



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ : การสังเคราะห์วิธีใหม่และสมบัติการนำไฟฟ้าของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$
ที่ใช้เป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดของแข็ง

โดย ผศ.ดร. จินดา ยืนยงชัยวัฒน์

นักวิจัยที่ปรึกษา ดร. สุมิตรา จรสโรจน์กุล

เมษายน พ.ศ. 2552

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ : การสังเคราะห์วิธีใหม่และสมบัติการนำไฟฟ้าของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$
ที่ใช้เป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดของแข็ง

ผศ.ดร. จินดา ยืนยงชัยวัฒน์ มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา
ดร. สุมิตรา จรสโรจน์กุล ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

รายงานวิจัย เรื่องการสังเคราะห์วิธีใหม่และสมบัติการนำไฟฟ้าของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ที่ใช้เป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดของแข็ง ได้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี จากความร่วมมือและสนับสนุนจากบุคคลต่างๆ ดังนี้

1. ดร. สุมิตรา จรสรโรจน์กุล
จากศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (นักวิจัยที่ปรึกษา)
2. อ.ดร. นิปกา สุขภิรมย์
จากจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (อาจารย์ภาควิชาเคมี)
3. นางสาวศิรินุช เอี่ยมสะอาด
จากจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (นิสิตมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมี)
4. นางสาวจิตติมาพร ดวงมณี
จากมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ (นักศึกษามหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมและเทคโนโลยีชีวภาพ)

ข้าพเจ้ารู้สึกซาบซึ้งและขอขอบพระคุณผู้ที่ได้ให้ความร่วมมือในการทำโครงการนี้ทุกท่าน รวมทั้งสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา ไว้ ณ ที่นี้
สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัยตลอดโครงการ

จินดา ยืนยงชัยวัฒน์

หัวหน้าโครงการ

Abstract

Project Code : MRG4880167
Project Title : New Synthetic method and Electronic Conductivities of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ as a Cathode in Solid Oxide Fuel Cell
Investigator : Assist. Prof. Dr. Jinda Yeyongchaiwat
Bansomdejchaopraya Rajabhat University
E-mail Address : yjinda@hotmail.com and jinday@yahoo.com
Project Period : 2 years

The synthesis of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (LNF) perovskites with $x = 0.0 - 1.0$, the candidates of cathode materials for a solid oxide fuel cell, was investigated using four combustion methods, Water Citrate (WC), Modified Water Citrate (MWC), Nitric Citrate (NC) and Modified Nitric Citrate (MNC). The structures and homogeneities of the synthesized powders were examined by XRD, and the particle sizes were measured by SEM and particle size analyzer. All four combustion methods gave the single phase perovskites with the same structure. The difference was shown in a particle size that the smallest to the largest sizes are obtained from MNC, MWC, NC, and WC, respectively. In this LNF series, as x is 0-0.5, the crystal structure is cubic and rhombohedral at the calcination temperature of 700°C and 900°C , respectively. The further investigation indicated that the cubic structure changed to the rhombohedral structure at 900°C , and was stable up to 1200°C . As x is 0.6-1.0, the crystal structure is in the orthorhombic phase at the calcination temperatures in the range of $700-1000^\circ\text{C}$. This orthorhombic phase decomposed at 1200°C . Following the reaction by XRD and SEM-EDX, the $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ (LNF64) has a good chemical compatibility with 8YSZ from room temperature up to 900°C . In addition, its thermal expansion coefficient is $13.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ which is close to that of 8YSZ. Therefore, LNF64 has a good physical compatibility with 8YSZ. Finally, the electrical conductivities of LNF64 membranes were measured using an AC-impedance spectroscopy. The results showed that LNF64 membrane synthesized by MNC have the highest conductivity.

Regarding the future study in the application of SOFC cathode, the cell components should be fabricated and the electrical performance should be measured.

Keywords : Perovskite, Electronic Conductivities, Cathode, Compatibility

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG4880167
ชื่อโครงการ : การสังเคราะห์วิธีใหม่และสมบัติการนำไฟฟ้าของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ที่ใช้เป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดของแข็ง
ชื่อนักวิจัย : ผศ.ดร. จินดา ยืนยงชัยวัฒน์
มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา
E-mail Address : yjinda@hotmail.com and jinday@yahoo.com
ระยะเวลาโครงการ 2 ปี

การสังเคราะห์เพอโรฟสไกต์ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (LNF) โดยที่ x เท่ากับ 0.0-1.0 ซึ่งเป็นตัวเลือกของวัสดุสำหรับใช้เป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง ศึกษาจากการเตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ 4 วิธี ได้แก่ วิธีซีเทรตโดยใช้น้ำ (WC) วิธีซีเทรตประยุกต์โดยใช้น้ำ (WMC) วิธีซีเทรตโดยใช้กรดไนตริก (NC) และวิธีซีเทรตประยุกต์โดยใช้กรดไนตริก (WNC) โครงสร้างและความเป็นเนื้อเดียวกันของผงที่สังเคราะห์ได้ ตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD และขนาดอนุภาควัดด้วยเทคนิค SEM และเครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค วิธีการเผาไหม้ทั้ง 4 วิธีให้เพอโรฟสไกต์ ที่เป็นเฟสเดี่ยว และมีโครงสร้างเหมือนกันทั้งหมด มีเพียงขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน โดยขนาดอนุภาคเล็กที่สุดจนถึงใหญ่ที่สุด ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี MNC MWC NC และ WC ตามลำดับ ในชุด LNF นี้ เมื่อ x เท่ากับ 0.0-0.5 โครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิกและรวมโบฮีตรอล ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ที่ 700 และ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ การศึกษาเพิ่มเติมพบว่า โครงสร้างผลึกแบบคิวบิกเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกแบบรวมโบฮีตรอล ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และมีความเสถียรจนถึงอุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เมื่อ x เท่ากับ 0.6-1.0 โครงสร้างผลึกเป็นแบบออโรธอมบิก ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ในช่วง 700 ถึง 1000 องศาเซลเซียส โครงสร้างผลึกแบบออโรธอมบิกนี้สลายตัวที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส การติดตามปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD และ SEM-EDX พบว่า $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ (LNF64) เข้ากันได้ดีเชิงเคมีจนถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน ของ LNF64 มีค่าเท่ากับ $13.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวของ 8YSZ จึงแสดงว่า LNF64 มีความเข้ากันได้ดีทางกายภาพกับ 8YSZ เช่นเดียวกัน สุดท้ายนี้สภาพการนำไฟฟ้าของ เมมเบรน LNF64 ได้ถูกวัดโดยวิธีอิมพีแดนซ์ สเปกโทรสโกปี ผลแสดงให้เห็นว่า เมมเบรน LNF64 ที่สังเคราะห์โดยวิธี MNC มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าสูงที่สุด

