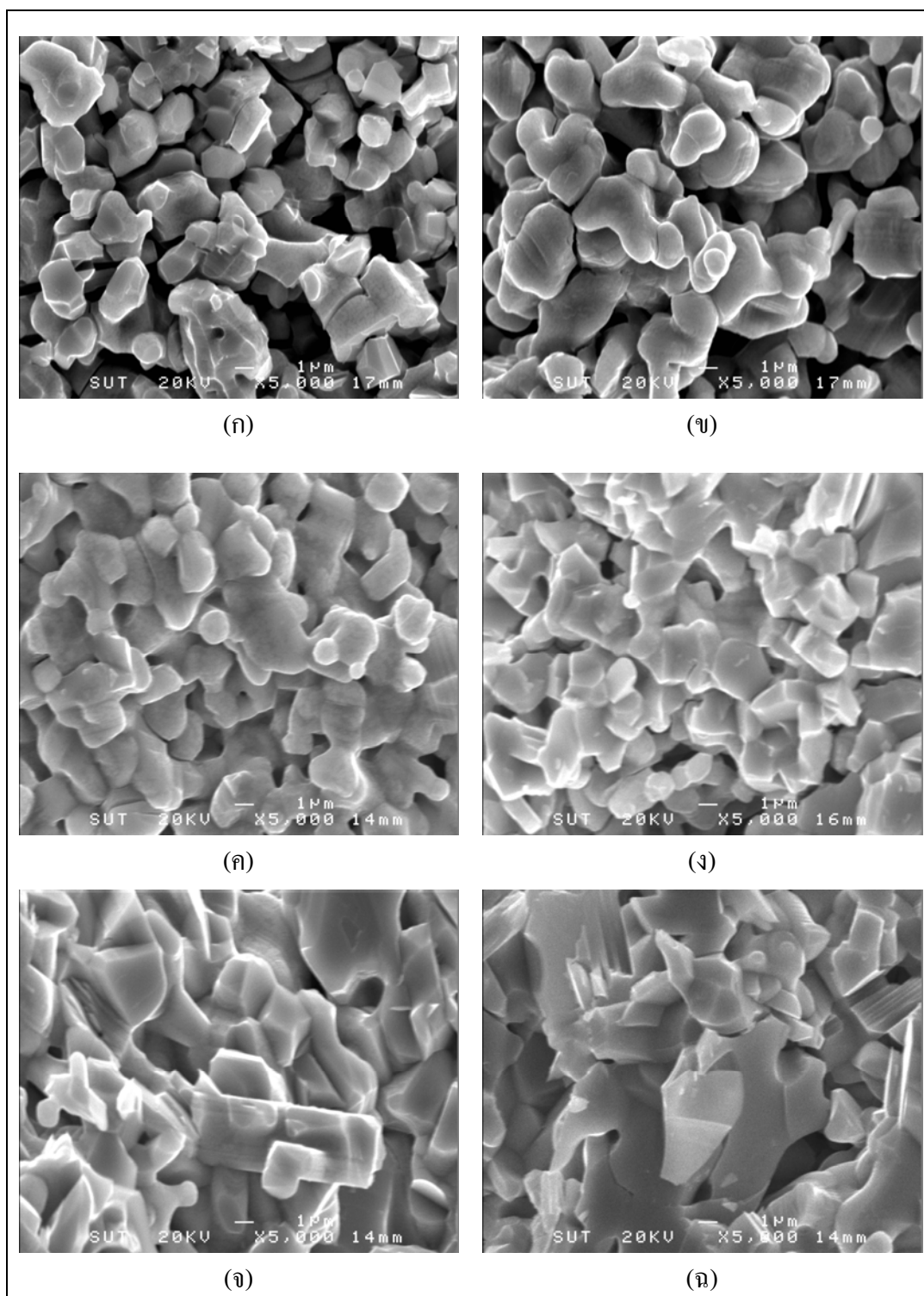
จากภาพที่ 4.24 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  (x = 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0) พบว่าการโด๊ปด้วย Mn จะส่งผลให้ขนาดของเกรนเล็กลง ซึ่งเกรนขนาดเล็กมีความพรุนตัวสูงทำให้สารเชื้อเพลิงแทรกซึมได้ง่าย และเมื่อเพิ่มปริมาณการโด๊ป x = 0.8-1.0 พบว่าไม่ทำให้ขนาดเกรนเล็กลงไปอีก ทั้งนี้เนื่องจากการโด๊ปด้วย Mn ทำให้การเผาผนึก (Sinterability) ทำได้ยากการเชื่อมต่อระหว่างเกรนขนาดเล็กมีน้อยกว่าสารประกอบหลัก  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG



รูปที่ 4.24 แสดงโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  หลังเผาผนึก ที่อุณหภูมิ  $1220^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง  
 (ก)  $x = 0$  (ข)  $x = 0.2$  (ค)  $x = 0.4$  (ง)  $x = 0.6$  (จ)  $x = 0.8$  (ฉ)  $x = 1$

#### 4.3.3 โครงสร้างจุลภาคหลังเผาผนึกของ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $x = 0.2 \ 0.4 \ 0.6 \ 0.8 \ 1.0$ )

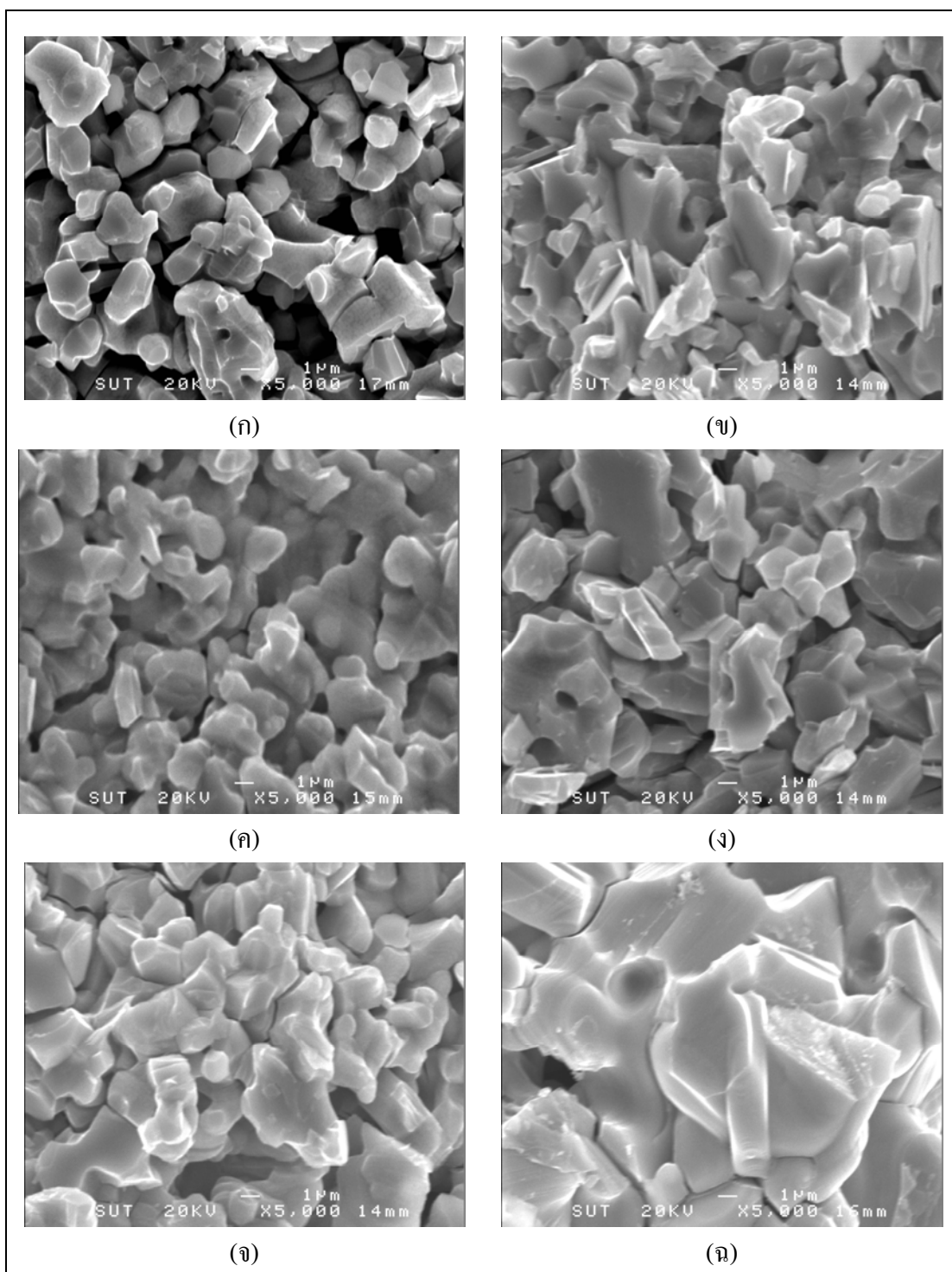
สำหรับการโด๊ปด้วย Ni จะส่งผลให้ขนาดของเกรนใหญ่ขึ้นซึ่งแตกต่างกับการโด๊ปด้วย Mn และจากรูปที่ 4.25 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0.2 \ 0.4 \ 0.6 \ 0.8 \ 1.0$ ) หลังเผาผนึกพบว่าการเพิ่มปริมาณการโด๊ป Ni ทำให้ขนาดเกรนของชิ้นงานใหญ่ขึ้นตามปริมาณการโด๊ป ทั้งนี้เนื่องจากการโด๊ปด้วย Ni ทำให้การเผาผนึก (Sinterability) ทำได้ง่ายการเชื่อมต่อระหว่างเกรนขนาดเล็กมีมากทำให้เกรนโตขึ้นซึ่งตรงกันข้ามกับการโด๊ปด้วย Mn



รูปที่ 4.25 แสดง โครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  หลังเผาผนึก ที่อุณหภูมิ  $1220^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง  
 (ก)  $x = 0$  (ข)  $x = 0.2$  (ค)  $x = 0.4$  (ง)  $x = 0.6$  (จ)  $x = 0.8$  (ฉ)  $x = 1$

#### 4.3.4 โครงสร้างจุลภาคหลังเผาผนึกของ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $x = 0.2 \ 0.4 \ 0.6 \ 0.8 \ 1.0$ )

สำหรับการโด๊ปด้วย Co จะส่งผลให้ขนาดของเกรนใหญ่ขึ้นมากที่สุดเมื่อเทียบกับ Ni จากรูปที่ 4.26 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0.2 \ 0.4 \ 0.6 \ 0.8 \ 1.0$ ) หลังเผาผนึก พบว่าการเพิ่มปริมาณการโด๊ป Co ทำให้ขนาดเกรนของชิ้นงานใหญ่ขึ้นตามปริมาณการโด๊ป ทั้งนี้เนื่องจากการโด๊ปด้วย Co ทำให้การเชื่อมต่อกันระหว่างเกรนขนาดเล็กมีมาก เช่นเดียวกับการโด๊ปด้วย Ni และปริมาณการโด๊ปที่เพิ่มขึ้นนี้จะทำให้การเผาผนึก (Sinterability) ทำได้ง่ายขึ้นไปอีก

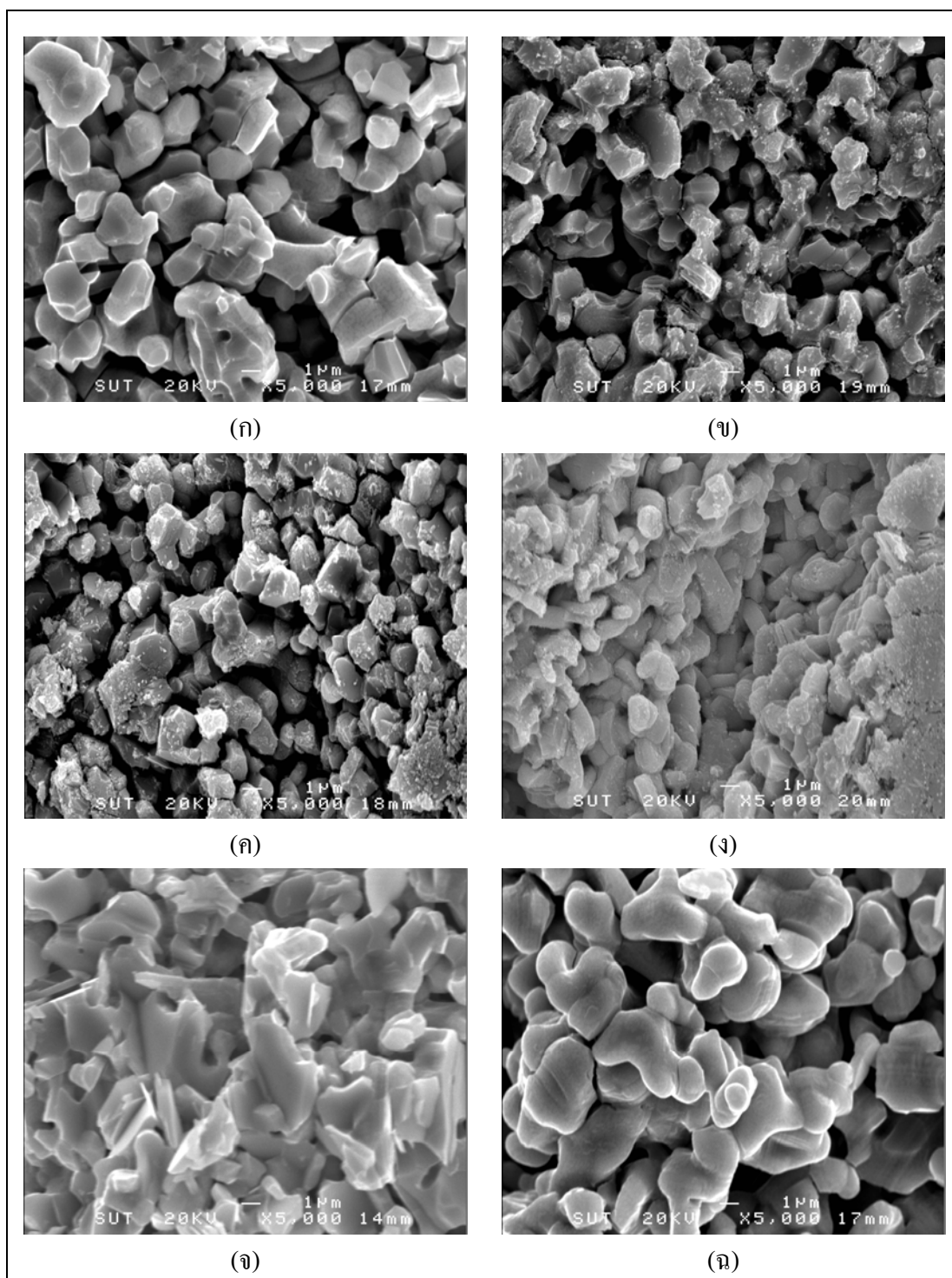


รูปที่ 4.26 แสดง โครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  หลังเผาผนึก ที่อุณหภูมิ  $1220^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง  
 (ก)  $x = 0$  (ข)  $x = 0.2$  (ค)  $x = 0.4$  (ง)  $x = 0.6$  (จ)  $x = 0.8$  (ฉ)  $x = 1$

#### 4.3.4 โครงสร้างจุลภาคหลังเผาผนึกของ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$ (M = Mo Mn W Co Ni)

เมื่อเปรียบเทียบผลของตัวเติมที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคดังรูปที่ 4.27 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1220°C พบว่าเมื่อเติมด้วย Mo Mn W Co และ Ni มีผลทำให้ขนาดเกรนเปลี่ยนแปลงไป โดยเติมด้วย Mo Mn และ W ทำให้ขนาดเกรนเล็กลง และการเติมด้วย Co และ Ni ทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น และการเติมด้วย Co ทำให้ชิ้นงานมีการเชื่อมต่องของเกรนมากที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากการเติมด้วย Co และ Ni การเผาผนึก (Sinterability) ทำได้ง่ายกว่าการเติมด้วย Mo Mn และ W





รูปที่ 4.27 แสดงโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}\text{-CG}$  (ก) Fe (ข) Mo (ค) Mn (ง) W (จ) Co (ฉ) Ni หลังเผาผนึก ที่อุณหภูมิ  $1220^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ M เป็นแคทไอออน

#### 4.4 การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ

สำหรับการวัดค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานจะเลือกทดสอบเฉพาะบางวัสดุโดยนำผงอนุภาคที่เผาแคลไซน์แล้วมาอัดขึ้นรูปแบบแรงดันเท่ากันทุกทิศทางใช้แรงดัน 200 MPa จากนั้นนำไปเผาผืนที่อุณหภูมิ 1220°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยค่าความหนาแน่น และค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของชิ้นงาน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  (M = W Mo Mn Co Ni) (x = 0 – 1) แสดงในตารางที่ 4.4

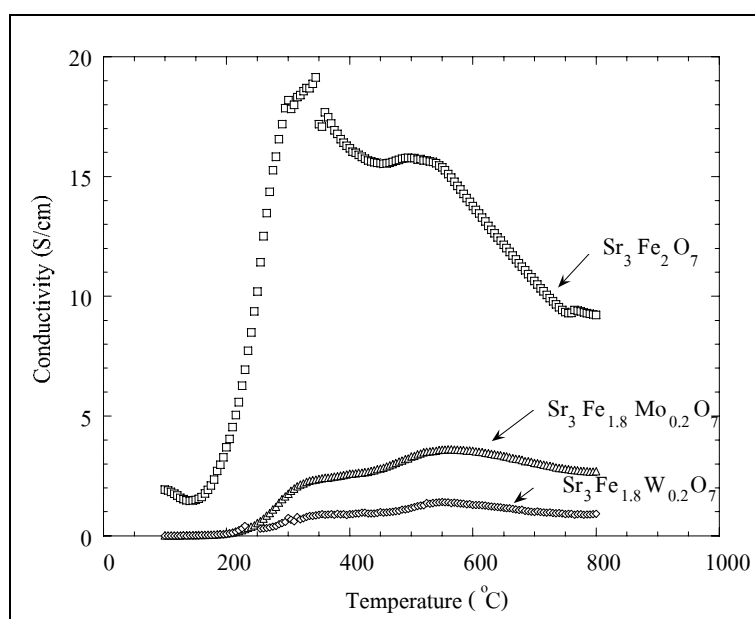
ตารางที่ 4.4 ความหนาแน่นของชิ้นงาน และค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่ผ่านการเผาผืนที่อุณหภูมิ 1220°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ชื่อตัวอย่าง	ความหนาแน่น ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	ค่าการนำไฟฟ้า ( $\text{S.cm}^{-1}$ )		
		350°C	600°C	800°C
<b><math>\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}</math>-CG</b>	<b>3.67</b>	<b>17.19</b>	<b>13.77</b>	<b>9.21</b>
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	2.88	0.89	1.29	0.92
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	2.89	2.37	3.54	2.69
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	3.41	9.03	8.86	5.81
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	3.38	10.91	9.61	6.83
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	3.31	5.30	5.73	4.91
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	3.35	1.05	1.54	1.60
$\text{Sr}_3\text{FeMnO}_{7\pm\delta}$ -CG	3.25	0.53	1.08	1.00
<b><math>\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}</math>-CG</b>	*	<b>39.35</b>	<b>31.41</b>	<b>19.08</b>
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	*	1.75	3.66	2.47
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	*	1.37	2.47	1.67
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	*	2.24	2.63	1.92
$\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{7\pm\delta}$ -CG	*	1.99	2.49	1.81
<b><math>\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}</math>-CG</b>	*	<b>45.44</b>	<b>36.19</b>	<b>22.43</b>
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	*	11.92	17.51	13.61
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	*	12.96	16.92	12.69
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	*	9.66	11.23	8.73
$\text{Sr}_3\text{FeNiO}_{7\pm\delta}$ -CG	*	3.54	7.09	6.98

