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 คูหาเรืองรอง, 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 รวมถึงศึกษาผลการโด๊ปด้วย 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 $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ คือ วิธี Citrate gel ซึ่งใช้อุณหภูมิเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้เฟสเดี่ยว คือ 1200ºC เผาแช่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าโครงสร้างจุลภาคมีลักษณะเป็นรูพรุนมีขนาดเกรนเฉลี่ย 3-6 μm ซึ่งการโด๊ปด้วย Mo Mn และ W ทำให้ขนาดเกรนมีแนวโน้มเล็กลง แต่การโด๊ปด้วย Co และ Ni ทำให้เกรนใหญ่ขึ้น ค่าการนำไฟฟ้าของ $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ ลดลงเมื่อโด๊ปด้วย W Mo และ Mn อย่างไรก็ตามการโด๊ปด้วย Co และ Ni ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น โดยค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 600ºC 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 ซึ่งสูงกว่าเมื่อเปรียบกับ $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ 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 350-800ºC 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 14.61×10^{-6} C^{-1}และ 14.22×10^{-6}ºC^{-1}ตามลำดับ

สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก ลายมือชื่อนักศึกษา _____

ปีการศึกษา 2553 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

PALIN SITTIPON : SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$ (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 $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$ (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 $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ is citrate gel method and the calcination temperature to obtain a single phase is 1200ºC with a soaking time for 2 hrs. The SEM microstructure of $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ shows porous material with the average grain size of 3-6 μm. With W Mo and Mn dopants, the grain size tends to decrease, however Co and Ni dopants enlarge the grain. The electrical conductivity of $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$ decreases with the dopants of W Mo and Mn. However, the electrical conductivities of Co and Ni dopants increase and their values at 600ºC for $Sr_3Fe_{1.8}Co_{0.2}O_{7\pm\delta}$ and $Sr_3Fe_{1.8}Ni_{0.2}O_{7\pm\delta}$ are 31 and 36 S/cm, as compared to 14 S/cm for $Sr_3Fe_2O_{7\pm\delta}$. The oxidation state of Fe-ion from XANES technique shows

mixed valencies of +2 and +3 in $Sr_3Fe_{2-x}M_xO_{7\pm\delta}$ (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. $Sr_3Fe_{1.8}Co_{0.2}O_{7\pm\delta}$ and $Sr_3Fe_{1.8}Ni_{0.2}O_{7\pm\delta}$ 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 350-800ºC for $Sr_3Fe_{1.8}Co_{0.2}O_{7\pm\delta}$ and $Sr_3Fe_{1.8}Ni_{0.2}O_{7\pm\delta}$ are 14.61 x 10^{-6}ºC^{-1} and 14.22 x 10^{-6}ºC^{-1}, respectively.

School of Ceramic Engineering Student's Signature _____

Academic Year 2010 Advisor's Signature _____