เมื่อพิจารณาถึงการศึกษาในอนาคตเกี่ยวกับการนำไปใช้เป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง ควรสร้างเซลล์เดี่ยวเพื่อนำไปวัดค่ากำลังไฟฟ้า

คำหลัก : เพอโรฟสไกต์ สภาพนำอิเล็กตรอน แคโทด ความเข้ากันได้

Deleted:

การสังเคราะห์และสมบัติการนำไฟฟ้าของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ที่ใช้เป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดของแข็ง

1. บทนำ

ปัญหาใหญ่ที่นานาประเทศตื่นตัว คือปัญหาการขาดแคลนพลังงานสำรองในอนาคตและราคาน้ำมันที่เพิ่มสูงขึ้น การหาแหล่งพลังงานทดแทน จึงจำเป็นอย่างยิ่งในการพัฒนาเศรษฐกิจของประเทศ และเซลล์เชื้อเพลิงที่สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า เป็นหนึ่งในทางเลือกอันดับแรก เนื่องจากสารเคมีนั้นสามารถเก็บกักและเคลื่อนย้ายได้ง่าย โดยเชื้อเพลิงที่ใช้คือ ออกซิเจนจากอากาศ และไฮโดรเจน จากทั้งแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ แก๊สธรรมชาติ แอลกอฮอล์ หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กอื่นๆ นอกจากนี้ของเสียที่ปล่อยออกมาจากระบบคือน้ำ จึงไม่มีผลร้ายต่อสิ่งแวดล้อมเหมือนกับการสันดาป ที่ให้แก๊สสารประกอบออกไซด์ของซัลเฟอร์ และไนโตรเจน [1]

เซลล์เชื้อเพลิงแบ่งออกเป็น 5 ประเภท คือ Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEM), Alkali Fuel Cell (AFC), Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC), Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) และ Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) ในการทดลองนี้เรามุ่งความสนใจไปที่การพัฒนา SOFC หรือเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง เนื่องจากสารประกอบออกไซด์มีความเสถียรต่ออุณหภูมิสูง (มากกว่า 500°C) และมีอันตรายต่ำเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น เซลล์ประกอบไปด้วยส่วนหลัก 3 ส่วน คือ ขั้วแอโนดซึ่งเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน ขั้วแคโทดซึ่งเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน และอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งยอมให้อิออนของออกซิเจนเคลื่อนที่ผ่าน โดยขั้วแคโทดที่ดีต้องมีสมบัติในการนำไฟฟ้าสูง ยอมให้ออกซิเจนในอากาศผ่านได้ดี สามารถยึดติด และเข้ากันได้ (Compatibility) กับอิเล็กโทรไลต์ โดยไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีต่อกัน [2]

กระบวนการทำงานของ เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง โดยทั่วไปเกิดที่อุณหภูมิ $1,000^\circ\text{C}$ และใช้ $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ เป็นวัสดุทำขั้วแคโทด 8YSZ เป็นอิเล็กโทรไลต์ และ Ni-8YSZ เป็นวัสดุทำขั้วแอโนด [3] อย่างไรก็ตามได้มีความพยายามหาวัสดุชนิดใหม่ เพื่อลดอุณหภูมิในการทำงาน และลดค่าของต้นทุนการผลิต โดยไม่ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง เพอรอฟสไกต์ชนิด $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ถูกค้นพบว่าเหมาะสำหรับเป็นขั้วแคโทดที่อุณหภูมิต่ำที่ 800°C โดยให้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงเป็น 3 เท่าของ $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ และให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวด้วยความร้อน (Thermal expansion coefficient) ใกล้เคียงกับ 8YSZ มากกว่า $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ [4]

เพอรอฟสไกต์ชนิด $\text{LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ ถูกพบว่า เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี และช่วยลดการเกิดถ่านโค้ก ต่อกระบวนการมีเทนสตรีมรีฟอร์มมิง (Methane stream reforming) [5] นอกจากนี้งานวิจัยอื่นๆ ยังนำ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ มาใช้ในการแยกแก๊สออกซิเจนจากอากาศ เพื่อนำมาการผลิตแก๊สสังเคราะห์ (ไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์) จากกระบวนการพาร์เซียออกซิเดชันของแก๊สมีเทน [5-6] เนื่องจากแก๊สธรรมชาติในประเทศไทยประกอบด้วย แก๊สมีเทนสูงถึงร้อยละ 60 แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 20 และแก๊สเชื้อเพลิง (ได้แก่ $\text{C}_2\text{-C}_4$ และอื่นๆ) ร้อยละ 20 ดังจะเห็นได้ว่า สามารถนำแก๊สธรรมชาติไปใช้ประโยชน์เป็นแหล่งพลังงานภายในประเทศได้เพียงร้อยละยี่สิบของปริมาณแก๊สทั้งหมด

ส่วนแก๊สองค์ประกอบหลัก คือมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ ไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ การกำจัดทำได้เพียงการเผาและปล่อยแก๊สออกสู่บรรยากาศ นับเป็นการใช้ทรัพยากรธรรมชาติอย่างไม่มีประสิทธิภาพ ทั้งยังเป็นการก่อให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก อันเนื่องมาจากเขม่า และ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ การใช้ประโยชน์จากแก๊สธรรมชาติอย่างมีประสิทธิภาพ คือการนำแก๊สมีเทนมาใช้เป็นแหล่งพลังงานอื่น เช่น นำมาผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการข้างต้น โดยแก๊สสังเคราะห์นี้เป็นสารตั้งต้นที่สำคัญมากในการผลิตเมทานอล แอมโมเนีย แอลดีไฮด์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