หมายเหตุ \* ไม่สามารถทดสอบได้เนื่องจากชิ้นงานบวมจากการทำปฏิกิริยากับความชื้นในอากาศ

#### 4.4.1 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$ )

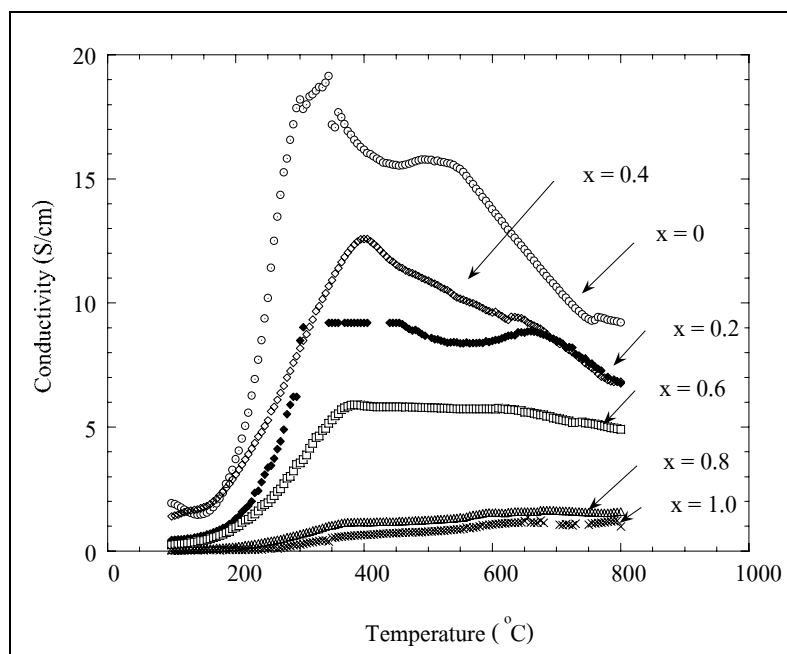
รูปที่ 4.28 แสดงค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 100-800°C ของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$ ) ที่ได้จากการเตรียมผงอนุภาคด้วยวิธี Citrate Gel พบว่า  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 100 - 350°C วัสดุแสดงลักษณะการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) คือ ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยในช่วงอุณหภูมิ 200-350°C ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างฉับพลัน แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 350°C ลักษณะการนำไฟฟ้าเปลี่ยนไปเป็นแบบโลหะ คือ ค่าการนำไฟฟ้าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น สำหรับอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะการนำไฟฟ้าของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  เมื่อเปรียบเทียบกับ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  พบว่ามีค่าสูงขึ้นโดยจะเกิดในช่วง 500-600°C โดยค่าการนำไฟฟ้าของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  จะลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ทั้งนี้เนื่องมาจากชิ้นงาน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีความหนาแน่นสูงกว่า  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  ดังแสดงในตารางที่ 4.4 ซึ่งการได้ปด้วย W และ Mo จะส่งผลต่ออุณหภูมิการเผาผลาญทำให้ต้องใช้อุณหภูมิเผาผลาญสูงขึ้นเพื่อให้ได้ความหนาแน่นที่ใกล้เคียงกับ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  แต่เนื่องจากวัสดุแอ โนด เมื่อใช้งานต้องมีความพรุนตัว ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องทำให้วัสดุมีความหนาแน่นสูงก่อนที่จะทำการวัดค่าการนำไฟฟ้าสำหรับค่าการนำไฟฟ้าของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่อุณหภูมิ 350°C เท่ากับ 17.19 2.37 และ 0.89 S/cm ตามลำดับ



รูปที่ 4.28 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$ )

#### 4.4.2 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $x = 0-1$ )

รูปที่ 4.29 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิในช่วง 100 - 800°C แสดงให้เห็นว่า ทุกตัวอย่างแสดงลักษณะการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำในช่วงอุณหภูมิประมาณ 200-400°C และเปลี่ยนลักษณะการนำไฟฟ้าไปเป็นแบบโลหะที่อุณหภูมิสูงขึ้น เช่นเดียวกับ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  เนื่องจากค่าการนำไฟฟ้าลดลงหรือคงที่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลง (Transition temperature) สูงขึ้นจาก 350°C เป็น 400°C เมื่อได้ป Mn และค่าการนำไฟฟ้าของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0.2 - 1.0$ ) ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 350°C เท่ากับ 17.19 S/cm ทั้งนี้เนื่องจากการได้ปด้วย Mn ทำให้เกิดการเกิด hole hopping ลดลง

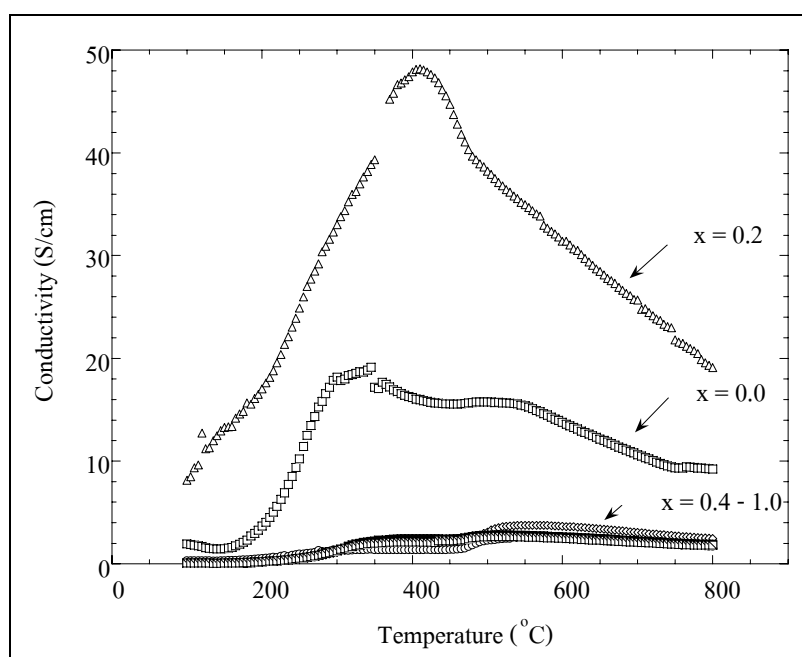


รูปที่ 4.29 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0-1$ )

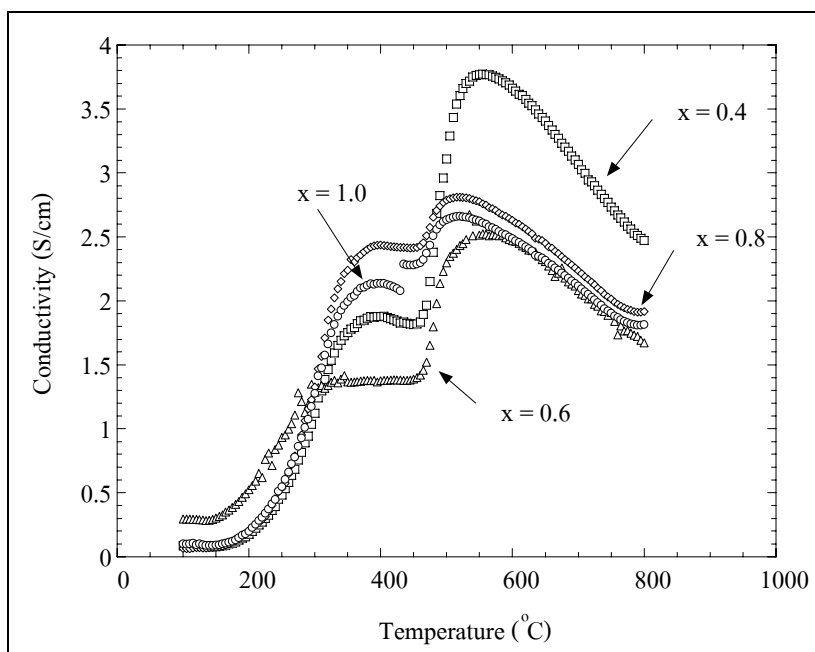
#### 4.4.3 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $x = 0-1$ )

รูปที่ 4.30 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0-1$ )  
รูปที่ 4.31 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0.4-1$ ) ซึ่งลักษณะการนำไฟฟ้าเป็นเหมือนกับสารประกอบอื่น ๆ ที่กล่าวไว้ก่อนหน้านี้ คือ ลักษณะการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำในช่วงอุณหภูมิประมาณ 200-400°C และเปลี่ยนลักษณะการนำไฟฟ้าไปเป็นแบบโลหะที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะเห็นได้ว่าตัวอย่างที่ได้ปด้วย Co ในปริมาณ  $x = 0.2$  จะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าสารพื้นฐาน คือ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  โดยมีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 48.19 S/cm ที่อุณหภูมิ 400°C แต่การได้ปด้วย

Co ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นเป็น  $x$  เท่ากับ 0.4 0.6 0.8 และ 1.0 กลับทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง ทั้งนี้ เนื่องจากการได้ไปด้วย Co ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิด hole hopping ลดลง และทำให้อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะการนำไฟฟ้า (Transition temperature) สูงขึ้นอีกด้วย ดังรูปที่ 4.31 การเปลี่ยนแปลงลักษณะการนำไฟฟ้าของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0.4-1$ ) จะอยู่ในช่วง  $500 - 600^\circ\text{C}$  และพบว่าในช่วงอุณหภูมิ  $300 - 450^\circ\text{C}$  การนำไฟฟ้าจะคงที่ก่อนที่จะเริ่มสูงขึ้นอีกครั้งจนถึงอุณหภูมิประมาณ  $500 - 600^\circ\text{C}$  ค่าการนำไฟฟ้าก็จะลดลง



รูปที่ 4.30 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0-1$ )

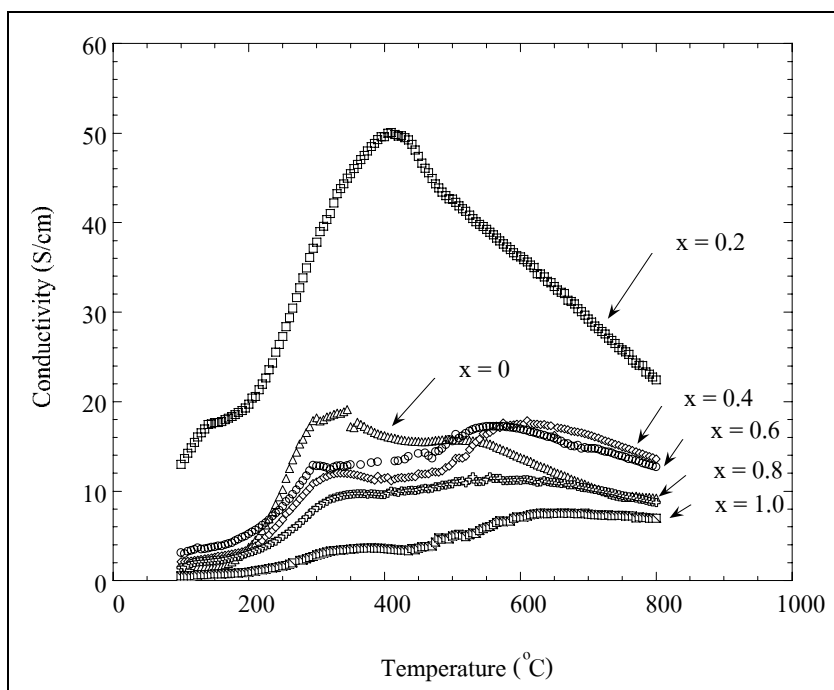


รูปที่ 4.31 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0.4-1$ )

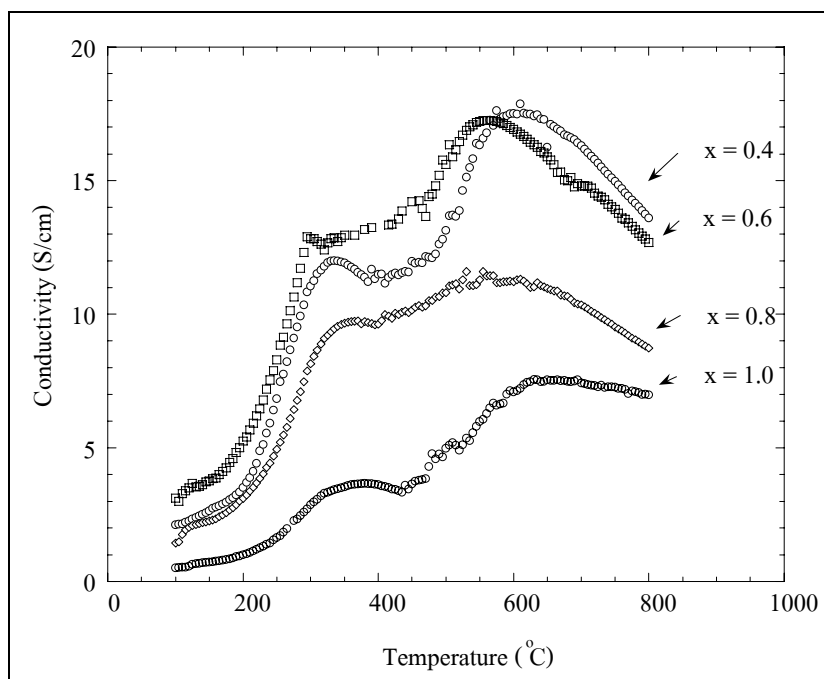
#### 4.4.4 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $x = 0-1$ )

สำหรับการโด๊ปด้วย Ni ในตำแหน่ง Fe ในวัสดุ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีลักษณะการนำไฟฟ้าเช่นเดียวกันกับสาร  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0-1$ ) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.32 แสดงค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 100-800°C ของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0-1$ ) โดย  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  มีการเปลี่ยนแปลงลักษณะการนำไฟฟ้าสูงกว่าสารพื้นฐาน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  เล็กน้อยโดยเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 400 - 450°C และค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดเท่ากับ 50.04 S/cm ที่อุณหภูมิ 410°C สำหรับการเพิ่มปริมาณการโด๊ป Ni ที่  $x = 0.4-1.0$  พบว่าทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลงและทำให้อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะการนำไฟฟ้า (Transition temperature) สูงขึ้นจากช่วงเดิม โดยจะเปลี่ยนลักษณะการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 400 - 450°C เป็นช่วงอุณหภูมิ 500 - 600°C

จากสมบัติการเปลี่ยนแปลงลักษณะการนำไฟฟ้า พบว่าอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะการนำไฟฟ้าของสารประกอบหลัก  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  คือ 350°C การโด๊ปด้วย Mo Mn W Co และ Ni ทำให้อุณหภูมิจากการเปลี่ยนแปลงลักษณะการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น โดยการโด๊ปด้วย Mo W Co Ni และ Mn ที่  $x = 0.8$  และ 1.0 อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 500 - 600°C สำหรับการโด๊ปด้วย Co และ Ni ที่  $x = 0.2$  และ Mn ที่  $x = 0.2-0.6$  จะทำให้อุณหภูมิจากการเปลี่ยนแปลงลักษณะการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยคืออยู่ในช่วงอุณหภูมิ 400 - 450°C



รูปที่ 4.32 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0-1$ )



รูปที่ 4.33 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0.4-1$ )

จากการศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  พบว่าตัวโด๊ปและปริมาณการโด๊ปจะส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้ามากกว่าความหนาแน่นของวัสดุ หรือขนาดเกรน เนื่องจากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการโด๊ปด้วย Ni ที่ปริมาณ  $x = 0.2$  มีขนาดเกรนเล็กกว่าที่  $x = 1.0$  แต่ค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่ามาก

#### 4.5 การศึกษาค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุที่มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีที่สุด

วัสดุที่มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีที่สุดในงานวิจัยนี้คือ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  และวัสดุที่มีค่าการนำไฟฟ้าดีรองมาคือ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ตามลำดับ โดยชิ้นงานที่นำมาทดสอบเป็นชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยการอัดแบบแรงดันเท่ากันทุกทิศทางด้วยแรงดัน 200 MPa และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1220°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 50-1000°C สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุแต่ละชนิดแสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (TEC) ของชิ้นงานหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1220°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ชื่อตัวอย่าง	สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน ( $\times 10^{-6}\text{C}^{-1}$ )	
	50-350°C	350-800°C
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	7.03	13.57
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	10.31	14.61
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG	8.46	14.22

จากตารางที่ 4.5 พบว่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG และ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG มีการขยายตัวที่แตกต่างกันอย่างชัดเจนสองช่วงคือ ที่ช่วงอุณหภูมิ 50-350°C และที่ช่วงอุณหภูมิ 350-1000°C ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (TEC) แตกต่างกัน ซึ่งค่า TEC ของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG ที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดนั้นมีค่า TEC ที่ 50 - 350°C เท่ากับ  $8.46 \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$  และ TEC ที่ 350 - 800°C เท่ากับ  $14.22 \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$  และพบว่า การโด๊ปด้วย Co และ Ni ลงใน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  มีผลทำให้ค่า TEC ของวัสดุเพิ่มขึ้น

