วัสยามน สิงห์คะ : การสังเคราะห์และสมบัติทางกายภาพของ $La_{3-x}Sr_xM_{2-y}N_yO_{7\pm\delta}$ (M, N = Mn, Co, Ni) (SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF $La_{3-x}Sr_xM_{2-y}N_yO_{7\pm\delta}$ (M, N = Mn, Co, Ni)) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.สุทิน คูหาเรืองรอง, 171 หน้า.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสารประกอบ $La_{3-x}Sr_xM_{2-y}N_yO_{7\pm\delta}$ (M, N = Mn, Co, Ni) ซึ่งมีโครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper (RP) เพื่อนำมาใช้เป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง โดยการทดลองแบ่งออกเป็น 2 ตอน คือ การทดลองตอนที่ 1 เป็นการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบในระบบ $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$ $La_2SrMn_2O_{7\pm\delta}$ และ $La_3Co_2O_{7\pm\delta}$ ด้วยวิธีต่างกันสามวิธี คือ วิธี Solid state reaction วิธีตกตะกอนร่วม และวิธี Citrate gel รวมถึงการศึกษาปริมาณของตัวโด๊ปที่เหมาะสมสำหรับ $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$ และ $La_2SrMn_2O_{7\pm\delta}$ ส่วนการทดลองตอนที่ 2 มุ่งเน้นศึกษาผลของตัวโด๊ปที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้า และค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุเหล่านี้ รวมทั้งศึกษาความสัมพันธ์ของเลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนกับค่าการนำไฟฟ้าในวัสดุ $La_{3-x}Sr_xNi_2O_{7\pm\delta}$ ด้วยเทคนิค XANES

จากผลการทดลองพบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้เฟสเดี่ยวของสารประกอบในระบบ $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$ คือ 1200ºC เมื่อสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction สำหรับวิธีตกตะกอนร่วม สารที่ช่วยให้ตกตะกอนที่ดีที่สุดในงานวิจัยนี้ คือ โพแทสเซียมคาร์บอเนต และโซเดียมคาร์บอเนต โดยใช้เวลา Aging 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง และอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ คือ 1200ºC สำหรับการสังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel ปริมาณที่เหมาะสมของกรดซิตริก คือ 1.5 เท่าต่อปริมาณโมลรวมของไอออนบวกใน $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$ และอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ คือ 1100ºC ปริมาณจำกัดในการโด๊ปสำหรับ $La_{3-x}Sr_xNi_2O_{7\pm\delta}$ และ $La_3Ni_{2-y}Co_yO_{7\pm\delta}$ คือ x และ $y \leq 0.1$ แต่ไม่สามารถสังเคราะห์สารเฟสเดี่ยวได้จาก $La_{2.9}Sr_{0.1}Ni_{2-y}Co_yO_{7\pm\delta}$ $La_3Ni_{2-y}Mn_yO_{7\pm\delta}$ และ $La_{2.9}Sr_{0.1}Ni_{2-y}Mn_yO_{7\pm\delta}$

สำหรับสารประกอบในระบบ $La_2SrMn_2O_{7\pm\delta}$ อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ทั้ง 3 วิธี คือ 1400ºC สารที่ช่วยให้ตกตะกอนที่ดีที่สุดสำหรับการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม คือ โพแทสเซียมคาร์บอเนต และโซเดียมคาร์บอเนต โดยใช้เวลา Aging 48 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง การโด๊ปด้วย Ni หรือ Co ใน $La_2SrMn_2O_{7\pm\delta}$ พบ $La_{2-x}Sr_xMnO_4$ และ $La(OH)_3$ เจือปน สำหรับการสังเคราะห์ $La_3Co_2O_{7\pm\delta}$ กลับเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ของ $La_3Co_2O_{7\pm\delta}$ และเฟส $La(OH)_3$ ขึ้นแทน $La_3Co_2O_{7\pm\delta}$

สำหรับผลการทดลองตอนที่ 2 พบว่าการโด๊ปด้วย Sr ช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของ $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$ โดยค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 600ºC ของ $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$ $La_{2.95}Sr_{0.05}Ni_2O_{7\pm\delta}$ และ $La_{2.9}Sr_{0.1}Ni_2O_{7\pm\delta}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel มีค่าเท่ากับ 64 69 และ 81 $S.cm^{-1}$ ตามลำดับ

ผลการศึกษาเลขออกซิเดชันด้วยเทคนิค XANES พบว่านิกเกิลไอออนใน $La_{3-x}Sr_xNi_2O_{7\pm\delta}$ มีเลขออกซิเดชันผสมกันทั้งประจุ +2 และ +3 การที่เลขออกซิเดชันของนิกเกิลไอออนใน $La_{2.9}Sr_{0.1}Ni_2O_{7\pm\delta}$ สูงกว่า ส่งผลให้มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่า $La_{2.95}Sr_{0.05}Ni_2O_{7\pm\delta}$ และ $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$ สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 50-800°C ของ $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$ มีค่าประมาณ 12.3-12.9 x 10^{-6}°C^{-1} และมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Sr การนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 600°C ของ $La_2SrMn_2O_{7\pm\delta}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel มีค่าประมาณ 0.68 $S.cm^{-1}$ และสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 50-800°C เท่ากับ 9.9-10.7 x 10^{-6}°C^{-1}