การสังเคราะห์ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ทำได้หลายวิธี แต่ละวิธีให้ข้อดีข้อเสียต่างกัน เช่น วิธีสถานะของแข็ง (Solid state method) สังเคราะห์ด้วยขั้นตอนง่ายไม่ยุ่งยาก แต่ใช้พลังงานสูง โดยการเผาที่อุณหภูมิสูง $1,200^\circ\text{C}$ เป็นเวลานานถึง 24 ชั่วโมง [4] ส่วนการสังเคราะห์เคมีแบบเปียก (Wet chemical synthesis) เป็นการลดสถานะในการสังเคราะห์ แต่มีข้อเสียคือ ต้องทำหลายขั้นตอน เช่น วิธีการรีฟลักซ์โลหะในกรด ด้วยกรดพรอพิโอนิก [5, 7] วิธีการตกตะกอน ซึ่งต้องใช้เวลาราว 2 วัน ในการล้างและทำให้ตะกอนแห้ง [8-9] วิธีซีเทรตโดยใช้ตัวทำละลายเป็นเอทานอล [9] น้ำ [10] และกรดไนตริก [11] และวิธีซีเทรตประยุกต์ (Modified citrate method) ซึ่งใช้เวลาในการทำแห้งถึง 5 วัน จากนั้นเผาเป็นเวลา 2 วัน ก่อนทำการเผาแคลไซน์ (Calcination) [12] เนื่องจากงานวิจัยในกลุ่ม [13] ได้ทำการทดลองเตรียมเมมเบรนเพอโรฟสไกต์ชนิด LaFeO_3 ด้วยวิธีซีเทรตประยุกต์เช่นเดียวกัน แต่ใช้เวลาเตรียมตัวอย่าง ก่อนการเผาแคลไซน์ไม่ถึง 9 ชั่วโมง พบข้อดี คือ เตรียมได้ง่าย สามารถใช้อุปกรณ์ที่มีอยู่ทั่วไปในห้องปฏิบัติการ ได้เพอโรฟสไกต์เฟสเดียวโดยไม่ต้องเผาแคลไซน์ ใช้อุณหภูมิต่ำเพียงเพื่อเผาสารอินทรีย์ตกค้าง และได้อนุภาคขนาดเล็ก ทำให้ความหนาแน่นของแผ่นเมมเบรนมีค่าสูง

งานวิจัยนี้จึงมุ่งหมายที่จะสังเคราะห์เพอโรฟสไกต์ชนิด $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ด้วยวิธีซีเทรต และซีเทรตประยุกต์ [13] โดยการศึกษาการแปรค่าต่าง ๆ เช่น ความเป็นกรด-เบส (pH) และอุณหภูมิเผาแคลไซน์ ที่มีอิทธิพลต่อโครงสร้าง และขนาดอนุภาคของเพอโรฟสไกต์ เปรียบเทียบกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีสถานะของแข็ง จากนั้นทำการเคลือบแผ่นเมมเบรนด้วยอิเล็กโทรไลต์ชนิด 8YSZ ด้วยวิธีจุ่ม (Dip coating) หรือวิธีสกรีน (Screen-printing) และศึกษาผลของอุณหภูมิซินเทอร์ (Sintering temperature) ต่อเมมเบรนที่เคลือบ นอกจากนี้ยังทดสอบค่าการนำไฟฟ้าของเมมเบรน ด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี (Impedance spectroscopy) โดยคาดว่าจะผลจากงานวิจัยในครั้งนี้จะเป็นแนวทางเพื่อพัฒนาไปสู่ขั้นการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง อันเป็นการแก้ปัญหาการขาดแคลนพลังงานและยังสามารถนำเมมเบรนชนิดนี้ มาใช้ผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการพาร์เซียออกซิเดชันของแก๊สมีเทน อันเป็นการใช้ประโยชน์แก๊สธรรมชาติอย่างมีประสิทธิภาพ และลดปัญหามลภาวะได้อีกทางหนึ่ง

2. วิธีการทดลอง

การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ที่ใช้เป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง ใช้สารเคมีดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงสารเคมีที่ใช้

สารเคมี	น้ำหนักตามสูตร	ความบริสุทธิ์ (%)	บริษัท
Citric acid	192.43	99.5-100.5	Fluka
$\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404.00	98	Ajax
HNO_3	63.01	65	Merck
$\text{La}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	433.02	99.0	Fluka
$\text{NH}_4 \text{OH}$	35.05	25	Merck
$\text{Ni}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290.81	97	Unilab
8 mol % ZrO_2 / Y_2O_3	123.22	99.9	Aldrich

การเขียนระบบ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ต่อจากนี้ไป เขียนย่อเป็น LNF ตัวอย่างเช่น $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ เขียนย่อเป็น LNF64 หรือ $\text{LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ เขียนย่อเป็น LNF37 เพื่อให้สะดวกต่อการรายงาน

2.1 การเปรียบเทียบผลของวิธีการสังเคราะห์เพอโรฟสไกต์ชนิด LNF64

เพอโรฟสไกต์ชนิด LNF64 ถูกสังเคราะห์จากวิธีการเผาไหม้ 4 วิธี ได้แก่ วิธีซีเทรทโดยใช้น้ำ (WC) วิธีซีเทรทประยุกต์โดยใช้น้ำ (WMC) วิธีซีเทรทโดยใช้กรดไนตริก (NC) และวิธีซีเทรทประยุกต์โดยใช้กรดไนตริก (WNC) ดังนี้

2.1.1 การสังเคราะห์ด้วยวิธี WC

ซึ่งอัตราส่วนโดยโมล ของ $\text{La}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}(\text{NO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ นำไปละลายในน้ำ เติมกรดซีตริก ในอัตราส่วนโดยโมลของกรดซีตริกต่อโมลของโลหะไนเตรต เป็น 2 ต่อ 1 คนสารละลายผสมเป็นเวลา 3 ถึง 5 ชั่วโมง สารละลายผสมที่ได้จะมีความเป็นกรด-เบส ประมาณ 0 ถึง 1 จากนั้นเทสารละลายผสมลงในบีกเกอร์ขนาด 3 ลิตรที่ปิดด้วยตะแกรงร่อน (Sieve) ที่มีรูพรุน นำไปให้ความร้อนด้วยแผ่นร้อน (Hot plate) ที่อุณหภูมิ $200-300^\circ\text{C}$ ทำให้น้ำในสารละลายผสมระเหย จนกระทั่งสารละลายหนืด และจุดไฟติดเอง (Auto-ignition) เป็นเวลา 10-20 วินาที กลายเป็นของแข็งสีดำที่มีรูพรุนคล้ายฟองน้ำ จากนั้นจึงนำไปบดและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $700-1200^\circ\text{C}$ ด้วยอัตราการเพิ่มและลดความร้อน 2°C ต่อ นาที เป็นเวลา 5 ชั่วโมง บดอีกครั้ง ได้ผงเพอโรฟสไกต์ ก่อนนำไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกทันที