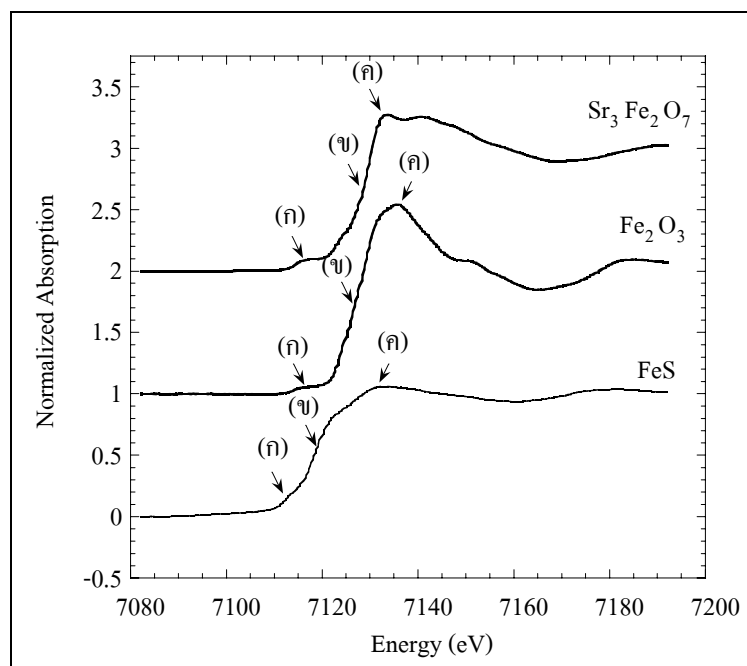
สำหรับการใช้งาน SOFC สมบัติ TEC ของวัสดุแอโนดต้องมีค่าใกล้เคียงกับอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งจากรายงานของ วิฑูรย์ เทพสุวรรณ (2552) พบว่าค่า TEC ของวัสดุอิเล็กโทรไลต์  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  มีค่าเท่ากับ  $15.25 \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$  ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ TEC ของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG และ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$ -CG



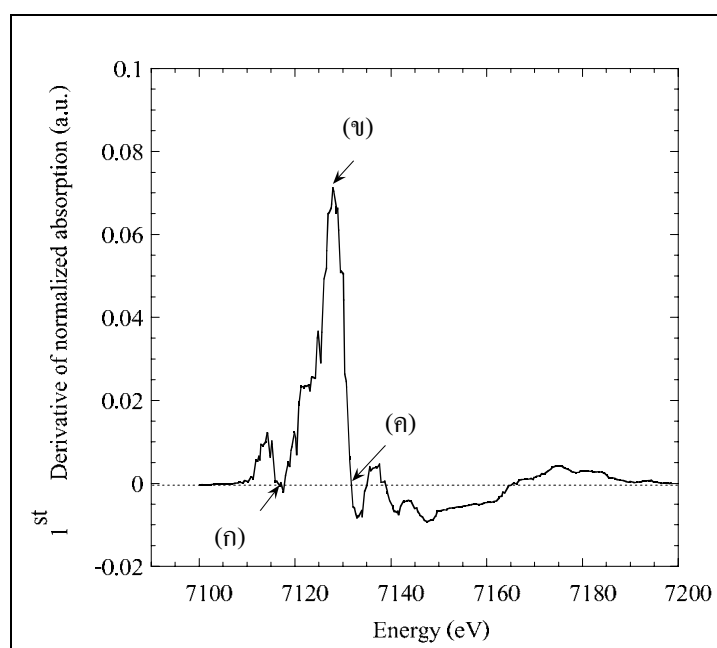
#### 4.6 การศึกษาเลขออกซิเดชันของ Fe ด้วยเทคนิค XANES

เทคนิค XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) เป็นการศึกษาวัตถุโดยอาศัยสมบัติการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ซึ่งค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืน (Edge energy :  $E_0$ ) เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ ในกรณีที่อะตอมมีสถานะออกซิเดชันเท่ากับศูนย์ ค่าพลังงานที่ Edge จะมีค่าเท่ากับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน และค่าพลังงานที่ Edge จะสูงขึ้นเมื่อเลขออกซิเดชันมากขึ้น ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิค XANES ในการศึกษาเลขออกซิเดชันของไอออนได้โดยเปรียบเทียบจากค่าพลังงานที่ Edge

จากรูปที่ 4.34 แสดงสเปกตรัม XANES ที่ Fe K-edge ของสารมาตรฐาน คือ FeS และ  $Fe_2O_3$  เปรียบเทียบกับ  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ C$  ซึ่งในการศึกษาเลขออกซิเดชันของ Fe-ion ของสารตัวอย่างทำได้โดยเปรียบเทียบตำแหน่งพลังงานกับสารมาตรฐานได้ 3 จุด คือ พลังงานที่ตำแหน่ง (ก) Fe pre-edge (ข) พลังงานที่ขอบการดูดกลืน  $E_0$  และ (ค) พลังงานที่ Main peak โดยพลังงานทั้ง 3 จุด สามารถหาได้จากอนุพันธ์ลำดับที่ 1 ของสเปกตรัม XANES ดังแสดงในรูปที่ 4.35 โดยตำแหน่ง (ก) คือ ค่าพลังงานที่จุดตัดระหว่างพิกแรกกับเส้นตรงอนุพันธ์ลำดับที่ 1 ที่มีค่าเท่ากับ 0 สำหรับตำแหน่ง (ข) คือ ค่าพลังงานตรงตำแหน่งยอดสูงสุดของกราฟอนุพันธ์ลำดับที่ 1 และตำแหน่ง (ค) คือ ค่าพลังงานที่จุดตัดระหว่างพิกสูงสุดกับเส้นตรงอนุพันธ์ลำดับที่ 1 ที่มีค่าเท่ากับ 0 สำหรับการเปรียบเทียบตำแหน่งพลังงานกับสารมาตรฐานในงานวิจัยนี้จะใช้ตำแหน่ง Fe pre-edge เนื่องจากการทดลองของ Berry et al. (2003) พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานที่ตำแหน่ง pre-edge มีความสัมพันธ์กับเลขออกซิเดชันของเหล็กเป็นแบบเส้นตรงมากกว่าตำแหน่งอื่น ๆ

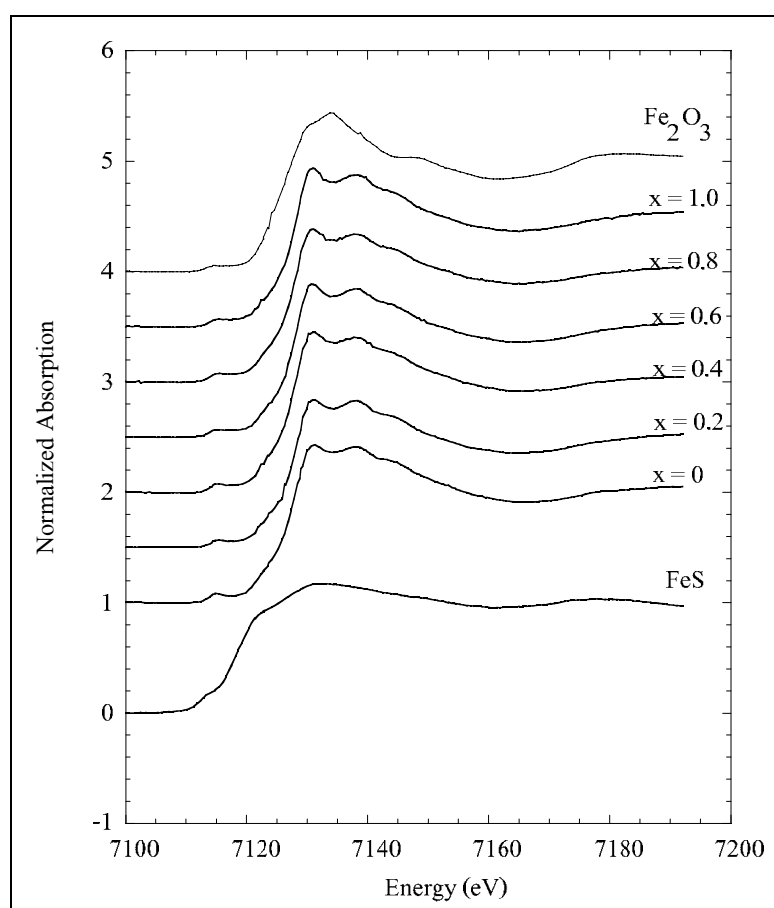


รูปที่ 4.34 สเปกตรัม XANES ที่ Fe K-edge ของสารมาตรฐาน FeS และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และสารสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

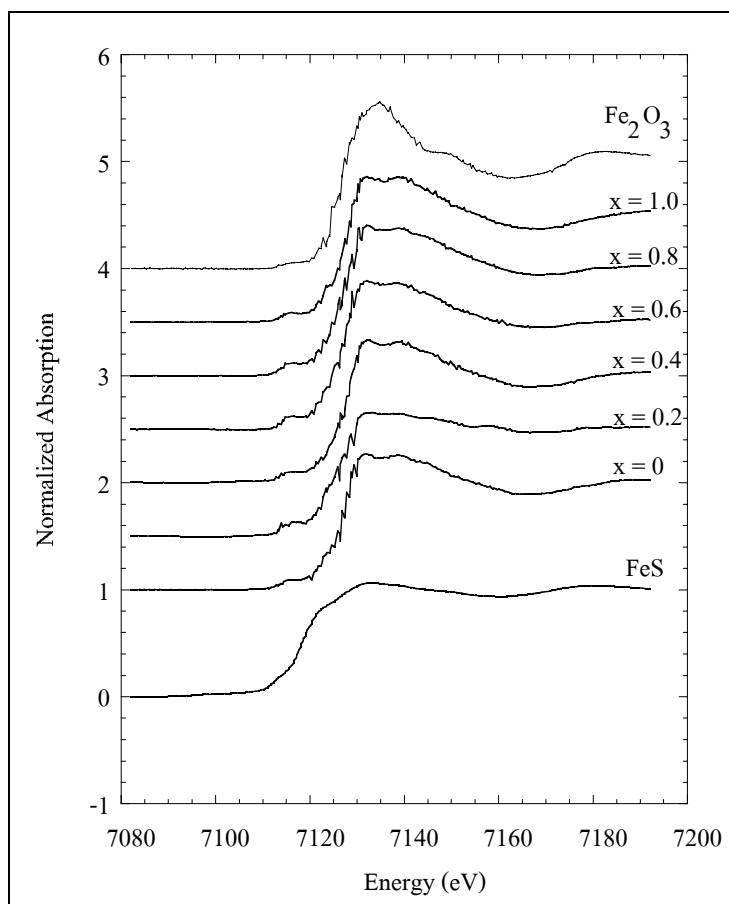


รูปที่ 4.35 อนุพันธ์ลำดับที่ 1 ของสเปกตรัม XANES ที่ Fe K-edge ของสารสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

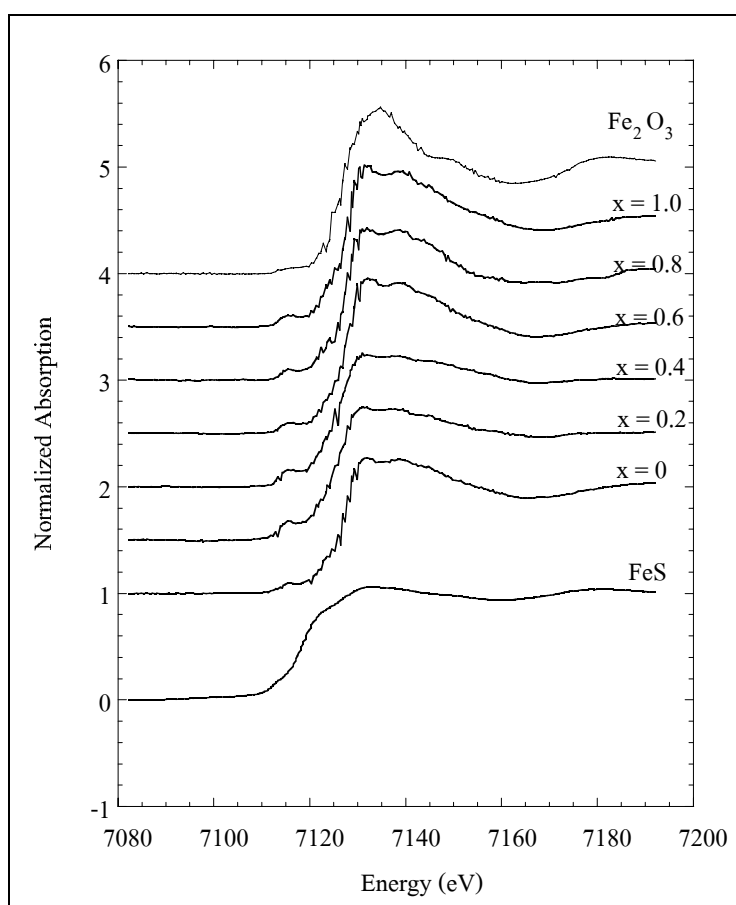
จากรูปที่ 4.36 4.37 และ 4.38 แสดงสเปกตรัม XANES ที่ Fe K-edge ของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7\pm\delta}$   $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0-1$ ) ตามลำดับ ซึ่งสังเกตได้ว่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืนเมื่อเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน FeS ที่ใช้สำหรับอ้างอิงพลังงานของ  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ที่ใช้เป็นสารมาตรฐานสำหรับอ้างอิงพลังงานของ  $\text{Fe}^{3+}$  พบว่ามีค่าอยู่ระหว่างสารอ้างอิงทั้งสอง ซึ่งสันนิษฐานได้ว่าสารสังเคราะห์มีเลขออกซิเดชันทั้ง  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  ผสมกัน และจากตารางที่ 4.6 พบว่าค่าพลังงานที่ตำแหน่ง Fe pre-edge ของสารตัวอย่างอยู่ระหว่างค่าพลังงานของสารอ้างอิง คือ 7114.1 ถึง 7116.7 eV



รูปที่ 4.36 สเปกตรัม XANES ที่ Fe K-edge ของสารมาตรฐาน FeS และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และสารสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0-1$ )



รูปที่ 4.37 สเปกตรัม XANES ที่ Fe K-edge ของสารมาตรฐาน FeS และ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และสารสังเคราะห์ Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7±δ</sub> (x = 0-1)



รูปที่ 4.38 สเปกตรัม XANES ที่ Fe K-edge ของสารมาตรฐาน FeS และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และสารสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0-1$ )

จากตารางที่ 4.6 แสดงค่าพลังงานที่ Fe pre-edge และ Weighing ( $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ ) ของสารสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $M = \text{Mn Co หรือ Ni}$ ) ( $x = 0-1$ ) ซึ่งพบว่าสารสังเคราะห์ทุกตัวมีค่าพลังงานที่ Fe pre-edge อยู่ในช่วง 7115.41 – 7116.19 eV ซึ่งเป็นค่าพลังงานที่อยู่ระหว่างสารอ้างอิง  $\text{Fe}^{2+}$  คือ FeS ที่พลังงานเท่ากับ 7114.10 eV และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ที่เป็นสารอ้างอิง  $\text{Fe}^{3+}$  ซึ่งมีค่าพลังงานเท่ากับ 7116.71 eV ซึ่งจากการใช้โปรแกรม Athena โดยใช้วิธี Linear combination ซึ่งเป็นฟังก์ชันที่ใช้การเปรียบเทียบลักษณะสเปกตรัมของสารตัวอย่างที่สนใจศึกษากับสเปกตรัมของสารอ้างอิงโดยรายงานค่าเป็นสัดส่วนสารอ้างอิง ในงานวิจัยจะเปรียบเทียบสเปกตรัมของ Fe-ion ใน  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $M = \text{Mn Co Ni}$ ) ( $x = 0-1$ ) เปรียบเทียบกับสารอ้างอิง FeS และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  โดยรายงานเป็นค่าสัดส่วน  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$  โดยที่สัดส่วนน้ำหนัก  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$  เท่ากับ 1 : 0 หมายความว่า Fe-ion ในสารตัวอย่างมีความใกล้เคียง  $\text{Fe}^{2+}$  มากเทียบเท่า 100% ในทางตรงกันข้ามถ้าสัดส่วนน้ำหนัก  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$  เท่ากับ 0 : 1 หมายความว่า Fe-ion ในสารตัวอย่างมีความใกล้เคียง  $\text{Fe}^{3+}$  มากเทียบเท่า 100% และค่า

R-factor คือ สัดส่วนระหว่างผลรวมของข้อมูลที่ทำการ fit ยกกำลังสอง กับผลรวมข้อมูลก่อนการ fit ยกกำลังสอง โดยค่า R-factor ควรมีค่าน้อย ๆ และจากตารางที่ 4.6 พบว่าสารสังเคราะห์  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $\text{M} = \text{Mn Co Ni}$ ) ( $x = 0-1$ ) มีสัดส่วนของ  $\text{Fe}^{3+}$  มากกว่า  $\text{Fe}^{2+}$  โดยสาร โคปเปอร์ ที่เป็น Mn มีสัดส่วนของ  $\text{Fe}^{3+}$  มากกว่าที่ได้ไปด้วย Co และ Ni และพบว่าสารสังเคราะห์ที่มีการนำไฟฟ้าสูงคือ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$   $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  จะมีสัดส่วนของ  $\text{Fe}^{2+}$  อยู่ในช่วง 0.25 – 0.45 ค่า R-factor ของสารเกือบทั้งหมดอยู่ในช่วงที่น้อยกว่า 0.01 ซึ่งถือว่ายอมรับได้

ตารางที่ 4.6 ค่าพลังงานที่ Fe pre-edge และ Weighing ( $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ ) ของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$   
(M = Mn Co Ni) (x = 0-1)

ชื่อตัวอย่าง	Fe K-edge (pre-edge (eV))	Parameter		
		R-factor	Weighing ( $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ )	
FeS	7114.10	-	1	0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	7116.71	-	0	1
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$	7115.67	0.0083	0.25	0.75
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$	7115.65	0.0099	0	1
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{7\pm\delta}$	7115.45	0.0092	0	1
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{7\pm\delta}$	7115.41	0.0087	0	1
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{7\pm\delta}$	7115.46	0.0071	0	1
$\text{Sr}_3\text{FeMnO}_{7\pm\delta}$	7115.76	0.0073	0	1
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$	7115.94	0.0097	0.45	0.55
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{7\pm\delta}$	7115.90	0.0092	0.06	0.94
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{7\pm\delta}$	7115.88	0.0098	0.11	0.89
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{7\pm\delta}$	7116.19	0.0096	0.12	0.88
$\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{7\pm\delta}$	7115.76	0.0097	0.03	0.97
<b><math>\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}</math></b>	<b>7115.87</b>	<b>0.0053</b>	<b>0.44</b>	<b>0.56</b>
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{7\pm\delta}$	7115.96	0.0125	0.14	0.86
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{7\pm\delta}$	7115.85	0.0089	0.16	0.84
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{7\pm\delta}$	7115.81	0.0070	0.17	0.83
$\text{Sr}_3\text{FeNiO}_{7\pm\delta}$	7115.48	0.0083	0.18	0.82