สาขาวิชา วิศวกรรมเซรามิก ลายมือชื่อนักศึกษา _____

ปีการศึกษา 2552 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

WASSAYAMON SINGKHA : SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF $La_{3-x}Sr_xM_{2-y}N_yO_{7\pm\delta}$ (M, N = Mn, Co, Ni). THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUTIN KUHARUANGRONG, Ph.D., 171 PP.

SOLID OXIDE FUEL CELL/CATHODE/RUDDLESDEN- POPPER/CITRATE GEL /COPRECIPITATION /XANES

The objective of this thesis is to investigate $La_{3-x}Sr_xM_{2-y}N_yO_{7\pm\delta}$ (M, N = Mn, Co, Ni) compounds, one of the Ruddlesden-Popper (RP) structure, as a potential cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cell. The experiments were separated into two parts. The first one was conducted to study a suitable synthesis condition for $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$, $La_2SrMn_2O_{7\pm\delta}$ and $La_3Co_2O_{7\pm\delta}$ systems from three different methods, solid state reaction, coprecipitation and citrate gel. In addition, the suitable amount of dopants on $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$ and $La_2SrMn_2O_{7\pm\delta}$ were identified. The second part was concentrated on the effects of dopants on the electrical conductivity and thermal expansion of these compositions, including the oxidation state of Ni ion related to the electrical conductivity of $La_{3-x}Sr_xNi_2O_{7\pm\delta}$ by XANES technique.

The results show that the calcination temperature to obtain a single phase of $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$ system is 1200ºC for solid state reaction method. For coprecipitation method, the best precipitants for this work are potassium carbonate and sodium carbonate with an aging period of 1 h at room temperature and the calcination temperature is 1200ºC. For citrate gel synthesis, the appropriate amount of citric acid is 1.5 times per mole of the total cations in $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$ and the calcination temperature is 1100ºC. The doping limit for $La_{3-x}Sr_xNi_2O_{7\pm\delta}$ and $La_3Ni_{2-y}Co_yO_{7\pm\delta}$ is x and $y \leq 0.1$.

However, a single phase could not be obtained from $La_{2.9}Sr_{0.1}Ni_{2-y}Co_yO_{7\pm\delta}$, $La_3Ni_{2-y}Mn_yO_{7\pm\delta}$ and $La_{2.9}Sr_{0.1}Ni_{2-y}Mn_yO_{7\pm\delta}$.

For $La_2SrMn_2O_{7\pm\delta}$ system, the suitable calcination temperature for all three synthesis methods is 1400ºC. The best precipitants for coprecipitation method are potassium carbonate and sodium carbonate with an aging period of 48 h at room temperature. Doping with Ni or Co in $La_2SrMn_2O_{7\pm\delta}$ shows $La_{2-x}Sr_xMnO_4$ and $La(OH)_3$ in this composition. For $La_3Co_2O_{7\pm\delta}$ synthesis, a perovskite phase of $LaCoO_3$ and $La(OH)_3$ occur instead of $La_3Co_2O_{7\pm\delta}$.

For the second part results, Sr dopant increases the electrical conductivity of $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$. The electrical conductivity values at 600ºC for $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$, $La_{2.95}Sr_{0.05}Ni_2O_{7\pm\delta}$ and $La_{2.9}Sr_{0.1}Ni_2O_{7\pm\delta}$ synthesized by citrate gel method are 64, 69 and 81 $S.cm^{-1}$, respectively. The result of oxidation state by XANES technique shows mixed valencies of +2 and +3 for Ni ions in $La_{3-x}Sr_xNi_2O_{7\pm\delta}$. The higher oxidation state of Ni ions in $La_{2.9}Sr_{0.1}Ni_2O_{7\pm\delta}$ results in a higher electrical conductivity than $La_{2.95}Sr_{0.05}Ni_2O_{7\pm\delta}$ and $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$. Thermal expansion coefficient in a temperature range of 50-800ºC for $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$ is around 12.3-12.9 x $10^{-6}ºC^{-1}$ and increases with Sr content. The electrical conductivity at 600ºC of $La_3SrMn_2O_{7\pm\delta}$ from citrate gel method is around 0.68 $S.cm^{-1}$ and its thermal expansion coefficient at 50-800ºC is 9.9-10.7 x $10^{-6}ºC^{-1}$.

School of Ceramic Engineering Student's Signature _____

Academic Year 2009 Advisor's Signature _____