2.1.2 การสังเคราะห์ด้วยวิธี WMC

ซึ่งอัตราส่วนโดยโมล ของ $\text{La}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}(\text{NO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ นำไปละลายในน้ำ เติมกรดซีตริก ในอัตราส่วนโดยโมลของกรดซีตริกต่อโมลของโลหะไนเตรต เป็น 2 ต่อ 1

คนสารละลายผสมเป็นเวลา 3 ถึง 5 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายผสมไปไทเทรตกับสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น จนกระทั่งสารละลายมีความเป็นกรด-เบส ประมาณ 9 คนสารละลายอีกครั้งเป็นเวลา 3 ถึง 5 ชั่วโมง จากนั้นนำไปให้ความร้อนจนเกิดการจุดติดไฟเอง เช่นเดียวกับวิธี WC

2.1.3 การสังเคราะห์ด้วยวิธี NC

การสังเคราะห์ด้วยวิธี NC ทำการทดลองเหมือนกับวิธี WC แต่เปลี่ยนจากละลายโลหะไนเทรตในน้ำ เป็นละลายไนเทรตในทริกเข้มข้น

2.1.4 การสังเคราะห์ด้วยวิธี WNC

การสังเคราะห์ด้วยวิธี WNC ทำการทดลองเหมือนกับวิธี MWC แต่เปลี่ยนจากละลายโลหะไนเทรตในน้ำ เป็นละลายไนเทรตในทริกเข้มข้น

ทดสอบผงเพอร์อฟสไกต์ที่เตรียมจากทั้ง 4 วิธี โดยการตรวจสอบโครงสร้าง สัณฐานวิทยา และหาขนาดของอนุภาคของเพอร์อฟสไกต์ที่ได้ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และเครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค (Particle size analyzer) ตามลำดับ เพื่อหาวิธีการสังเคราะห์ที่เหมาะสม นำไปศึกษาต่อไป

2.2 ผลของความเป็นกรด-เบสในการสังเคราะห์ และอุณหภูมิเผาแคลไซน์ ที่มีต่อโครงสร้างของเพอร์อฟสไกต์

2.2.1 การสังเคราะห์เพอร์อฟสไกต์ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1$) ด้วยวิธีซีเทรต ที่อุณหภูมิ 700°C
เพอร์อฟสไกต์ชนิด $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ โดยเปลี่ยนปริมาณ x ระหว่าง 0 ถึง 1 ถูกเตรียมด้วยวิธี WC ดังข้อ 2.1.1 ซึ่งมีความเป็นกรด-เบสของสารละลายผสมอยู่ในช่วง 0-1 เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C บดและนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึก และแลตทิซพารามิเตอร์ ด้วยเทคนิค XRD

2.2.2 การสังเคราะห์เพอร์อฟสไกต์ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1$) ด้วยวิธีซีเทรตประยุกต์ ที่อุณหภูมิ 700°C

เพอร์อฟสไกต์ชนิด $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ โดยเปลี่ยนปริมาณ x ระหว่าง 0 ถึง 1 ถูกเตรียมด้วยวิธี MWC ดังข้อ 2.1.2 ซึ่งมีความเป็นกรด-เบสของสารละลายผสมประมาณ 9 เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C บดและนำไปวิเคราะห์โครงสร้าง โครงสร้างผลึก และแลตทิซพารามิเตอร์ ด้วยเทคนิค XRD

2.2.3 การสังเคราะห์เพอร์อฟสไกต์ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1$) ด้วยวิธีซีเทรต ที่อุณหภูมิ 900°C
เพอร์อฟสไกต์ชนิด $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ โดยเปลี่ยนปริมาณ x ระหว่าง 0 ถึง 1 ถูกเตรียมด้วยวิธี WC จากข้อ 2.2.1 นำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C ก่อนนำไปวิเคราะห์โครงสร้าง โครงสร้างผลึก และแลตทิซพารามิเตอร์ ด้วยเทคนิค XRD

2.2.4 การสังเคราะห์เพอร์อฟสไกต์ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1$) ด้วยวิธีซีเทรตประยุกต์ ที่อุณหภูมิ 900°C

เพอร์อฟสไกต์ชนิด $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ โดยเปลี่ยนปริมาณ x ระหว่าง 0 ถึง 1 ถูกเตรียมด้วยวิธี MWC จากข้อ 2.2.2 นำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C ก่อนนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึก และแลตทิซพารามิเตอร์ ด้วยเทคนิค XRD

2.2.5 ผลของความเป็นกรด-เบส และอุณหภูมิเผาแคลไซน์ต่อปริมาตรเซลล์หน่วย (Unit cell volume) เพอร์อฟสไกต์ที่ถูกสังเคราะห์และวิเคราะห์โครงสร้าง จากข้อ 2.2.1-2.2.4 นำมาศึกษาผลของความเป็นกรด-เบส และอุณหภูมิเผาแคลไซน์ โดยนำค่าแลตทิซพารามิเตอร์ มาคำนวณ ปริมาตรเซลล์หน่วย

2.2.6 การศึกษาแผนภาพเฟส ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1$) เพอร์อฟสไกต์ชนิด LNF37 และ LNF64 ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธี MWC ดังข้อ 2.1.2 จากนั้นนำมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700-1200°C ก่อนนำไปวิเคราะห์โครงสร้าง ด้วยเทคนิค XRD และวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM

2.3 เตรียมเมมเบรนเพอร์อฟสไกต์

เตรียมเมมเบรนเพอร์อฟสไกต์โดยการนำ ผง LNF64 ที่สังเคราะห์โดยวิธี MWC เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C ไปใส่ในแม่แบบที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร นำไปอัด และทำการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 900-1,300°C เพื่อให้ได้ภาวะที่เหมาะสมต่อการเตรียมเมมเบรน จากนั้นตรวจสอบโครงสร้างของเมมเบรนและวิเคราะห์ความหนาแน่นเชิงทฤษฎีด้วยเทคนิค XRD และตรวจสอบสัณฐานของเมมเบรน ด้วยเทคนิค SEM

2.4 ศึกษาการเข้ากันได้ระหว่างเพอร์อฟสไกต์กับอิเล็กโทรไลต์ 8YSZ

เพอร์อฟสไกต์ชนิด LNF64 เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C ถูกนำมาศึกษาการเข้ากันได้ทางเคมีกับอิเล็กโทรไลต์ 8YSZ ด้วยเทคนิค XRD และ SEM-EDX นอกจากนี้ยังศึกษาการเข้ากันได้ทางกายภาพ ด้วยเทคนิคการขยายตัวด้วยความร้อน