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาเปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์สารประกอบ  $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$  ( $M = W, Mo, Mn, Co, Ni$ ) ที่แตกต่างกัน 3 วิธี ด้วยกัน คือ วิธี Solid state reaction วิธีตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) และวิธี Citrate gel โดยใช้สารพื้นฐาน  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  เป็นตัวแทนเพื่อหาวิธีที่สามารถลดอุณหภูมิเผาแคลไซน์ให้ไม่เกิน  $1300^\circ C$  และเผาแซ่ไม่เกิน 5 ชั่วโมง จากนั้นเลือกวิธีที่ดีที่สุดไปใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบ  $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$  ( $M = W, Mo, Mn, Co, Ni$ ) เพื่อเปรียบเทียบการนำไฟฟ้าของวัสดุพื้นฐานเมื่อได้ปด้วย W Mo Mn Co และ Ni และใช้เทคนิค XANES เพื่อศึกษาผลของเลขออกซิเดชันของ Fe ในสารประกอบ  $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$  ( $M = W, Mo, Mn, Co, Ni$ ) ที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้าโดยสรุปงานวิจัยได้ดังนี้

##### 5.1.1 วิธีการสังเคราะห์สารประกอบ $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$ ( $M = W, Mo, Mn, Co, Ni$ )

จากการเปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์สารประกอบพื้นฐาน  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Solid state reaction วิธีตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) และวิธี Citrate gel พบว่าทั้ง 3 วิธีสามารถเผาแคลไซน์ได้ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ C$  ซึ่งได้ตามวัตถุประสงค์ที่สามารถลดอุณหภูมิเผาแคลไซน์ให้ไม่เกิน  $1300^\circ C$  ได้ แต่วิธีตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) และวิธี Citrate gel ลดเวลาเผาแซ่ได้ตามวัตถุประสงค์คือไม่เกิน 5 ชั่วโมง ซึ่งวิธี Solid state reaction ใช้เวลาเผาแซ่ 17 ชั่วโมง แต่เวลาเผาแซ่ของวิธีตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) และวิธี Citrate gel ใช้เท่ากันคือ 2 ชั่วโมง ทั้งนี้เนื่องจากการเตรียมทั้งสองวิธีนี้สามารถทำให้ได้สารประกอบที่บริสุทธิ์กว่าวิธี Solid state reaction อีกทั้งขนาดอนุภาคที่เตรียมได้ก็มีขนาดเล็กกว่ามากเป็นระดับนาโนเมตร และเมื่อเปรียบเทียบขั้นตอนการสังเคราะห์พบว่า วิธี Citrate gel มีขั้นตอนที่ไม่ยุ่งยากและใช้เวลาในการเตรียมผงอนุภาคน้อยกว่าวิธีตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) ดังนั้นจึงเลือกใช้วิธี Citrate gel ในการสังเคราะห์สารประกอบ  $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$  ( $M = W, Mo, Mn, Co, Ni$ )

##### 5.1.2 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุ

โครงสร้างจุลภาคของวัสดุ  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  ที่ขึ้นรูปด้วยแรงดันเท่ากันทุกทิศทาง  $200$  MPa และเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1220^\circ C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่ามีลักษณะเป็นรูพรุนและมีขนาดเกรนโดยประมาณอยู่ในช่วง  $3-6 \mu m$  และการได้ปด้วย Mo Mn และ W มีผลทำให้ขนาดเกรนเล็กลงตรงกันข้ามกับการได้ปด้วย Co และ Ni ทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น



### 5.1.3 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$ ( $M = W, Mo, Mn, Co, Ni$ )

ที่อุณหภูมิประมาณ 100 – 350°C สารประกอบหลัก  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  มีลักษณะการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำ และเปลี่ยนลักษณะการนำไฟฟ้าไปเป็นแบบโลหะที่อุณหภูมิสูงกว่า 350°C โดยค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 600°C มีค่าประมาณ 13.8 S/cm เมื่อได้ปัดด้วย W และ Mo ในตำแหน่งของ Fe มีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลงเนื่องมาจากชิ้นงาน  $Sr_3Fe_{1.8}W_{0.2}O_{7\pm\delta}$  และ  $Sr_3Fe_{1.8}Mo_{0.2}O_{7\pm\delta}$  มีความหนาแน่นต่ำกว่า  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  ซึ่งการได้ปัดด้วย W และ Mo จะส่งผลต่ออุณหภูมิการเผาผลาญให้ต้องใช้ใช้อุณหภูมิเผาผลาญสูงขึ้นเพื่อให้ได้ความหนาแน่นที่ใกล้เคียงกับ  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$

การได้ปัดด้วย Mn แทนที่ตำแหน่ง Fe ทำให้วัสดุ  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  นี้มีค่าการนำไฟฟ้าลดลงเช่นกัน แต่การได้ปัดด้วย Co และ Ni ในปริมาณ  $x = 0.2$  ช่วยให้อุณหภูมิที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น โดยในงานวิจัยนี้ค่าการนำไฟฟ้าของ  $Sr_3Fe_{1.8}Ni_{0.2}O_{7\pm\delta}$  มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดคือ 45.4 36.2 และ 22.4 S/cm ที่อุณหภูมิ 350 600 และ 800°C ตามลำดับ และวัสดุ  $Sr_3Fe_{1.8}Co_{0.2}O_{7\pm\delta}$  มีค่าการนำไฟฟ้าที่ลดลงมาคือ มีค่าเท่ากับ 39.4 31.4 และ 19.1 S.cm<sup>-1</sup> ที่อุณหภูมิ 350 600 และ 800°C ตามลำดับ

การเปลี่ยนแปลงลักษณะการนำไฟฟ้าของสารประกอบหลัก  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 350°C การได้ปัดด้วย Mo Mn W Co และ Ni ทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงลักษณะการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น โดยการได้ปัดด้วย Mo W Co Ni และ Mn ที่  $x = 0.8$  และ 1.0 อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 500 - 600°C สำหรับการได้ปัดด้วย Co หรือ Ni ที่  $x = 0.2$  และ Mn ที่  $x = 0.2 - 0.6$  จะทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงลักษณะการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยคืออยู่ในช่วงอุณหภูมิ 400 - 450°C

#### 5.1.4 สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุ

การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุ  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  มีการขยายตัวแตกต่างกัน 2 ช่วง คือ ในช่วงอุณหภูมิ 50-350°C มีค่าเท่ากับ  $7.03 \times 10^{-6}C^{-1}$  และในช่วงอุณหภูมิ 350-800°C มีค่าเท่ากับ  $13.57 \times 10^{-6}C^{-1}$  ตามลำดับ ซึ่งที่อุณหภูมิประมาณ 350°C เป็น Transition temperature ที่ทำให้อุณหภูมิเปลี่ยนลักษณะการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำไปเป็นแบบโลหะ

สำหรับวัสดุ  $Sr_3Fe_{1.8}Ni_{0.2}O_{7\pm\delta}$  ที่มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุดในงานวิจัยนี้ มีการขยายตัวแตกต่างกัน 2 ช่วง เช่นเดียวกับวัสดุหลัก คือ ในช่วงอุณหภูมิ 50-350°C มีค่า TEC เท่ากับ  $8.46 \times 10^{-6}C^{-1}$  และในช่วงอุณหภูมิ 350-800°C มีค่าเท่ากับ  $14.22 \times 10^{-6}C^{-1}$  ตามลำดับ และวัสดุ  $Sr_3Fe_{1.8}Co_{0.2}O_{7\pm\delta}$  ที่มีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำรองลงมา มีค่า TEC ในช่วงอุณหภูมิ 50-350°C เท่ากับ  $10.31 \times 10^{-6}C^{-1}$  และในช่วงอุณหภูมิ 350-800°C มีค่าเท่ากับ  $14.61 \times 10^{-6}C^{-1}$  ตามลำดับ

#### 5.1.5 เลขออกซิเดชันของเหล็กไอออน

เมื่อเปรียบเทียบเลขออกซิเดชันของเหล็กไอออนในวัสดุ  $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$  ( $M = W, Mo, Mn, Co, Ni$ ) เปรียบเทียบกับสารอ้างอิง  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  คือ  $FeS$  และ  $Fe_2O_3$  พบว่าวัสดุมีเลข

ออกซิเดชันของเหล็กไอออนผสมกันระหว่าง +2 และ +3 และพบว่าวัสดุที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูง คือ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  และ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  มีปริมาณสัดส่วนของ  $\text{Fe}^{2+}$  อยู่ในช่วง 0.25 – 0.45

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้สามารถปรับปรุงและศึกษาขั้นต่อไปได้ ดังนี้

1. ศึกษาการสังเคราะห์และสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุหลัก  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  โดยได้ปด้วย La ในตำแหน่ง Sr รวมถึงสภาวะบรรยากาศในการเผาแคลไซน์วัสดุที่ส่งผลในการปรับปรุงการนำไฟฟ้าของวัสดุ
2. ทดสอบประสิทธิภาพของวัสดุ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  เมื่อใช้เป็นขั้วแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

## รายการอ้างอิง

- วิฑูรย์ เทพสุวรรณ. (2552). การสังเคราะห์และสมบัติทางกายภาพของ  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_{2-y-z}\text{W}_y\text{M}_z\text{O}_{9-\delta}$  (M = Nb, Zr). วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- วันทนา คล้ายสุบรรณ. (2549). เทคนิคการทดลอง X-ray Absorption Spectroscopy ณ ห้องปฏิบัติการแสงสยาม. พิมพ์ครั้งที่ 1. นครราชสีมา: สมบูรณ์การพิมพ์.
- Abbate, M., Ascolani, H., Moggi, L., Prado, F., Caneiro, A. (2004). Electronic structure of the negative charge-Transfer material  $\text{Sr}_3\text{FeMO}_7$  (M = Fe, Co, Ni), **Physica B** **354** : 7-10
- Bare, S.R. (2003). XANES Measurements and Interpretation [On-line]. Available: [http://cars9.uchicago.edu/xafs/NSLS\\_EDCA/July2003/Bare.pdf](http://cars9.uchicago.edu/xafs/NSLS_EDCA/July2003/Bare.pdf).
- Berry, A.J., O'Neill, H.S.C., Jayasuriya, K., Campbell, S. J., and Foran, G.J. (2003). XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass. **American Mineralogist** **88** : 967–977
- Bove, R. (2007). Solid Oxide Fuel Cells: Principles, Designs and State-of-art in Industries. Chapter 11 in **Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology**. ed. Basu, S. India: Springer.
- Chae, N.S., Park, K.S., Yoon, Y.S., Yoo, I.S., Kim, J.S., and Yoon, H.H. (2007). Sr- and Mg-LaGaO<sub>3</sub> powder synthesis by carbonate coprecipitation. **Colloids and Surface A: Physicochem. Eng.**
- Fergus, J.W. (2006). Oxide anode materials for solid oxide fuel cells, **Solid State Ionics** **177** : 1529-1541
- Fossdel, A., Einarsrud, M., and Grande, T. (2004). Phase equilibrium in the pseudo-binary system SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **Journal of Solid State Chemistry** **177** : 2933-2942
- Ghosh, S., and Adler, P. (2000). Competing magnetic interactions and large magnetoresistance effects in alayered iron (IV) oxide: citrate-gel synthesis and properties of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{\sim 7}$ , **Solid State Communications** **116** : 585-589
- Hui, S., and Petric, A. (2002). **J. Euro. Ceram. Soc.** **22** : 1673

- Jalilehvand, F. (2005). **X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)** [On-line]. Available: <http://www.chem.ucalgary.ca/research/groups/faridehj/xas.pdf>
- Jiang, S.P., and Chan, S.H. (2004). A review of anode materials development in solid oxide fuel cells, **Journal of Materials Science** **39** : 4405-4439
- Jung, W.H. (2007). Variable range hopping conduction of polaron in n=2 Ruddlesden–Popper phase  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{6.77}$ , **Materials Letters** **61** : 2274–2276
- Kamba, S., Samoukhina, P., Kadlec, F., Pokorny, J., Petzelt, J., Reaney, I.M., and Wise, P.L. (2003). Composition dependence of the lattice vibrations in  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  Ruddlesden–Popper homologous series. **Journal of the European Ceramic Society** **23** : 2639–2645
- Koh, J.H., Yoo, Y.S., Park, J.W., and Lim, H.C. (2002). **Solid State Ionics** **149** : 157
- Li, Z., Li, G., Sun, J., You, L., Loong, C.K., Wang, Y., Liao, F., and Lin, J. (2005). Synthesis and characterization of a Ruddlesden–Popper compound:  $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_7$ . **Journal of Solid State Chemistry** **178** : 3315–3322
- Lv, Z., Ruan, K., Huang, S., Wu, H., Cao, L., and Li, X. (2006). Electrical transport and magnetic properties of the Ruddlesden–Popper phases  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1.4$ ). **Solid State Communications** **140** : 340–344
- Marina, O.A., Bagger, C., Primdahl, S., and Mogensen, M. (1999). **Solid State Ionics** **123** : 199
- Marina, O.A., and Pederson, L.R. (2002). **5<sup>th</sup> European SOFC Forum. Switzerland** : 481
- Mogensen, M., Lindegaard, T., Hansen, U.R., and Mogensen, G. (1994). **J. Electrochem. Soc.** **141** : 2122
- Mogni, L., Prado, F., Ascolani, H., Abbate, M., Moreno, M.S., Manthiram, A., and Caneiro, A. (2005). Synthesis, crystal chemistry and physical properties of the Ruddlesden–Popper phases  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-d}$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ). **Journal of Solid State Chemistry** **178** : 1559–1568
- Molenda, J., Swierczek, K., and Zajac, W. (2007). Functional materials for the IT-SOFC. **Journal of Power Sources** **173** : 657-670
- Patrakeev, M.V., Leonidov, I.A., Kozhevnikov, V.L., and Kharton, V.V. (2004). Ion-electron transport in strontium ferrites : relationships with structural features and stability. **Solid State Sciences** **6** : 907-913

- Prado, F., Mogni, L., Cuello, G.J., and Caneiro, A. (2007). Neutron powder diffraction study at high temperature of the Ruddlesden–Popper phase  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$ . **Solid State Ionics** **178** : 77–82
- Sánchez-Andújar, M., and Señarís-Rodríguez, M.A. (2004). Synthesis, structure and microstructure of the layered compounds  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$  (Ln: La, Nd and Gd). **Solid State Sciences**. **6** : 21-27.
- Setoguchi, T., Okamoto, K., Eguchi, K., and Arai, H. (1992). **J. Electrochem. Soc.** **139** : 2875
- Sfeir, J. (2003). **J. Power Sources** **118** : 276
- Shilova, Y.A., Patrakeev, M.V., Mitberg, E.B., Leonidov, I.A., Kozhevnikov, V.L., and Poeppelmeierw, K.R. (2002). Order-Disorder Enhanced Oxygen Conductivity and Electron Transport in Ruddlesden-Popper Ferrite-Titanate  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6+d}$ . **Journal of Solid State Chemistry** **168** : 275–283
- Steele, C.H. (2000). **Ibid.** **129** : 95
- Sutija, D.P., Norby, T., Osborg P.A., and Kofstad, P. (1993). SOFC-III. **Electrochem. Soc.** **93-04** : 552
- Tao, S., and Irvine, T. S. (2003). SOFC-VIII. **Electrochem. Soc.** : 793
- Tao, S., and Irvine, T. S. (2004). Discovery and Characterization of Novel Oxide Anodes for Solid Oxide Fuel Cells. **The Chemical Record** **4** : 83-95
- University of Wuppertal. (2000). **Introduction: From Synchrotron Radiation to QEXAFS**  
Home > Instrumentation > QEXAFS > Introduction [On-line]. Available:  
<http://hydrogen.physik.uni-wuppertal.de/instrumentation/qexafs/introduction.ht>
- Veith, G.M, Chen, R., Popov, G., Croft, M., Shokh, Y., Nowik, I., and Greenblatt, M. (2002). Electronic, Magnetic, and Magnetoresistance Properties of the  $n = 2$  Ruddlesden-Popper Phases  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-d}$  ( $0.25 \leq x \leq 1.75$ ). **Journal of Solid State Chemistry** **166** : 292–304
- Yamamoto, O. (2000). Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects, **Electrochimica Acta** **45** : 2423–2435
- Yin, Q., Kniep, J., and Lin, Y.S. (2008). Oxygen sorption and desorption properties of Sr–Co–Fe oxide. **Chemical Engineering Science** **63** : 2211 – 2218

**ภาคผนวก ก**

**JCPDS**

**Pattern** : 00-045-0398

**Radiation** = 1.540600

**Quality** : High

$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$

Strontium Iron Oxide

**Lattice** : Body-centered tetragonal

**S.G.** : I4/mmm (139)

**a** = 3.85260

**c** = 20.14900

**Mol. weight** = 486.55

**Volume [CD]** = 299.06

**Dx** = 2.702

2 $\theta$	i	h	k	l
8.770	5	0	0	2
17.593	3	0	0	4
26.563	6	0	0	6
32.125	100	1	0	5
32.840	62	1	1	0
39.046	7	1	0	7
42.718	27	1	1	6
44.950	15	0	0	10
46.892	4	1	0	9
47.150	46	2	0	0
54.617	4	0	0	12
54.901	3	2	0	6
56.783	16	1	1	10
58.236	35	1	2	5
65.238	3	1	1	12
67.198	14	2	0	10
68.883	10	2	2	0
74.955	4	2	0	12
78.001	5	3	0	5
78.459	6	3	1	0

**Color**: Gray black

**Sample preparation**: Prepared from  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{SrCO}_3$  at 1100-1300 C for 24 hours, then finally at 500 atmospheres  $\text{O}_2$  at 500 C for 24 hours.