2.4.1 ศึกษาการเข้ากันได้ทางเคมีด้วยเทคนิค XRD

นำผง LNF64 ที่สังเคราะห์ทั้ง 4 วิธี คือ WC MWC NC และ MNC โดยผสมผงของ LNF64 จากแต่ละวิธี กับอิเล็กโทรไลต์ 8YSZ ในอัตราส่วนร้อยละ 50:50 โดยน้ำหนัก อัดให้เป็นแผ่น จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800-1200°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD

2.4.2 ศึกษาการเข้ากันได้ทางเคมีด้วยเทคนิค SEM

เคลือบผงเพอร์อฟสไกต์ กับแผ่นอิเล็กโทรไลต์ 8YSZ ด้วยวิธีสกรีน โดยเตรียมแผ่น 8YSZ จากการอัด 0.3 กรัม ของผง 8YSZ ไปใส่ในแม่แบบที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร อัดที่ความดัน 1 ตัน และนำไปเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ จะได้แผ่นกลมที่มีความหนาประมาณ 0.3 มิลลิเมตร และเส้นผ่านศูนย์กลาง ประมาณ 10 มิลลิเมตร และเตรียมเพส (Paste) โดยนำผงเพอร์อฟสไกต์ ชนิด LNF64 ที่สังเคราะห์โดยวิธี MNC ใส่ในตัวยึดอินทรีย์ (Organic binder) ชนิดพอลิเอทิลีนไกลคอล นำตัวอย่างที่เคลือบติดแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 900 และ 1000°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นตรวจสอบการเข้ากันได้ทางเคมีที่ผิวรอยต่อด้วยเทคนิค SEM-EDX โมด ID-point จากตำแหน่งที่เลือก 3 จุด

2.4.3 ศึกษาการเข้ากันได้ทางกายภาพด้วยเทคนิค การขยายตัวด้วยความร้อน

อัด 7 กรัม ของผงเพอร์อฟสไกต์ชนิด LNF64 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี MNC ให้เป็นแท่งนำไปเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และศึกษาการขยายตัวด้วยความร้อน ด้วยเครื่อง Unitherm Model 1161 จากอุณหภูมิห้อง ถึง 1200°C โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 3°C ต่อ นาที

2.5 ทดสอบสมบัติการนำไฟฟ้าของเพอร์อฟสไกต์ด้วยเทคนิค อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี

เคลือบผงเพอร์อฟสไกต์ชนิด LNF64 จากการสังเคราะห์ทั้ง 4 วิธี เฝ้าเคลือบที่อุณหภูมิ 1000°C กับแผ่นอิเล็กโตรไลต์ 8YSZ ทั้ง 2 ด้าน ด้วยวิธีสกรีนตามวิธีดังข้อ 2.4.2 โดยเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้อิเล็กโทรด LNF64 ที่มีพื้นที่ประมาณ 0.67 ลบ.ซม. และหนาประมาณ 95 ไมโครเมตร นำตัวอย่างที่ได้มาทดสอบสมบัติการนำไฟฟ้า ด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี จากเครื่อง Solartron 1260 Impedance/Grain-Phase Analyzer ภายใต้ความถี่ในช่วง 50 มิลลิเฮิรตซ์ ถึง 10 เมกะเฮิรตซ์ ศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ ที่อุณหภูมิ ตั้งแต่ 300°C ถึง 1100°C โดยเพิ่มอุณหภูมิทุก 50°C และผลการทดสอบแสดงด้วย Nyquist plot และ Arrhenius Plot

2.6 การตรวจสอบลักษณะสมบัติของตัวอย่าง

ตัวอย่างถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และวิเคราะห์ขนาดอนุภาค ดังนี้

2.6.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

รูปแบบ XRD ของทุกตัวอย่าง ได้จากเครื่อง Rigaku, Dmax 2200/Ultima⁺ diffractometer, ที่ใช้ตัวทำแสงเอกรงค์ และ รังสี Cu K α ที่ความต่างศักย์ และกระแสไฟฟ้า เป็น 40 กิโลโวลต์ และ 30 มิลลิแอมแปร์ ตามลำดับ มุม 2 θ อยู่ในช่วง 20-70 องศา (Step time 0.5 วินาที Scan step 0.020 องศา)

2.6.2 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

สัณฐานวิทยา และขนาดของอนุภาคตัวอย่าง ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง JSM-5800 LV scanning electron microscopy, Oxford Instrument (link ISIS series 300) โดยตัวอย่างถูกฉาบด้วยโลหะทองคำก่อนนำไปวิเคราะห์ ส่วนการวิเคราะห์รอยต่อระหว่าง 2 พื้นผิว ใช้เทคนิค SEM-EDX โมด ID-point

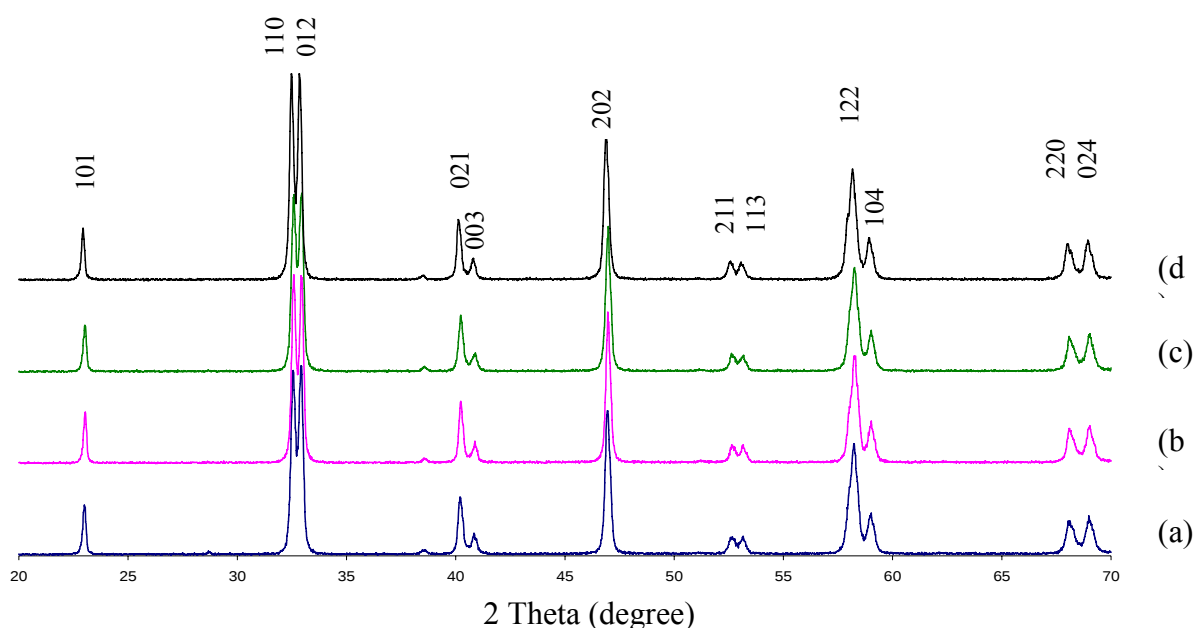
2.6.3 เทคนิควิเคราะห์ขนาดอนุภาค

เตรียมตัวอย่าง 0.2 กรัม ใน สารละลายโซเดียมไพโรฟอสเฟต (Sodium pyrophosphate) 20 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปเขย่าเป็นเวลา 4 นาที ก่อนนำไปหาขนาดอนุภาค ด้วยเครื่อง Master Sizer-S. (Malvern Instrument, England), based on laser diffraction

3. ผลการทดลองและบทวิจารณ์

3.1 การเปรียบเทียบผลของวิธีการสังเคราะห์เพอร์อฟสไกต์ชนิด LNF64

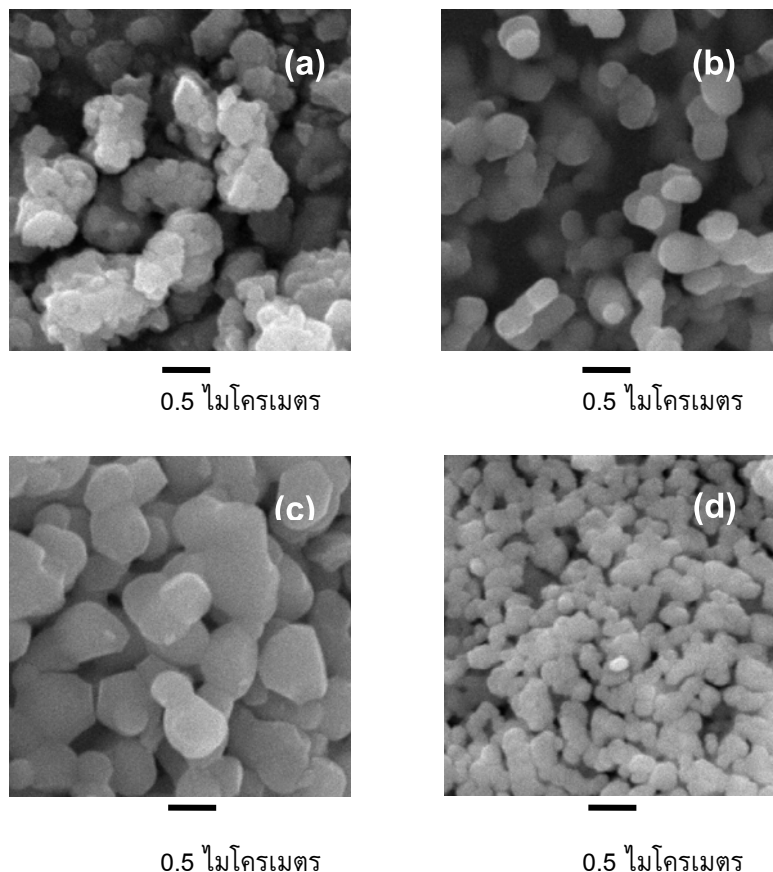
การเปรียบเทียบผลของวิธีสังเคราะห์ ได้แก่วิธีซีเทรต และซีเทรตประยุกต์ คณะผู้วิจัยเลือก LNF64 เนื่องจากประโยชน์ของการนำไปใช้เป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิง รูปที่ 3.1 แสดง LNF64 ที่สังเคราะห์โดย 4 วิธี ได้แก่ วิธี WC MWC NC MNC จากนั้นทำการเผาคัลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าเพอร์อฟสไกต์ที่ได้จากทั้ง 4 วิธี มีโครงสร้างเป็นเฟสเดียวของรอมโบอีตรัล เหมือนกัน โดยมีโครงสร้างคล้ายกับ LaNiO_3 (JCPDS: 23-0711) และมีแลตทิซพารามิเตอร์ เป็น 5.46 อังสตรอม 5.46 อังสตรอม และ 6.57 อังสตรอม



รูปที่ 3.1 แสดง รูปแบบ XRD ของ LNF64 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี (a) WC (b) MWC (c) NC และ (d) MNC

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของ LNF64 ที่เตรียมจากทั้ง 4 วิธี ด้วยเครื่อง SEM จากรูปที่ 3.2 แสดงให้เห็นว่า ทุกวิธียกเว้นวิธี WC ให้รูปร่างเหมือนกัน และมีการกระจายตัวของอนุภาคแคบ นอกจากนี้ผงเพอร์อฟสไกต์ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีซีเทรตประยุกต์ มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าผงที่ได้จากวิธีซีเทรต ซึ่งขนาดอนุภาคเฉลี่ย ที่ประมาณจาก รูป SEM จากนั้นน้อย ไปมาก เรียงตามวิธีดังนี้ วิธี MNC (0.2 ไมโครเมตร) วิธี MWC (0.3 ไมโครเมตร) วิธี NC (0.4 ไมโครเมตร) และวิธี WC (0.5 ไมโครเมตร) การที่ขนาดของอนุภาคแตกต่างกัน เนื่องมาจากธรรมชาติของกระบวนการสังเคราะห์ ดังนี้ อนุภาคที่มีขนาดเล็ก เกิดจากกระบวนการที่มีเชื้อเพลิงมาก ทำให้เกิดการคายความร้อนอย่างรุนแรง และต่อเนื่องจนจุดติดไฟเอง เช่น วิธีซีเทรตประยุกต์ MNC และ MWC มีการเติมแอมโมเนีย ระหว่างขั้นตอนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน เกิดเป็นเชื้อเพลิงแอมโมเนียมไนเทรต ช่วยให้เกิดการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์และรวดเร็ว อนุภาคจึงมีขนาดเล็กและมีการกระจายตัวของอนุภาค (Particle size—distribution) แคบ ส่วนอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ การกระจายตัว

ของอนุภาคกว้าง เกิดจากการเผาไหม้ที่อุณหภูมิต่ำ และใช้เวลานานอันเนื่องมาจากมาจากเชื้อเพลิงน้อย เช่น วิธีซีเทรต WC และ NC ที่ไม่ได้เติมแอมโมเนีย สังเกตได้จากการเผาไหม้ใช้เวลานาน และเปลวไฟกระจายตัวไม่ถึงขั้นตันจุดติดไฟเอง [13]



รูปที่ 3.2 แสดงรูป SEM ของ LNF64 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี (a) WC (b) MWC (c) NC (d) MNC.