**Structure**: Isostructural with  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

**Data collection flag**: Ambient.

Dann, S., Dept. of Chemistry, Univ. of Southampton, Highfield, England, UK., Private Communication (1994)

**Radiation** : CuK $\alpha$ 1

**Filter** : Not specified

**Lambda** : 1.54050

**d-sp** : Diffractometer

**SS/FOM** : F20= 31(0.0145,45)

Pattern : 00-039-0954		Radiation = 1.540600	Quality : Indexed			
SrFeO <sub>2.86</sub>		2th	i	h	k	l
		11.408	1	1	1	0
		14.091	1	1	0	1
		16.311	1	2	0	0
Strontium Iron Oxide		22.980	2	2	2	0
		25.780	1	1	1	2
		32.754	100	4	0	0
		*32.754	100	2	2	2
		35.818	1	1	4	1
		*35.818	1	1	0	3
		40.435	15	4	0	2
		42.092	1	3	3	2
		42.974	1	4	3	1
Lattice : Body-centered tetragonal		46.892	25	4	4	0
Mol. weight = 189.23		47.098	12	0	0	4
S.G. : I (0)		48.541	1	5	3	0
Volume [CD] = 921.15		52.946	1	6	2	0
a = 10.93400		*52.946	1	4	4	2
Dx = 0.341		53.078	1	2	2	4
		58.479	14	6	2	2
		*58.479	14	4	0	4
c = 7.70500		68.653	8	8	0	0
		68.710	8	4	4	4
		73.528	1	6	2	4
		78.153	7	8	4	0
		*78.153	7	6	6	2
		78.383	4	2	2	6
		82.783	2	8	4	2
		87.494	5	8	0	4
		96.437	7	10	2	2
		96.686	4	8	4	4
		*96.686	4	6	2	6
Data collection flag: Ambient.						
Takeda, Y., Kanno, K., Takada, T., Yamamoto, O., Takano, M., Nakayama, N., Bando, Y., J. Solid State Chem., volume 63, page 237 (1986)						
Radiation :		Filter : Not specified				
		d-sp : Diffractometer				
SS/FOM : F25= 5(0.0390,142)						



**Pattern** : 00-052-1252**Radiation** = 1.540600**Quality** : High**Sr<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**

Strontium Molybdenum Oxide

<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
8.586	5	0	0	2
17.214	10	0	0	4
22.813	2	1	0	1
31.283	100	1	0	5
31.878	60	1	1	0
38.050	5	1	0	7
41.544	5	1	1	6
43.939	15	0	0	10
45.692	35	2	0	0
55.296	20	1	1	10
56.441	40	2	1	5
65.289	30	2	0	10
66.602	10	2	2	0

**Lattice** : Body-centered tetragonal**Mol. weight** = 568.74**S.G.** : I4/mmm (139)**Volume [CD]** = 324.00**a** = 3.96700**Dx** = 2.905**c** = 20.58800**Sample preparation**: Mo O<sub>3</sub>, Mo and Sr O were ground, pressed and reacted under vacuum for 24 hours at 1000 C.**Data collection flag**: Ambient.

Steiner, U., Reichelt, W., Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., volume 53, page 110 (1998)

**Radiation** : CuK $\alpha$ **Filter** : Not specified**Lambda** : 1.54180**d-sp** : Diffractometer**SS/FOM** : F13= 50(0.0079,33)

Pattern : 01-074-1100		Radiation = 1.540600					Quality : Calculated				
FeWO <sub>4</sub>		2th	i	h	k	l	2th	i	h	k	l
Iron Tungsten Oxide		15.479	96	0	1	0	80.756	41	-2	4	1
Ferberite		18.666	366	1	0	0	*80.756	41	2	4	1
<i>Also called:</i> Iron tungstate		23.697	311	0	1	1	80.884	35	4	0	0
Lattice : Monoclinic		24.338	305	1	1	0	81.742	6	-1	1	4
Mol. weight = 303.69		30.301	762	-1	1	1	81.881	6	1	1	4
S.G. : P2/c (13)		30.369	999	1	1	1	82.983	1	4	1	0
Volume [CD] = 135.03		31.249	124	0	2	0	84.651	3	0	5	0
a = 4.75000		36.116	198	0	0	2	85.054	12	0	2	4
Dx = 7.469		36.209	278	0	2	1	85.681	7	-4	1	1
b = 5.72000		36.648	49	1	2	0	85.817	10	4	1	1
beta = 90.17		37.851	107	2	0	0	86.524	19	-3	1	3
Dm = 7.400		39.506	14	0	1	2	86.832	25	3	1	3
c = 4.97000		41.012	211	-1	2	1	87.410	3	0	5	1
a/b = 0.83042		*41.012	211	1	2	1	87.671	17	1	5	0
Z = 2		41.120	131	2	1	0	88.005	10	-1	2	4
I/cor = 4.84		43.982	48	-1	1	2	88.142	6	-2	3	3
c/b = 0.86888		44.081	64	1	1	2	*88.142	6	1	2	4
ICSD collection code: 026811		45.098	62	-2	1	1	88.339	3	2	3	3
Temperature factor: ITF		45.195	69	2	1	1	88.665	16	-2	0	4
Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable.		47.657	22	0	3	0	88.939	23	2	0	4
Remarks from ICSD/CSD: R(hk0)=0.072, R(h0l)=0.054.		48.491	80	0	2	2	*88.939	23	-2	4	2
Additional pattern: See PDF 00-046-1446.		49.870	78	2	2	0	89.234	18	4	2	0
Cancel:		51.280	5	0	3	1	89.439	25	-3	3	2
Data collection flag: Ambient.		51.613	143	1	3	0	89.644	28	3	3	2
		52.357	24	-1	2	2					
		52.443	21	1	2	2					
		53.229	97	-2	0	2					
		53.339	229	-2	2	1					
		*53.339	229	2	2	1					
		55.067	15	-1	3	1					
		*55.067	15	1	3	1					
		55.781	4	-2	1	2					
		55.946	10	2	1	2					
		57.905	23	0	1	3					
		58.222	12	3	0	0					
		60.636	11	3	1	0					
		61.224	31	0	3	2					
		61.339	81	-1	1	3					
		61.456	94	1	1	3					
		62.408	22	2	3	0					
		63.029	32	-2	2	2					
		63.182	43	2	2	2					
		63.692	71	-3	1	1					
		63.806	77	3	1	1					
		64.571	80	-1	3	2					
		64.647	80	1	3	2					
		65.006	67	0	2	3					
		65.186	40	0	4	0					
		65.510	4	2	3	1					
		67.571	8	3	2	0					
		68.184	64	0	4	1					
		*68.184	64	-1	2	3					
		68.344	40	1	2	3					
		70.352	15	-3	0	2					
		70.574	28	3	0	2					
		*70.574	28	3	2	1					
		71.172	14	-2	1	3					
		71.414	43	2	1	3					
		*71.414	43	1	4	1					
		72.545	9	-3	1	2					
		72.760	14	3	1	2					
		74.206	11	-2	3	2					
		74.347	14	2	3	2					
		76.045	1	0	3	3					
		76.627	15	0	0	4					
		76.851	8	0	4	2					
		77.648	13	-2	2	3					
		77.858	18	2	2	3					
		*77.858	18	2	4	0					
		78.452	30	3	3	0					
		78.754	16	0	1	4					
		78.980	6	-3	2	2					
		79.078	4	-1	3	3					
		79.189	9	1	3	3					
		*79.189	9	3	2	2					
		79.637	9	-1	0	4					
		79.776	4	1	0	4					
		79.893	6	-1	4	2					
Radiation : CuKα1		Filter : Not specified									
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings									
SS/FOM : F30=154(0.0054,36)											

ภาคผนวก ข

ผลงานทางวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างศึกษา

## บทความที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

- Sittipon, P., and Kuharuangrong, S. (2010). **Physical property of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0-1.0$ )**. Advanced Materials Research. Vols. 93-94: 549-552.
- Sittipon, P., and Kuharuangrong, S. (2010). **Physical Properties of Ruddlesden popper of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ )**. Thai Journal of Physics, Vol.5: 230-233.
- Sittipon, P., and Kuharuangrong, S. (2009) **Physical property of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0-1.0$ )**. International Conference on Functionalized and Sensing Materials. December 7-9, 2009. Bangkok, Thailand [นำเสนอด้วยวาจา]
- Sittipon, P., and Kuharuangrong, S. (2009) **Physical Properties of Ruddlesden popper of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ )**. Siam Physics Congress 2009. March 19-21, 2009. Cha-am, Phetchburi, Thailand [นำเสนอด้วยวาจา]
- Sittipon, P., and Kuharuangrong, S. (2008) **Physical Properties of Ruddlesden popper of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$  ( $M = \text{Mn, Mo, W}$ )**. The 18<sup>th</sup> Thailand Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference. October 20-21, 2008. Pattaya, Thailand [นำเสนอด้วยวาจา]
- ผลิน สิริพิผล และ สุทิน คูหาเรืองรอง. (2550). การสังเคราะห์และสมบัติทางกายภาพของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $M = \text{W, Mo, Mn}$ ) ( $x = 0-1.0$ ) วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยมหาสารคาม. ฉบับพิเศษ: 135-142.
- ผลิน สิริพิผล และ สุทิน คูหาเรืองรอง. (2550) การสังเคราะห์และสมบัติทางกายภาพของ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $M = \text{W, Mo, Mn}$ ) ( $x = 0-1.0$ ) มหาสารคามวิจัย ครั้งที่ 3. 6-7 กันยายน 2550. มหาสารคาม, ประเทศไทย [นำเสนอด้วยวาจา]

## Physical Properties of $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ( $x = 0 - 1.0$ ) as SOFC Anode

Palin Sittipon<sup>1, a</sup> and Sutin Kuharuangrong<sup>1, b</sup>

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

<sup>a</sup>palin@asianinsulators.com, <sup>b</sup>sutin@sut.ac.th

**Keywords:** Ruddlesden-Popper, SOFC anode, x-ray absorption near edge structure

**Abstract.** The Ruddlesden-Popper (RP) compounds,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ , RP  $n = 2$ , were synthesized by citrate gel method. Co was selected as dopant and substituted on Fe-site. Thermal decomposition behaviour and phase analysis of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0 - 1.0$ ) were characterized using Simultaneous TGA-DTA analyzer (STA) and X-ray diffractometer (XRD), respectively. The result showed a single phase obtained from the doped compositions after calcination at 1200°C. The microstructure of sintered compositions characterized using Scanning Electron Microscope (SEM) showed the porous structure as a requirement for anode material. The highest electrical conductivity in this work was obtained from  $\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{7-\delta}$ . The oxidation states of Co in  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  compositions investigated by X-ray absorption near edge structure (XANES) technique were found to be +2 and +3 due to the Co K-edge energies existing between these of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Co}^{3+}$ .

### Introduction

The requirement of solid oxide fuel cell (SOFC) anode is good electronic conductivity in reducing atmosphere. Pure porous metal (Ni, Pt or Ru) can be used as anode because it has high electrical conductivity at 25°C (Ni  $\sim 138 \times 10^4$  S/cm) [1]. But the main problem of these materials is thermal mismatch with yttria stabilized zirconia electrolyte (YSZ). To eliminate this problem, Ni/YSZ cermet is used as an alternative material. The carbon deposition [2, 3] and high corrosive rate by sulfur [4] are another problem for pure metal and cermet anode when use in hydrocarbon fuels. One of attractive anode oxide material is perovskite oxide which has a good chemical stability but its electrical conductivity is too low for intermediate-temperature SOFC ( $\sim 700^\circ\text{C}$ ). For example, the electrical conductivity of  $\text{SrMn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{3.5}$  is 1.23 S/cm at 900°C [5].

The Ruddlesden Popper (RP) phase has been recently studied as a candidate electrode material for IT-SOFCs. This RP phase with a general formula of  $(\text{AO})(\text{AMO}_3)_n$  consists of  $n$  number of  $\text{AMO}_3$  perovskite blocks, separated by AO rock salt [6].

$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  is one of attractive RP phase used as anode material for IT-SOFCs because it has thermodynamic stability, no phase transition within working condition and mixed electrical conductivity [7, 8]. This material can be synthesized by conventional solid state reaction method [9] but this method requires high sintering temperature at 1350°C and a long soaking time for 75 hr. Citrate gel method is an alternative method to achieve a lower sintering temperature and a shorter period of soaking time [10]. The electrical conductivity of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  can be improved by doping with the multiple valence cation, i.e Ni [11], resulting in the hopping conduction of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ . Prado and Manthiram [12] studied physical properties of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0 - 0.8$ ). They found that the substitution of Co for Fe decreased the lattice parameter and enhanced the electrical conductivity.

In this work,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0 - 1.0$ ) compositions are synthesized by citrate gel method and the valence state of Co ion in these materials is determined by x-ray absorption near edge structure (XANES). In addition, the microstructure and electrical conductivity are investigated.

### Experimental procedure

$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0-1.0$ ) were prepared by citrate gel method.  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as starting materials were weighted and dissolved in deionized water. After mixing, an aqueous of citric acid (1.5 mol of citric acid per 1 mol of total cation) was added to the mixture and then heated on a hot plate until the mixture burnt to obtain dark residue. The residue was ground and calcined in air.

The thermal decomposition behavior of residue powder was performed using a Simultaneous Thermal analyzer (STA, TA Instrument). The phase formation of calcined  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0 - 1.0$ ) powder was analyzed via X-ray diffractometer (XRD, Bruker D5005). The calcined powder was pressed into pellets with cold isostatic press (CIP, Kobelco Dr CIP) under a pressure of 200 MPa and sintered in air at 1220°C for 2 hr. The microstructure of the sintered specimens was characterized by scanning electron microscope (SEM, Jeol JSM-6400). The data of electrical conductivity were collected from 100 - 800°C by 4-point probe method. The Co K-edge XANES spectra were recorded from Beam line 8 at Synchrotron Light Research Institute (Public Organization). The spectral data were collected in transmission mode using Ge (220) double crystal monochromator with a scan step size of 0.25 eV and step time of 1 s in air atmosphere. Co foil was used as reference for energy calibration at the first inflection point of 7709 eV.  $\text{Co}_2\text{O}_3$  and CoO were used as references for  $\text{Co}^{3+}$  and  $\text{Co}^{2+}$ .

### Result and discussion

The thermal behaviour of  $\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{7-\delta}$  powder investigated by DTA/TG analysis is shown in Fig. 1. The result indicates that the thermal decompositions occur in five steps at the temperature ranges of 100-200°C, 300-400°C, 400-500°C, 500-600°C and 900–1000°C. The reaction peak at 100-200°C is attributing to  $\text{CO}_2$  and moisture in air. The reaction is complete at 1000°C according to no reaction peak above this temperature. However, the actual calcination temperature to obtain a single phase is 1200°C with a soaking time for 2 hr.

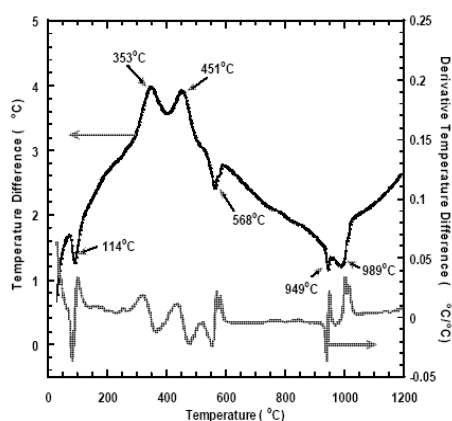


Figure 1. STA traces of residues for  $\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{7-\delta}$

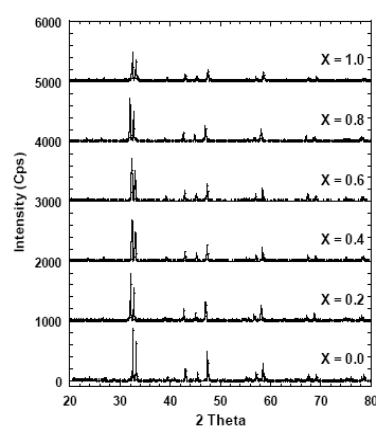


Figure 2. XRD patterns of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0-1.0$ ) powders calcined at 1200°C for 2 hr

The XRD patterns of all calcined compositions are shown in Fig. 2. The result indicates that the crystal structure of the Co doped materials is isotropic with a similar structure as  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  (JCPDS 082-0415).

Fig. 3 and Table 1 represent SEM micrographs and average grain size of sintered compositions. All specimens show a porous structure allowing gas to transport to the all particles, which is the requirement for SOFC electrode. The average grain size of sintered  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  is 3.69  $\mu\text{m}$  (stdv).

1.34  $\mu\text{m}$ ) as shown in Table 1. The substitution of Co into Fe site tends to increase the grain size of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  as illustrated in Fig. 3b-f. The grain size of  $\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{7-\delta}$  increases to 10.94  $\mu\text{m}$  (stdv. 3.41  $\mu\text{m}$ ).

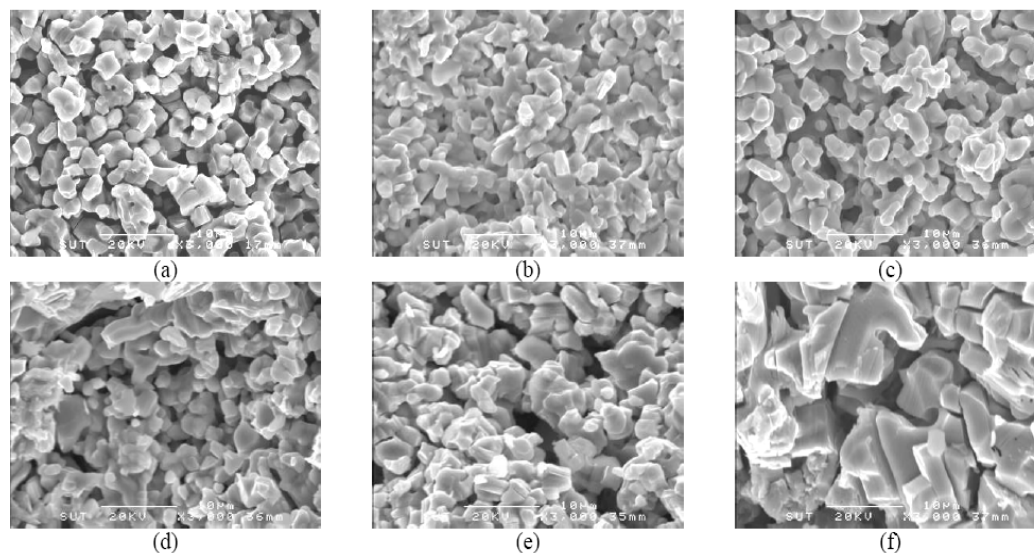


Figure 3. SEM micrographs of sintered pellets for (a)  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ , (b)  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ , (c)  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$ , (d)  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{7-\delta}$ , (e)  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$  and (f)  $\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{7-\delta}$

Table 1. Average grain size of sintered pellets for  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$  and  $\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{7-\delta}$

Materials	Average grain size ( $\mu\text{m}$ )	Standard deviation ( $\mu\text{m}$ )
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$	3.69	1.34
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$	3.85	1.40
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$	5.15	1.78
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{7-\delta}$	5.74	1.39
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$	6.87	1.91
$\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{7-\delta}$	10.94	3.41

The electrical conductivities for all composition are shown in Fig. 4. The electrical conductivities of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) at  $600^\circ\text{C}$  are 13.8, 25.7, 23.2, 18.8, 12.4 and 39.1 S/cm, respectively. The maximum electrical conductivity is 51.6 S/cm at  $365^\circ\text{C}$ , which obtained from  $\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{7-\delta}$ .