ถึงแม้ว่าขนาดอนุภาคที่ได้จากรูป SEM (รูปที่ 3.2) จะมีขนาดเล็กกว่าไมครอน แต่ ขนาดอนุภาคกลุ่มก้อน (Agglomerated particle size) มีขนาดใหญ่กว่ามาก เมื่อวิเคราะห์ ด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค ดังตารางที่ 3.1 เนื่องมาจากระบวนการเตรียมผงตัวอย่างไม่สามารถแยก อนุภาคกลุ่มก้อนออกจากกันได้ เพราะบางส่วนของอนุภาคหลอมรวมกัน ระหว่างกระบวนการเผาแคลไซน์ อย่างไรก็ตาม แนวโน้มของ ขนาดอนุภาคกลุ่มก้อน จากน้อยไปมาก ที่สังเคราะห์ได้จากทั้ง 4 วิธี มีแนวโน้มเดียวกับ ขนาดอนุภาคที่ได้จากรูป SEM เรียงตามวิธีดังนี้ วิธี WNC (1.61 ไมครเมตร) วิธี WMC (2.61 ไมครเมตร) วิธี NC (3.46 ไมครเมตร) และวิธี, WC (4.61 ไมครเมตร)

การเปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์ที่เหมาะสม ต่อการสังเคราะห์เพอร์อฟสไกต์ พบว่าถึงแม้ว่าวิธี MNC เป็นวิธีสังเคราะห์ที่ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ย และขนาดอนุภาคกลุ่มก้อน เล็กที่สุด แต่วิธี WC และ MWC เป็นวิธีที่ถูกเลือกให้ศึกษาผลของความเป็นกรด-เบสในการสังเคราะห์ และอุณหภูมิเผาแคลไซน์ ที่มีต่อโครงสร้างของเพอร์อฟสไกต์ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1$) เนื่องจากการคำนึงถึงความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และการใช้งานในอุตสาหกรรม

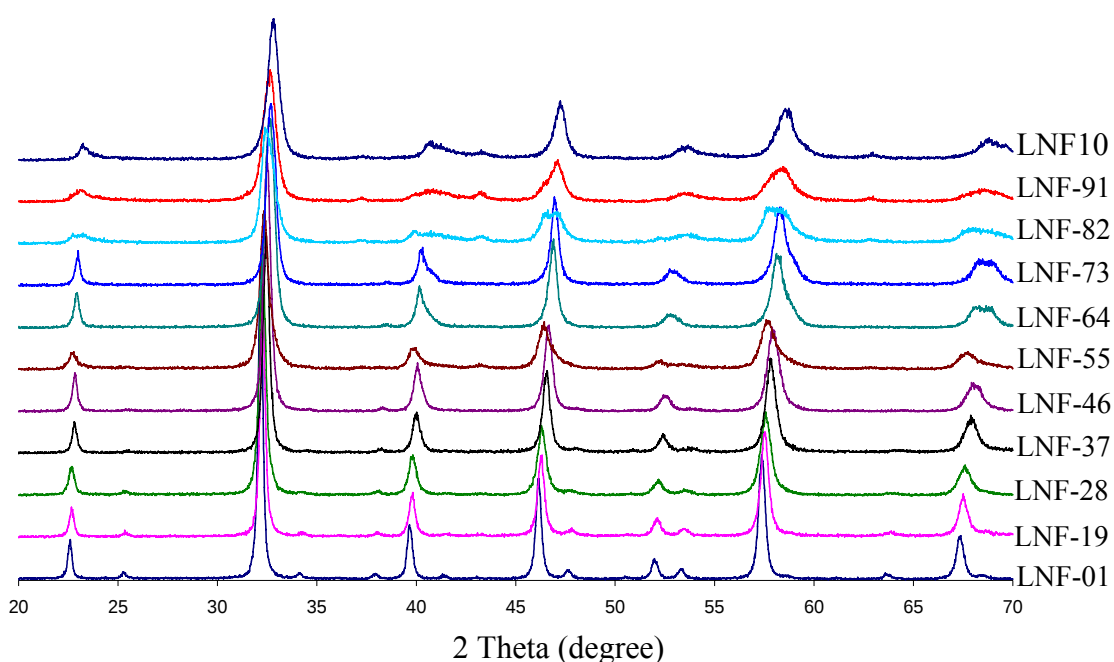
ตารางที่ 3.1 แสดงการกระจายขนาดอนุภาคของ LNF64

วิธีสังเคราะห์	ขนาดอนุภาคกลุ่มก้อน (ไมโครเมตร)	
	ปริมาณมากที่สุด	ปริมาณมากเป็นอันดับ 2
WC	4.61	1.71
NC	3.46	1.15
MWC	2.61	0.08
MNC	1.61	-

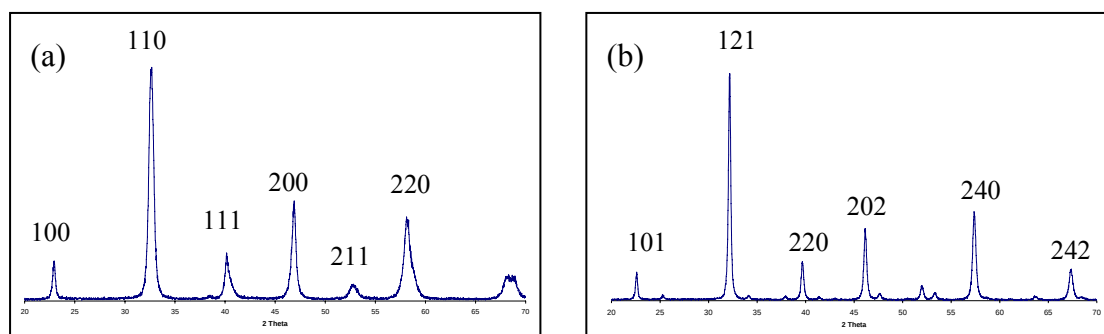
3.2 ผลของความเป็นกรด-เบสในการสังเคราะห์ และอุณหภูมิเผาแคลไซน์ ที่มีต่อโครงสร้างของเพอร์อฟสไกต์

3.2.1 การสังเคราะห์เพอร์อฟสไกต์ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1$) ด้วยวิธีซีเทรต ที่อุณหภูมิ 700°C