Fig. 5. shows the Co K-edge spectra of  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  and  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ). This K-edge is related to metal electronic transition and the onset of this position has been used to determine the valence state of Co for this work. The main peak positions of Co K-edge for all compositions are between those of  $\text{Co}_2\text{O}_3$  and  $\text{CoO}$ . However they are close to the K-edge energy of  $\text{CoO}$ , indicating the higher amount of  $\text{Co}^{2+}$  than  $\text{Co}^{3+}$  in  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ . The separation between the K-edge positions for  $\text{Co}^{3+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  obtained from  $\text{Co}_2\text{O}_3$  and  $\text{CoO}$  is 3.3 eV.

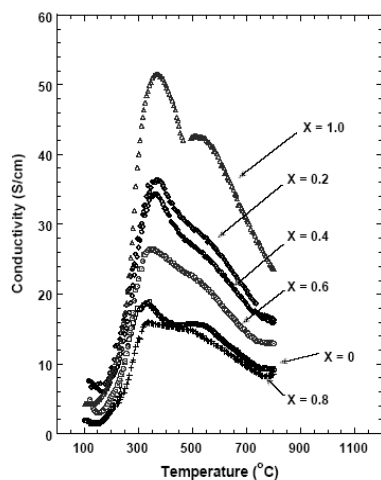


Figure 4. The electrical conductivity of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0-1.0$ )

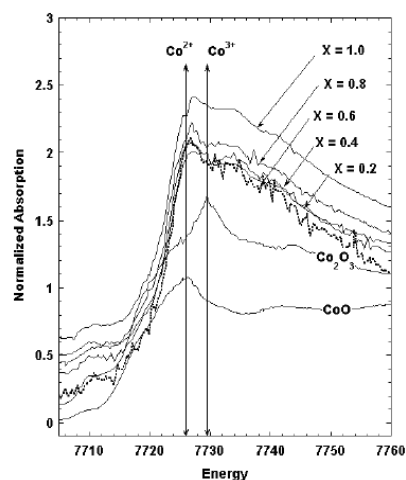


Figure 5. The Co K-edge XANES spectra of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0-1.0$ ) including  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$  as reference.

### Conclusion

$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0-1.0$ ) compositions have been synthesized by citrate gel method. After sintering at  $1220^\circ\text{C}$  for 2 hr, all specimens show a porous structure with average grain sizes of 4-10  $\mu\text{m}$ . The electrical conductivity of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  increases with the substitution of Co. This is caused by the increasing of the hopping conduction of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  from a partial substitution of Co in Fe-site. The valence states of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) determined from XANES are mixed states of +2 and +3.

### Acknowledgement

This work was supported by Synchrotron Light Research Institute (Public Organization).

### References

- [1] S.P.Jiang and S.H.Chan: J. Materials Science Vol.39 (2004), p. 4405.
- [2] A.L.Dicks: J. Power Sources Vol.61 (1996), p. 113.
- [3] J.H.Koh, et. al.: J. Solid State Ionics, Vol.149 (2002), p. 157.
- [4] C.M.Chun, et. al. : J.Electrochem. Soc. Vol.147 (2000), p. 425.
- [5] Idem. : J. Mater.Chem. Vol.12 (2002), p. 2356.
- [6] F.Prado: J. Solid State Ionics Vol.178 (2007), p. 77.
- [7] M.V.Patrakeev, et. al. : J. Solid State Sciences Vol.6 (2004), p. 907.
- [8] L.Mogni, et. al. : J. Solid State Chemistry Vol.178 (2005), p. 2715.
- [9] L.Zhanging, et. al.: J. Solid State Communications Vol.140 (2006), p. 340.
- [10] S. Ghosh and P. Adler: J. Solid State Communications Vol.116 (2000), p. 585.
- [11] L.Mognai, et. al.: J. Solid State Chemistry Vol.178 (2005), p. 1559.
- [12] F.Prado and A. Manthiram: J. Solid State Chemistry Vol.158 (2001), p. 313.



## PHYSICAL PROPERTIES OF RUDDLESSEN POPPER OF $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$ ( $X = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ )

P. Sittipon\*, S. Kuharuangrong

School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima,  
 Thailand

### *Abstract*

The Ruddlesden-Popper (RP) compounds are prospective anode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) due to their high electrical conductivity and chemical stability as compared to perovskite or metal anode materials. In this work,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ , RP  $n = 2$ , was synthesized by coprecipitation method. Mn was selected as dopant and substituted in Fe-site. Thermal decomposition behavior and phase formation of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) powder were characterized using Simultaneous TGA-DTA analyzer (STA) and X-ray diffractometer (XRD), respectively. The result showed a single phase obtained from the doped compositions after calcination at  $1200^\circ\text{C}$ . The microstructure of sintered compositions characterized using Scanning Electron Microscope (SEM) showed the porous structure with the average grain size of 2-4  $\mu\text{m}$ . The highest electrical conductivity can be obtained from  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ . The valence state of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  and all doped compositions investigated by X-ray absorption near edge structure (XANES) technique was found to be +2 and +3 due to the energies of Fe K-edge existing between  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  identified from  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  as reference materials.

## 1 INTRODUCTION

The pure porous metal (Ni, Pt or Ru) used as anode solid oxide fuel cell (SOFC) has high electrical conductivity at  $25^\circ\text{C}$  (Ni  $\sim 138 \times 10^4$  S/cm) [1]. The main problem of these materials is thermal mismatch with yttria stabilized zirconia electrolyte (YSZ). Another material to eliminate this problem is Ni/YSZ cermet. It has a good thermal compatibility with YSZ but it is unsuitable when use in hydrocarbon fuels because of carbon deposition [2,3] and high corrosive rate by sulfur [4]. One of attractive anode oxide material is perovskite oxide. It has a good chemical stability when use with hydrocarbon fuels but the electrical conductivity of perovskite oxide is too low for intermediate-temperature SOFC ( $\sim 700^\circ\text{C}$ ). For example, the electrical conductivity of  $\text{SrMn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  is 1.23 S/cm at  $900^\circ\text{C}$  [5].

The Ruddlesden Popper (RP) phase has been recently studied as a candidate electrode material for IT-SOFCs. This RP phase with a general formula of  $(\text{AO})(\text{AMO}_3)_n$  consists of  $n$  number of  $\text{AMO}_3$  perovskite blocks, separated by AO rock salt [6].

$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  is one of attractive RP phase used as anode material for IT-SOFCs because it has thermodynamic stability, no phase transition within working condition and mixed electrical conductivity [7, 8]. This material can be synthesized by conventional solid state reaction method [9] but this method requires high sintering temperature at  $1350^\circ\text{C}$  and a long soaking time for 75 hr. Coprecipitation is an alternative method to achieve a lower sintering temperature and a shorter period of soaking time [10-12]. The electrical conductivity of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  can be improved by doping with the multiple valence cation, i.e Ni [13], Co [14], resulting in the hopping conduction of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ .

In this work,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) compositions are synthesized by coprecipitation method and the valence state of Fe ion in these materials are determined by x-

ray absorption near edge structure (XANES). In addition, the microstructure and electrical conductivity are investigated.

## 2 EXPERIMENTAL PROCEDURE

$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) were prepared by coprecipitation method [12].  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  as starting salts materials were weighted and dissolved in deionized water. An aqueous of  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , (1.5 mol per 0.2 mol of total cations) was heated on a hot plate, stirring and kept at  $70^\circ\text{C}$ . The mixed salt solution was added to  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  solution by 5 ml/min. The resulting suspension was aged at  $70^\circ\text{C}$  for 30 min. The residue was washed 3 times by deionized water and dried in oven at  $120^\circ\text{C}$ . The dried residue was ground and calcined in air at  $1200^\circ\text{C}$  for 5 hr.

The thermal decomposition behavior of residue powder was performed using a Simultaneous Thermal analyzer (STA, TA Instrument). The phase formation of calcined  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) powder was analyzed via X-ray diffractometer (XRD, Bruker D5005). The calcined powder was pressed into pellets with cold isostatic press (CIP, Kobelco Dr CIP) under a pressure of 200 MPa and sintered in air at  $1220^\circ\text{C}$  for 2 hr. The microstructure of the sintered specimens was characterized by scanning electron microscope (SEM, Jeol JSM-6400). The data of electrical conductivity were collected from 100 -  $800^\circ\text{C}$  by 4-point probe method. The Fe K-edge XANES spectra were recorded from Beam line 8 at Synchrotron Light Research Institute (Public Organization). The spectral data were collected in transmission mode using Ge (220) double crystal monochromator with a scan step size of 0.25 eV and step time of 1 s in argon gas atmosphere. Fe foil was used as reference for energy calibration at the first inflection point of 7112 eV.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{FeSO}_4$  were used as references for  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$ .

## 3 RESULTS AND DISCUSSION

The thermal behavior of  $\text{Sr}_3\text{FeMnO}_{7-\delta}$  powder investigated by DTA/TG analysis is shown in Fig. 2. The result indicates that the thermal decomposition occurring in three steps at the temperature ranges of  $200\text{-}300^\circ\text{C}$ ,  $600\text{-}700^\circ\text{C}$  and  $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ . The reaction is complete at  $1000^\circ\text{C}$  according to no reaction peak above this temperature. However, the actual calcination temperature to obtain a single phase is  $1200^\circ\text{C}$  with a soaking time for 5 hr.

The XRD patterns of calcined  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) compositions are shown in Fig. 3. The result indicates that the crystal structure of the Mn doped materials is isotropic with a similar structure as  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  (JCPDS 082-0415).

Fig. 4 represents SEM micrographs of sintered  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$  and  $\text{Sr}_3\text{FeMnO}_{7-\delta}$ . All specimens show a porous structure allowing gas to transport to the all particles, which is the requirement for SOFC electrode. The average grain size of sintered  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  is 4  $\mu\text{m}$  as shown in Fig. 4a. The substitution of transition metal into Fe site tends to reduce the grain size of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  as illustrated in Fig. 4b-f. With 50 mol% Mn substitution,  $\text{Sr}_3\text{FeMnO}_{7-\delta}$ , the grain size decreases to 2  $\mu\text{m}$ .

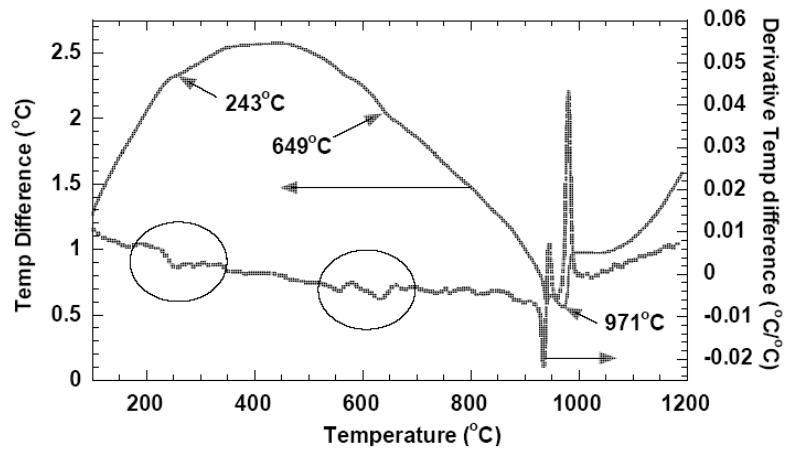


Figure 2: STA traces of coprecipitation residue for  $\text{Sr}_3\text{FeMnO}_{7-\delta}$

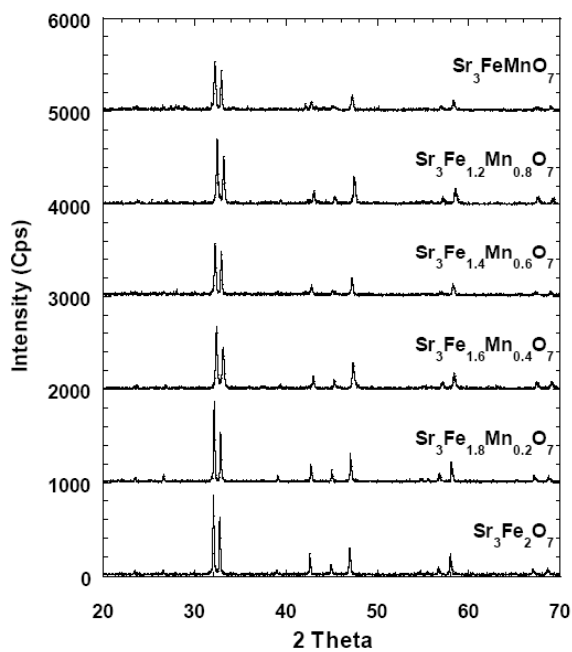


Figure 3: XRD patterns of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) powders calcined at  $1200^\circ\text{C}$  for 5 hr.

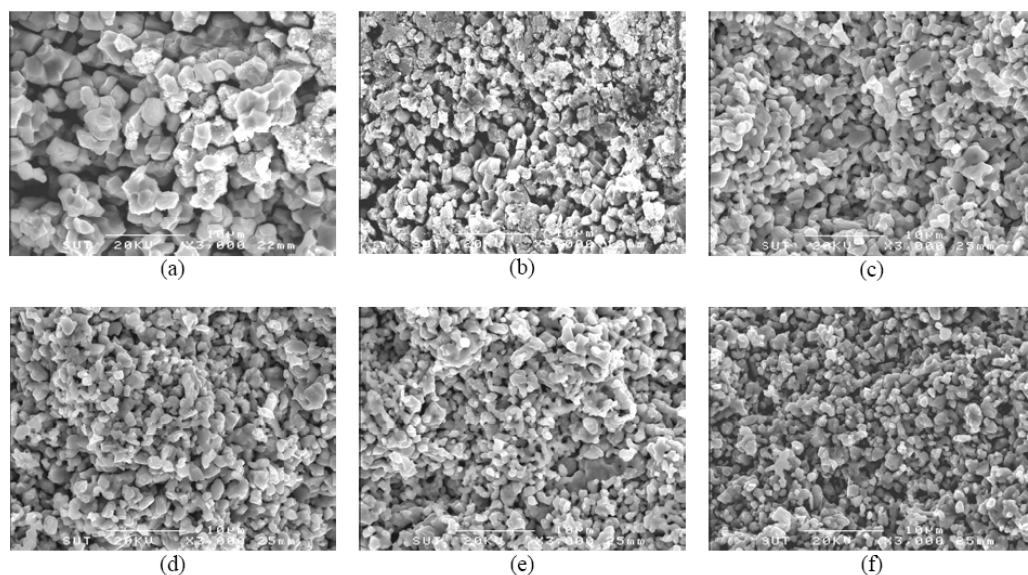


Figure 4: SEM micrographs of sintered pellets for (a)  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ , (b)  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ , (c)  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$ , (d)  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{7-\delta}$ , (e)  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$  and (f)  $\text{Sr}_3\text{FeMnO}_{7-\delta}$

The Arrhenius plots of electrical conductivity for  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$  and  $\text{Sr}_3\text{FeMnO}_{7-\delta}$  are shown in Fig. 5. These data show that electrical conductivity decreases with the increasing substitution of Mn. This is due to the reduction of the hopping conduction of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  from a partial substitution of Mn in Fe-site. The electrical conductivities of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$  and  $\text{Sr}_3\text{FeMnO}_{7-\delta}$  at  $700^\circ\text{C}$  are 10.64, 7.44, 8.45, 5.35, 1.64 and 0.98 S/cm, respectively.

Fig. 6. shows the Fe K pre-edge spectra of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  and  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ). This pre-edge is related to metal electronic transition and the onset of this position has been used to determine the valence state of Fe for this work.

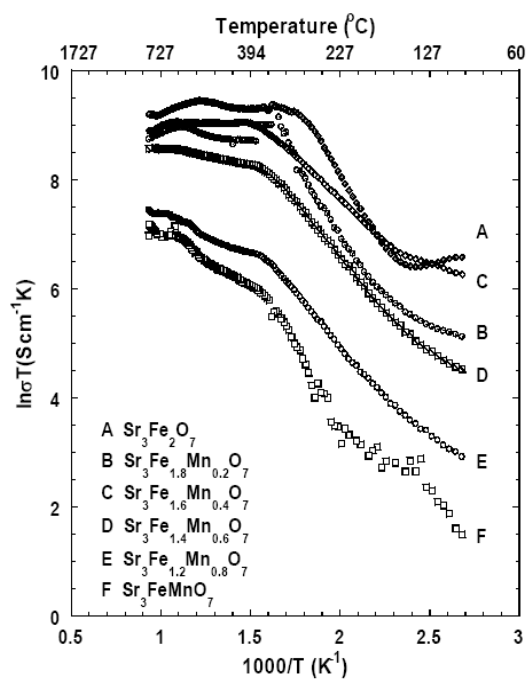


Figure 5: The Arrhenius plots of the electrical conductivity for  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$  (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) (A-F)

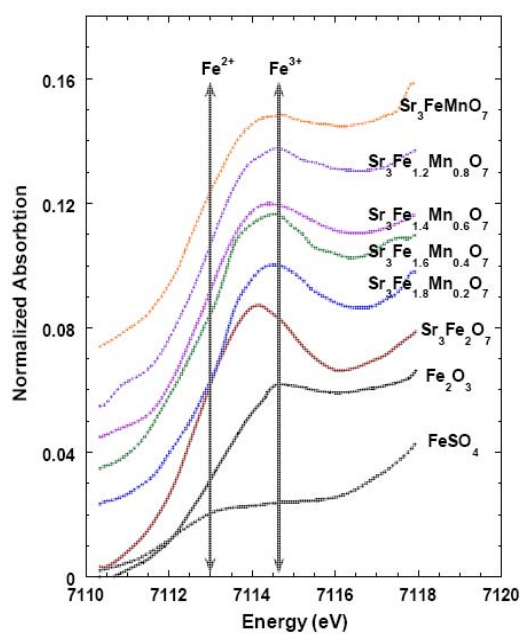


Figure 6, The Fe-K pre edge XANES spectra of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$  (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) including  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  as reference.

Table 1: Fe K-edge XANES spectra of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) including  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  as reference.

Powder	Fe K-edge (pre-edge (eV))
$\text{FeSO}_4$	7113.01
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	7114.61
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$	7113.95
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$	7114.09
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$	7114.04
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{7-\delta}$	7114.04
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$	7113.97
$\text{Sr}_3\text{FeMnO}_{7-\delta}$	7113.97

The values of Fe-K pre-edge for all compositions as indicated in table 1 are between those of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{FeSO}_4$ . However they are close to the pre-edge energy of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , indicating the higher amount of  $\text{Fe}^{3+}$  than  $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ). The separation between the pre-edge positions for  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  obtained from  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{FeSO}_4$  is 1.6 eV.

### CONCLUSION

$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0-1.0$ ) powders have been synthesized by coprecipitation method. The suitable firing temperature to obtain a single phase of these compositions is  $1200^\circ\text{C}$  with a soaking period of 5 hr. After sintering at  $1220^\circ\text{C}$  for 2 hr, all specimens show a porous structure with average grain sizes of 2-4  $\mu\text{m}$ . The electrical conductivity of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  decreases with the increasing amount of Mn. This is caused by the reduction of the hopping conduction of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  from a partial substitution of Mn in Fe-site. The valence states of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) determined from XANES are mixed states of 2+ and 3+.

### ACKNOWLEDGE

This work was supported by Synchrotron Light Research Institute (Public Organization) and Asian Insulator Plc.

### REFERENCES

- [1] S.P.Jiang and S.H.Chan, J. Materials Science 39(2004) 4405-4439.
- [2] A.L.Dicks, J. Power Sources, 61(1996) 113.
- [3] J.H.Koh, et. al., J. Solid State Ionics, 149(2002) 157.
- [4] C.M.Chun, et. al., J.Electrochem. Soc. 147(2000) 425.
- [5] Idem., J. Master.Chem. 12(2002) 2356.
- [6] F.Prado, J. Solid State Ionics 178(2007) 77-82.
- [7] M.V.Patrakeev, et. al., J. Solid State Sciences 6(2004) 907-913.
- [8] L.Mogni, et. al., J. Solid State Chemistry 178(2005) 2715-2723.
- [9] L.Zhang, et. al., J. Solid State Communications, 140(2006) 340-344.
- [10] J.Piao, K.Sun, et al, J. Power Source (2007).
- [11] M.J.Iqbal and M.N.Ashiq, J. Scripta Materialia, 56(2007) 145-148.

## การสังเคราะห์และสมบัติทางกายภาพของ $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Mn}$ ) ( $x = 0-1.0$ )

### Synthesis and Physical properties of $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Mn}$ ) ( $x = 0-1.0$ )

ผลิน สิทธิผล<sup>1</sup> สุทิน คูหาเรืองรอง<sup>2</sup>

Palin Sittipon<sup>1</sup>, Sutin Kuharuangrong<sup>2</sup>

#### บทคัดย่อ

วัสดุที่มีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper (RP เฟส) เป็นวัสดุที่น่าสนใจทำเป็นขั้วแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่ใช้ในช่วงอุณหภูมิปานกลาง เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าค่อนข้างสูง และมีความเสถียรทางเคมีที่อุณหภูมิสูงดีกว่าวัสดุแอโนดชนิดเดิมซึ่งมีโครงสร้างแบบ perovskite หรือที่เป็นโลหะ โดยงานวิจัยนี้ศึกษาวัสดุ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  ที่มีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper เป็นวัสดุหลักโดยมีโลหะทรานซิชัน W, Mo และ Mn เป็นสารเติมแต่งในตำแหน่งของ Fe โดยใช้วิธีการสังเคราะห์แบบ mixed oxide และวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation) อุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่ใช้สังเคราะห์ผงวัสดุวิเคราะห์โดยใช้ Differential Thermal Analyzer (DTA) และโครงสร้างผลึกของผงวัสดุหลังเผาแคลไซน์วิเคราะห์โดยใช้ X-ray Diffractometer (XRD) จากผลการทดลองพบว่าการเตรียมทั้งสองวิธีมีอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ใกล้เคียงกัน (1200°C) อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์แบบ mixed oxide ต้องเผาแคลไซน์ซ้ำจึงได้โครงสร้างผลึกที่ต้องการ และพบว่าผงวัสดุที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมเกิดเฟสเดียวหลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200°C

**คำสำคัญ:** เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง การตกตะกอนร่วม Ruddlesden-Popper

#### Abstract

The Ruddlesden-Popper compounds are prospective anode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) due to their high electrical conductivity and chemical stability as compared to perovskite or metal anode materials.  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  was selected as based Ruddlesden-Popper material in this work. All compositions doped with W, Mo, and Mn in Fe-site were synthesized by mixed oxide and coprecipitation methods. The calcined temperatures of synthesis powder were characterized by Differential Thermal Analyzer (DTA) and crystal structures of calcined powder were characterized by X-ray Diffractometer (XRD). The synthesis temperatures obtained from both methods were the same (1200°C). However, the repeated calcination is required for mixed oxide method. A single phase can be obtained from the coprecipitation powder after calcination at 1200°C

**Keyword:** solid oxide fuel cells, coprecipitation, Ruddlesden-Popper

<sup>1</sup>นักศึกษาระดับปริญญาโท สาขาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

<sup>2</sup>รองศาสตราจารย์.ดร. สาขาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

## บทนำ

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell, SOFC) เป็นแหล่งพลังงานสะอาด และเป็นแหล่งพลังงานทดแทนอีกทางเลือกหนึ่ง ซึ่งมีข้อได้เปรียบแหล่งพลังงานประเภทอื่น คือ สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้โดยตรงจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าทำให้มีประสิทธิภาพสูงเมื่อเปรียบเทียบกับการผลิตไฟฟ้าโดยใช้เครื่องจักรความร้อน และเมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงประเภทโพลีเมอร์แล้ว SOFC สามารถใช้กับเชื้อเพลิงได้หลากหลายประเภท เช่น ก๊าซไฮโดรเจน ( $H_2$ ) ก๊าซธรรมชาติ ( $CH_4$ ) หรือเมทานอล ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงประเภทโพลีเมอร์สามารถใช้กับเชื้อเพลิงก๊าซไฮโดรเจนเท่านั้น จากข้อได้เปรียบดังกล่าวนี้ทำให้มีผู้สนใจศึกษา SOFC และมีผลงานวิจัยออกมาเป็นจำนวนมาก<sup>1</sup> แม้ว่า SOFC มีข้อได้เปรียบหลายประการ แต่การใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องใช้ที่อุณหภูมิสูง ( $\geq 850^\circ C$ ) จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้น ทำให้อายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง เนื่องจากการขยายตัวที่แตกต่างกันของส่วนประกอบต่างๆภายในเซลล์ การสึกกร่อน และการเสื่อมประสิทธิภาพเนื่องจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างส่วนประกอบของเซลล์ และอุปกรณ์ที่ใช้งานร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องสามารถทนความร้อนสูงได้ซึ่งอุปกรณ์ดังกล่าวมีราคาแพง ดังนั้นเพื่อป้องกันการเกิดปัญหาดังกล่าว การพัฒนา SOFC จึงมุ่งเน้นที่จะลดอุณหภูมิการใช้งานลงมา ( $500-650^\circ C$ ) โดยประสิทธิภาพของเซลล์ไม่ด้อยไปกว่าเดิม

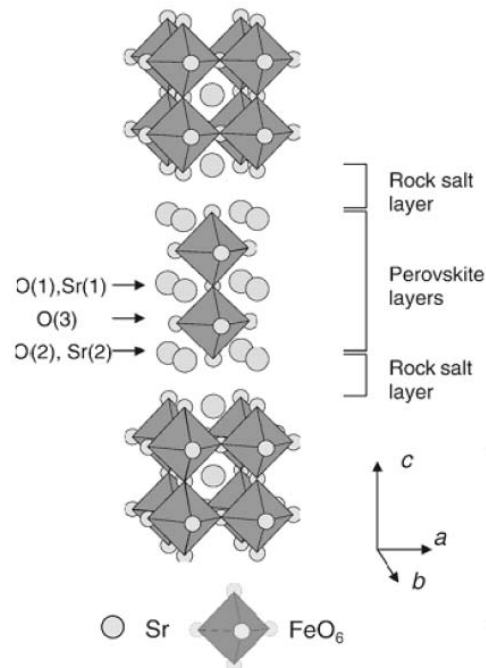
ส่วนประกอบที่สำคัญอย่างหนึ่งของ SOFC คือ แอโนด (Anode) ซึ่งเป็นส่วนที่ก๊าซเชื้อเพลิงเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้น และปล่อยอิเล็กตรอนผ่านวงจรภายนอกเซลล์ไปยังแคโทด (Cathode) วัสดุที่นิยมใช้ทำเป็นแอโนด เช่น สารโลหะบริสุทธิ์ได้แก่ Ni, Pt และ Ru ซึ่งเป็นวัสดุที่นำไฟฟ้าได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ ( $-25^\circ C$ ) โดย Ni สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุดมีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ  $138 \times 10^4$  S/cm เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ( $\sim 1,000^\circ C$ ) การนำไฟฟ้าจะลดลงเป็น  $\sim 2 \times 10^4$

S/cm<sup>2</sup> และค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อได้รับความร้อนมีค่าสูง ( $Ni = 13.3 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) ที่อุณหภูมิ  $1,000^\circ C$  เมื่อเทียบกับอิเล็กโทรไลต์ (YSZ =  $10.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) ดังนั้นอาจเกิดปัญหาจากการใช้งานที่อุณหภูมิสูง ( $\sim 1,000^\circ C$ )<sup>3,4</sup> ซึ่งต่อมาได้ปรับปรุงมาใช้วัสดุ Composite ระหว่างโลหะและเซรามิก (Cermets) ทำเป็นแอโนดแทนเพื่อลดปัญหาดังกล่าว ตัวอย่างเช่น Ni/YSZ Anode แต่วัสดุชนิดนี้เมื่อใช้ก๊าซธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิงได้พบปัญหาบางประการคือ การตกผลึกของคาร์บอนเคลือบบนผิวแอโนดทำให้ประสิทธิภาพลดลงซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยการใช้ก๊าซธรรมชาติที่มีอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนสูง ( $\sim 3:1$ ) เพื่อยับยั้งการเกิดผลึกของคาร์บอนเคลือบบนผิวแอโนด<sup>5,6</sup> อีกหนึ่งสารซัลเฟอร์ในก๊าซธรรมชาติสามารถกัดกร่อนโลหะในแอโนดได้ที่อุณหภูมิสูง ( $500-800^\circ C$ )<sup>7</sup> จากข้อจำกัดดังกล่าวจึงได้มีการพัฒนาวัสดุแอโนดเป็นแบบเฟสเดี่ยว เช่น โครงสร้างแบบ perovskite ( $ABO_3$ )<sup>8</sup> ได้แก่  $La_{1-x}Sr_xTiO_3$  ซึ่งมีประสิทธิภาพไม่เพียงพอเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $800^\circ C$  จึงมีการศึกษาวิจัยเพื่อหาวัสดุชนิดใหม่มาทดแทน วัสดุที่ได้รับความสนใจเพิ่มขึ้นนอกจากวัสดุที่มีโครงสร้างแบบ perovskite คือวัสดุที่มีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper (RP เฟส) ซึ่งมีสูตรทั่วไปเป็น  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  หรือ  $AO(ABO_3)_n$  โดย A มักเป็นพวก alkaline earth หรือ rare earth ส่วน B คือ โลหะทรานซิชัน RP เฟสประกอบด้วยชั้นของ perovskite ( $ABO_3$ ) ที่ทุกๆจำนวน n ชั้นที่เรียงซ้อนกันในแนวแกน c จะถูกคั่นด้วยชั้นของ rock salt (AO) จำนวน 1 ชั้นสลับกันไปดังรูปที่ 1 แสดงแบบจำลองโครงสร้าง RP ที่  $n = 2$  ของสารประกอบ  $Sr_3Fe_2O_7$  โดยโครงสร้างของ perovskite ( $SrFeO_3$ ) จำนวน 2 ชั้น จะถูกคั่นด้วยโครงสร้าง rock salt ( $SrO$ ) จำนวน 1 ชั้น สลับกันไปโดยสารประกอบที่มีโครงสร้างดังกล่าวมีสมบัติที่น่าสนใจทั้งทางด้านไฟฟ้า และทางด้านแม่เหล็ก<sup>9</sup>

สำหรับงานวิจัยชุดนี้ศึกษาขั้นตอนการสังเคราะห์สารประกอบ  $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$  ( $M = W, Mo, Mn$ ) ( $x = 0-1.0$ ) โดยใช้วิธีการสังเคราะห์แบบ



mixed oxide เปรียบเทียบกับวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation) เพื่อหาวิธีที่ง่ายที่สุดในการสังเคราะห์ให้เกิดโครงสร้าง RP-เฟส

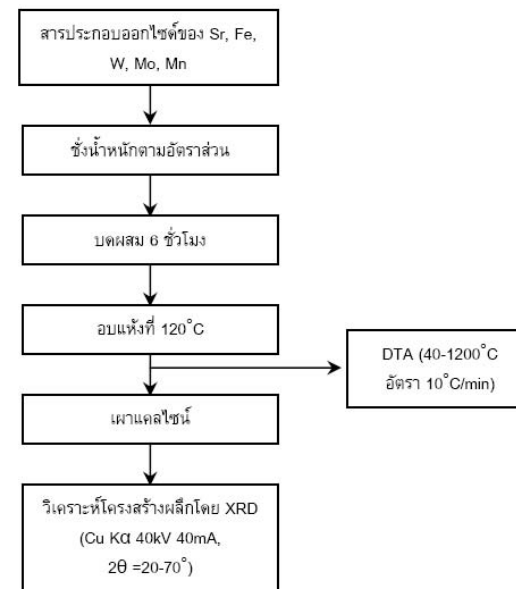


รูปที่ 1 โครงสร้าง Ruddlesden-Popper n=2 ของสารประกอบ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ <sup>10</sup>

### วัสดุอุปกรณ์และวิธีการศึกษา

การเตรียมสารประกอบ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  (M = W, Mo, Mn) โดย x = 0, 0.2, 0.6, 1.0 ด้วยวิธี Mixed Oxide แสดงตามขั้นตอนในรูปที่ 2 โดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้น  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  และ  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ซึ่งน้ำหนักตามสัดส่วนแล้วนำไปบดผสมโดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลางเป็นเวลา 6 ชั่วโมง นำสารหลังบดไปอบจนแห้งสนิทที่อุณหภูมิ  $120^\circ\text{C}$  จากนั้นนำสารหลังอบที่ได้ไปวิเคราะห์หาอุณหภูมิเผาแคลไซน์จากข้อมูล DTA ซึ่งวิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ  $40^\circ\text{C}$ - $1200^\circ\text{C}$  ที่อัตราการเผา  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . โดยใช้เครื่อง Differential Thermal Analyzer (DTA) (Perkin Elmer รุ่น DTA7) จากนั้นนำสารหลังอบไปเผาแคลไซน์แล้วนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดย

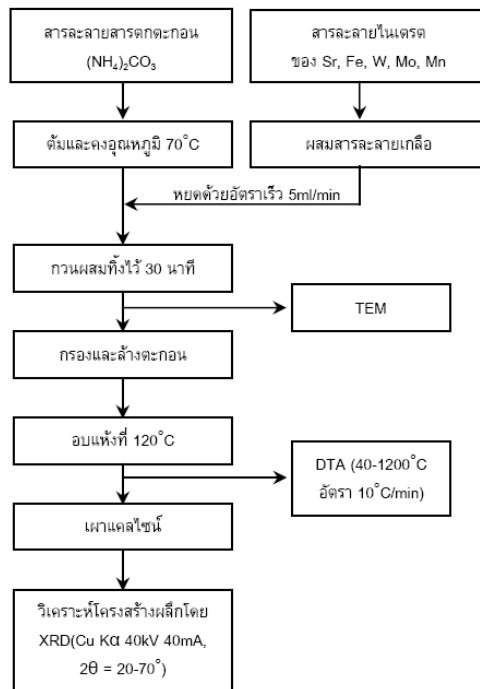
ใช้เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) ของ Bruker รุ่น D5005 โดยใช้รังสี Cu K $\alpha$  ที่แรงดันไฟฟ้า 40 kV และกระแสไฟฟ้า 40 mA โดยวิเคราะห์ในช่วง  $2\theta = 20$ - $70^\circ$



รูปที่ 2 แสดงขั้นตอนการเตรียมสารประกอบ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  (M = W, Mo, Mn) โดย x = 0.2, 0.6, 1.0 ด้วยวิธี Mixed Oxide

สำหรับการเตรียมสารประกอบ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  (M = W, Mo, Mn) โดย x = 0, 0.2, 0.6, 1.0 ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3 โดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้น  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  และ สารตกตะกอน  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ซึ่งสารตั้งต้นตามสัดส่วนนำไปละลายในน้ำกลั่น โดยใช้อัตราส่วนความเข้มข้นของสารละลายเกลือต่อสารตกตะกอนเป็น 0.2:1.5 M ให้ความร้อนสารตกตะกอนที่อุณหภูมิ  $70^\circ\text{C}$  จากนั้นหยดสารละลายเกลือลงในสารตกตะกอนที่กวนอยู่ตลอดเวลาด้วยอัตราเร็ว 5 ml/min. จนหมดและกวนทิ้งไว้ 30 นาที นำตะกอนที่ได้ไปตรวจขนาดอนุภาคโดยใช้ Transmission Electron Microscope (TEM) (JEM2010) ทำการกรองและล้างตะกอนที่ได้

ด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง ล้างครั้งสุดท้ายด้วยเอทานอล นำตะกอนที่ได้ไปอบจนแห้งสนิทที่อุณหภูมิ 120°C จากนั้นนำตะกอนไปวิเคราะห์สมบัติเช่นเดียวกับการเตรียมสารประกอบโดยวิธี Mixed Oxide

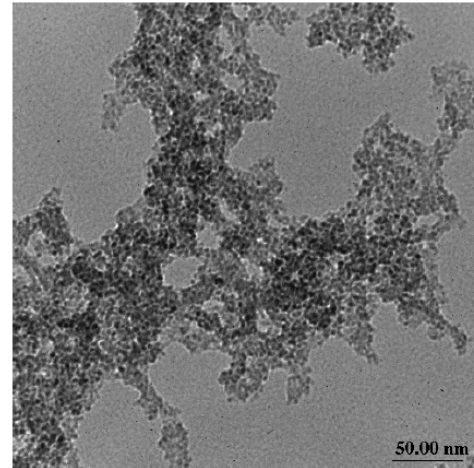


รูปที่ 3 แสดงขั้นตอนการเตรียมสารประกอบ  $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$  ( $M = W, Mo, Mn$ ) โดย  $x = 0.2, 0.6, 1.0$  ด้วยวิธี ตกตะกอนร่วม (coprecipitation)

### ผลการทดลอง

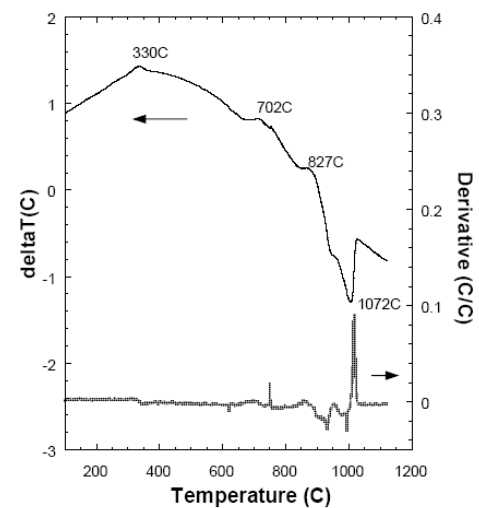
จากรูปที่ 4 แสดงภาพถ่าย TEM ของตะกอนสารประกอบ  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation) ซึ่งขนาดอนุภาคของตะกอนที่ได้มีขนาดเล็กกว่า 10 นาโนเมตร ส่วนรูปที่ 5 แสดงข้อมูล DTA ของสารประกอบ  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  ซึ่งเตรียมด้วยวิธี Mixed Oxide จากผลของ DTA ที่วิเคราะห์ได้พบตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากความร้อนที่

อุณหภูมิประมาณ 330°C, 702°C, 827°C และ 1072°C โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 1072°C เกิดปฏิกิริยาเด่นชัด



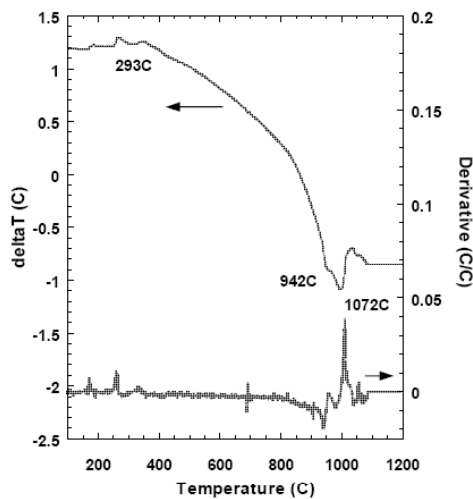
รูปที่ 4 แสดงภาพถ่าย TEM ของตะกอนสารประกอบ  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation)

และรูปที่ 6 แสดงข้อมูล DTA ของสารประกอบ  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  ซึ่งเตรียมด้วยวิธี ตกตะกอนร่วม (coprecipitation)



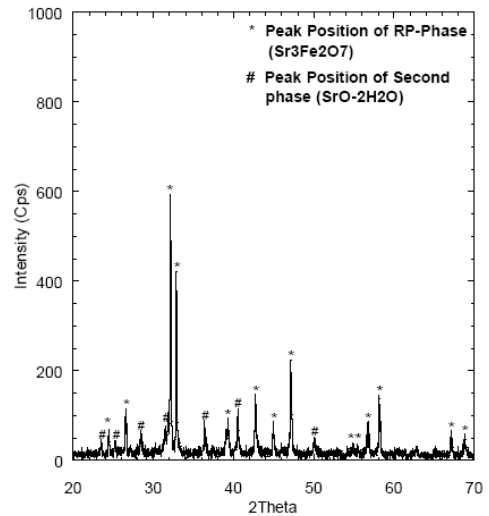
รูปที่ 5 แสดงข้อมูล DTA ของสารประกอบ  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  ที่เตรียมด้วยวิธี Mixed Oxide

จากผลของ DTA ที่วิเคราะห์ได้พบตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 293°C, 942°C และ 1072°C โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 1072°C เกิดปฏิกิริยาเด่นชัด ซึ่งสาร  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  ที่เตรียมได้จากวิธีทั้งสองเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากความร้อนเด่นชัดที่อุณหภูมิเดียวกัน (1072°C)

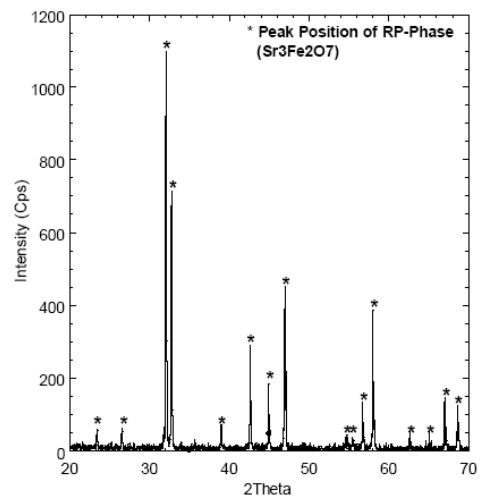


รูปที่ 6 แสดงข้อมูล DTA ของสารประกอบ  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation)

จากนั้นนำสาร  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  ที่เตรียมได้จากวิธี Mixed Oxide และวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation) ไปเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1200°C เมาแค่ 2 ชั่วโมง แล้วนำสารประกอบหลังเผาแคลไซต์นี้ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดย XRD ซึ่งผลที่ได้เป็นดังรูปที่ 7 และ 8 พบว่าสารประกอบ  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  หลังเผาแคลไซต์ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation) เกิดเป็น RP-เฟส ด้วยการเผาแคลไซต์เพียงครั้งเดียว



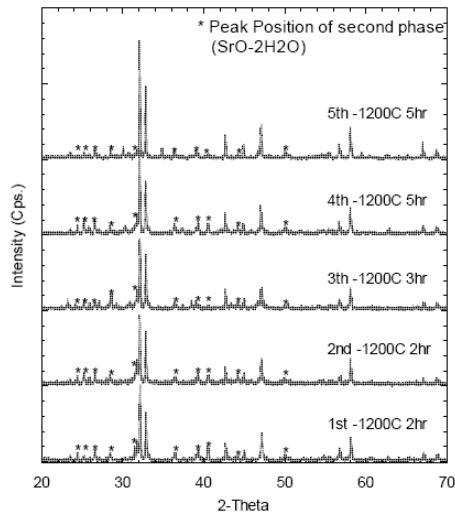
รูปที่ 7 แสดงผล XRD ของสารประกอบ  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  หลังเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1200°C เมาแค่ 2 ชั่วโมง ซึ่งเตรียมสารด้วยวิธี Mixed Oxide



รูปที่ 8 แสดงผล XRD ของสารประกอบ  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  หลังเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1200°C เมาแค่ 2 ชั่วโมง ซึ่งเตรียมสารโดยวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation)

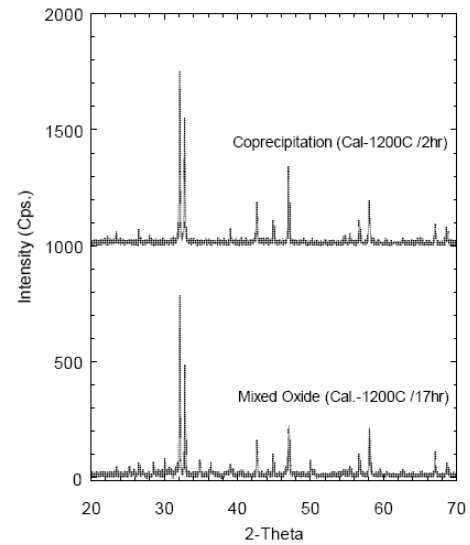
ส่วนการเตรียมด้วยวิธี Mixed Oxide พบว่าเกิดเฟสผสมขึ้นเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยายังไม่สมบูรณ์โดยเกิดเฟสอื่นเป็น  $SrO \cdot 2H_2O$  ซึ่งการเตรียมสารประกอบ  $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$  ด้วยวิธี Mixed Oxide จึงต้องนำไปเผาแคลไซต์ซ้ำ การเผาแคลไซต์ซ้ำที่

อุณหภูมิ 1200°C ทั้งสิ้น 5 ครั้ง รวมระยะเวลาการเผาแห้งทั้งสิ้น 17 ชั่วโมง จึงได้ RP-เฟส ที่สมบูรณ์ยิ่งขึ้น ดังแสดงผลวิเคราะห์โดย XRD ในรูปที่ 9



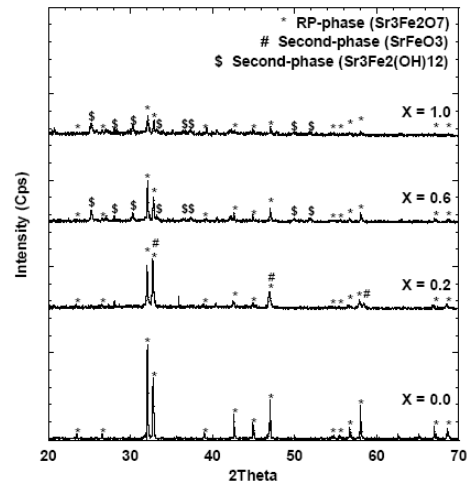
รูปที่ 9 แสดงการเปรียบเทียบผล XRD หลังเผาแคลไซน์ซ้ำของสารประกอบ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่เตรียมด้วยวิธี Mixed Oxide

จากรูปที่ 10 แสดงผล XRD เปรียบเทียบระหว่างสารประกอบ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่เตรียมแบบ Mixed Oxide ซึ่งเผาแคลไซน์ซ้ำ และที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation) โดยพบว่าสารที่เตรียมได้โดยวิธี Mixed Oxide เกิดปฏิกิริยาเนื่องจากความร้อนได้ยากจึงต้องใช้วิธีการเผาแคลไซน์ซ้ำและเพิ่มเวลาการเผาแห้งให้มากขึ้นเพื่อให้เกิด RP-เฟส แต่สารที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation) เกิดปฏิกิริยาเนื่องจากความร้อนได้ง่ายกว่าจึงใช้เวลาในการเผาแห้งน้อย ทั้งนี้เป็นเพราะขนาดอนุภาคของสารที่เตรียมได้มีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตรนั่นเอง สำหรับแนวทางในการลดเวลาเผาแห้งของสารที่เตรียมโดยวิธี Mixed Oxide ในงานวิจัยต่อจากนี้คือเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ยิ่งขึ้นโดยใช้เวลาในการเผาแห้งลดลง



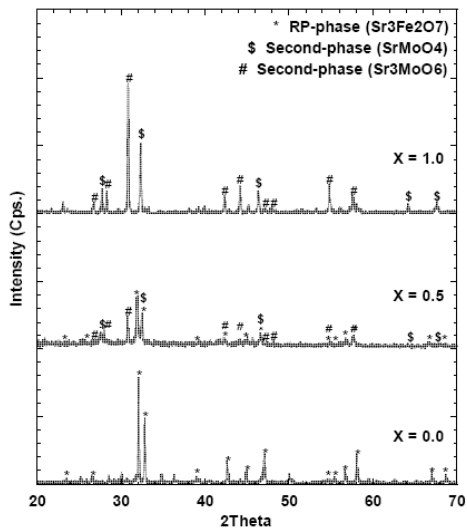
รูปที่ 10 แสดงการเปรียบเทียบผล XRD หลังเผาแคลไซน์ซ้ำของสารประกอบ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ที่เตรียมด้วยวิธี Mixed Oxide และวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation)

จากนั้นได้ศึกษาผลของการเติมโลหะทรานซิชัน Mo ลงในสารประกอบหลัก  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  ซึ่งให้ผลการทดลองดังรูปที่ 11 และ 12



รูปที่ 11 แสดงผลของ XRD ของสารประกอบ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.2, 0.6, 1.0$ ) หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200°C เผาแห้ง 2 ชั่วโมง ซึ่งเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation)

จากการเติม Mo ลงในสาร  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  ตรงตำแหน่ง Fe โดยใช้วิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation) หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เผาแช่ 2 ชั่วโมง ผลทดสอบโดย XRD พบว่าโครงสร้างผลึกเปลี่ยนแปลงไปโดยการเติม Mo ปริมาณ  $x = 0.2$  เกิด RP-เฟส ( $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ ) ร่วมกับเฟสอื่นคือ  $\text{SrFeO}_3$  และการเติม Mo ปริมาณ  $x = 0.6, 1.0$  เกิด RP-เฟส ( $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ ) ร่วมกับเฟสอื่นคือ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$  ดังนั้นการเติม Mo จะส่งผลให้การสังเคราะห์เกิด RP-เฟส ยากขึ้นแม้ว่าจะใช้การเตรียมสารโดยวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation)



รูปที่ 12 แสดงผลของ XRD ของสารประกอบ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.5, 1.0$ ) หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เผาแช่ 2 ชั่วโมง ซึ่งเตรียมด้วยวิธี Mixed Oxide

สำหรับการเตรียมสาร  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$  ( $x = 0, 0.5, 1.0$ ) โดยวิธี Mixed Oxide หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เผาแช่ 2 ชั่วโมง ผลทดสอบโดย XRD พบว่าโครงสร้างผลึกเปลี่ยนแปลงไปโดยการเติม Mo ปริมาณ  $x = 0.5$  เกิด RP-เฟส ( $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ ) ร่วมกับเฟสอื่นคือ  $\text{SrMoO}_4$  และ  $\text{Sr}_3\text{MoO}_6$  สำหรับการเติม Mo ปริมาณ  $x = 1.0$  เกิดโครงสร้างอื่นโดยสิ้นเชิงคือ  $\text{SrMoO}_4$  และ  $\text{Sr}_3\text{MoO}_6$

## สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

การเตรียมสารประกอบ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  โดยวิธี Mixed Oxide เผาแคลไซน์ให้เกิดสารประกอบ RP-เฟส ได้ยากกว่าเมื่อเทียบกับการเตรียมสารโดยวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation) เนื่องจากการเตรียมสารด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation) ทำให้ได้ตะกอนของสารขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร เมื่อนำไปเผาแคลไซน์จึงเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากความร้อนได้ง่ายกว่าวิธี Mixed Oxide ซึ่งต้องเผาแคลไซน์ซ้ำเพื่อลดเฟสอื่นที่เกิดขึ้น สำหรับการเติมโลหะทรานซิชัน Mo มีผลทำให้เกิดโครงสร้าง RP-เฟส ได้ยากขึ้น ซึ่งแนวทางในการดำเนินการวิจัยขั้นต่อไปจะเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์เพื่อทำให้เกิดสารประกอบโครงสร้าง RP-เฟส ที่สมบูรณ์

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณบริษัท เอเซียอินชูลเตอร์ จำกัด (มหาชน) ที่สนับสนุนทุนในการวิจัย ตลอดจนอาจารย์ที่ปรึกษา และเจ้าหน้าที่อาคารเครื่องมือมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีที่ให้คำแนะนำและอำนวยความสะดวกในการทำวิจัยในครั้งนี้

## เอกสารอ้างอิง

1. Fergus J W, Oxide anode materials for solid oxide fuel cells. Solid State Ionics 2006;1529:1530
2. Setoguchi T, Okamoto K, Eguchi K, Arai H. Thermal expansion of Nickel-Zirconia anodes in solid oxide fuel cells during fabrication and operation. J Electrochem Soc 1992; 139:2875.
3. Ivers-tiffée E, Wersing W, Schiebl M, Greiner H. Ceramic and metallic components for a planar SOFC. Ber Bunsen-Ges Phys Chem 1990; 94:978

4. Mori M, Yamamoto T, Itoh H, Inaba H, Tagawa H. Effects of anode material and fuel on anodic reaction of solid oxide fuel cells. *J Electrochem Soc* 1998; 145:1374
5. Dick A L. Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow. *J Power Source* 1996; 61:113
6. KOH J H, Yoo Y S, Park W, Lim H C. Carbon-induced corrosion of nickel anode. *Solid State Ionics* 2002; 149:157
7. Chun C M, Mumford J D, Ramanarayanan T. *J Electrochem* 2000; 135:3680
8. Tao S, Irvine J T S, Discovery and Characterization of Novel Oxide Anodes for Solid Oxide Fuel Cells. *The Chemical Record* 2004; 4:90
9. Li Z, Li G, Sun J, You L, Loong C, Wang Y et al. Synthesis and characterization of a Ruddlesden-Popper compound :  $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_7$ . *Solid State Chemistry* 2005 ; 3315:3322
10. Prado F, Mogni L, Cuello G J, Caneiro A. Neutron powder diffraction study at high temperature of the Ruddlesden–Popper phase  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$ . *Solid State Ionics* 2007;178:78

## ประวัติผู้เขียน

นายพลิน สิทธิผล เกิดเมื่อวันที่ 18 มกราคม พ.ศ. 2521 ที่จังหวัดภูเก็ต เริ่มการศึกษาชั้นประถมศึกษาที่โรงเรียนบ้านตลาดเหนือ ชั้นมัธยมศึกษาที่โรงเรียนภูเก็ตวิทยาลัย จังหวัดภูเก็ต และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเซรามิก) สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปี พ.ศ. 2544 ภายหลังจากสำเร็จการศึกษาได้เข้าทำงานกับบริษัท เอเชีย อินซูเลเตอร์ จำกัด (มหาชน) จังหวัดสิงห์บุรี ตำแหน่ง ผู้จัดการแผนกคุณภาพสายวัตถุดิบ จนถึงปัจจุบัน และได้รับทุนสนับสนุนจากบริษัท เอเชีย อินซูเลเตอร์ จำกัด (มหาชน) เพื่อเข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก ณ สาขาเดิมในปีการศึกษา 2549

ระหว่างการศึกษาในระดับปริญญาโท ได้มีผลงานทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์ และนำเสนอในการประชุมวิชาการต่าง ๆ จำนวน 5 เรื่อง โดยมีรายละเอียดปรากฏในภาคผนวก ข.