ผลการวิเคราะห์ XRD ของเพอร์อฟสไกต์ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซีเทรต ขณะสังเคราะห์มีความเป็นกรด-เบส เป็น 0.04 ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C ดังรูปที่ 3.3 พบว่าได้เพอร์อฟสไกต์ที่ลักษณะเป็นเฟสเดียวในทุกๆ ค่า x จากนั้นยังพบว่า $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ที่มีปริมาณ Ni มากกว่า โดยมีค่า x ระหว่าง 0.0-0.5 จะมีโครงสร้างแบบ ลูกบาศก์ คล้ายกับโครงสร้างของ LaNiO_3 (JCPDS: 33-0710, ดังรูปที่ 3.4a) ส่วน $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ที่มีปริมาณ Fe มากหรือมีค่า x ระหว่าง 0.6-1 จะมีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก คล้ายกับโครงสร้างของ LaFeO_3 (JCPDS: 37-1493, ดังรูปที่ 3.4b).



รูปที่ 3.3 แสดงรูปแบบ XRD ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-1.0$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซีเทรต ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



รูปที่ 3.4 แสดง รูปแบบ XRD ของ (a) LaNiO_3 จาก JCPDS: 33-0710 และ (b) LaFeO_3 จาก JCPDS: 37-1493.

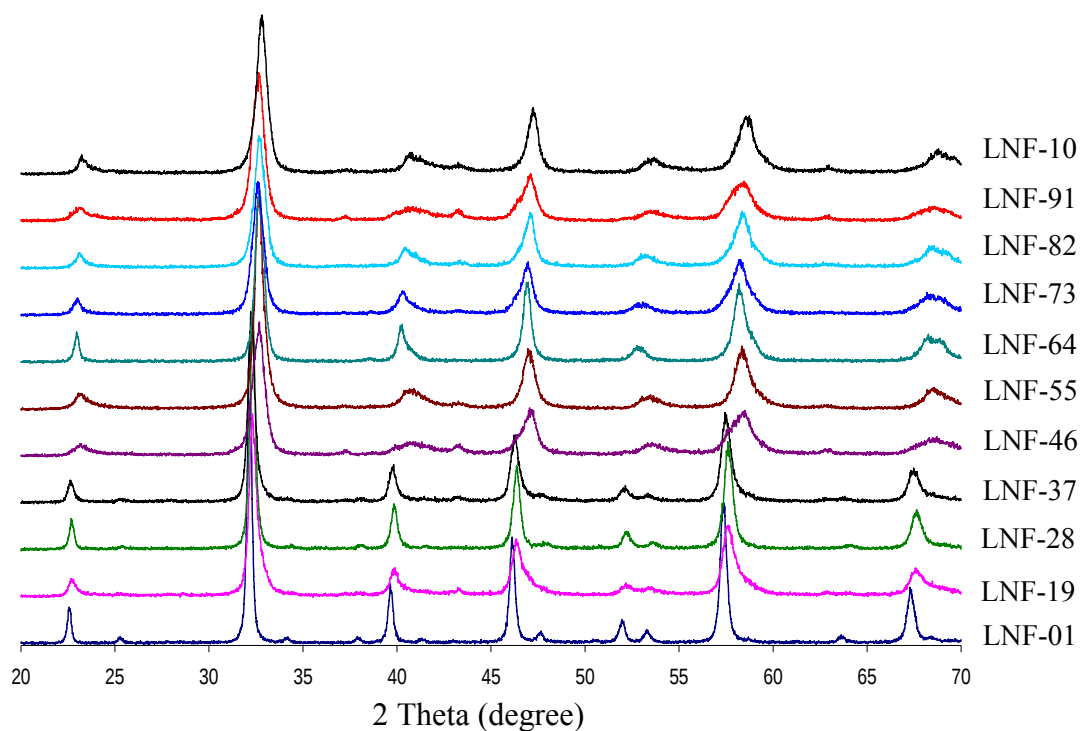
การหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ จากเพอร์อฟสไกต์ในตารางที่ 3.2 คำนวณมาจาก hkl โดยโครงสร้างลูกบาศก์ ใช้ hkl เท่ากับ 100, 110, 111, 200, 211, 220 ซึ่งได้แสดงไว้ดังรูปที่ 3.4a และ โครงสร้างออร์โทโรมบิก ใช้ hkl เท่ากับ 101, 121, 220, 202, 240, 242 ซึ่งได้แสดงไว้ดังรูปที่ 3.4b พบว่า แลตทิซพารามิเตอร์ มีแนวโน้มลดลงตามการลดลงของค่า x เนื่องจาก Ni ที่เข้าแทนที่ Fe นั้นมี ขนาดไอออนที่เล็กกว่าจึงทำให้ แลตทิซพารามิเตอร์ มีแนวโน้มลดลง

ตารางที่ 3.2 แสดงโครงสร้างผลึก และแลตทิซพารามิเตอร์ ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x= 0-1$) ที่สังเคราะห์ ด้วยวิธีซีเทรต ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ชนิดของเพอร์อฟสไกต์	โครงสร้างผลึก	แลตทิซพารามิเตอร์ (อังสตรอม)		
		a	b	c
LaFeO_3	ออร์โทโรมบิก	5.5669	7.8547	5.5530
LaNiO_3	ลูกบาศก์	3.8610	3.8610	3.8610
x	โครงสร้างผลึก	แลตทิซพารามิเตอร์ (อังสตรอม)		
		a	b	c
1.0	ออร์โทโรมบิก	5.5645	7.8586	5.5542
0.9	ออร์โทโรมบิก	5.5468	7.8289	5.5406
0.8	ออร์โทโรมบิก	5.5387	7.8384	5.5418
0.7	ออร์โทโรมบิก	5.5332	7.8105	5.5238
0.6	ออร์โทโรมบิก	5.5136	7.8053	5.5080
0.5	ลูกบาศก์	3.8950	3.8950	3.8950
0.4	ลูกบาศก์	3.8765	3.8765	3.8765
0.3	ลูกบาศก์	3.8695	3.8695	3.8695
0.2	ลูกบาศก์	3.8606	3.8606	3.8606
0.1	ลูกบาศก์	3.8590	3.8590	3.8590
0	ลูกบาศก์	3.8490	3.8490	3.8490

3.2.2 การสังเคราะห์เพอร์อฟสไกต์ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1$) ด้วยวิธีซีเทรตประยุกต์ ที่อุณหภูมิ 700°C

ผลการวิเคราะห์ XRD พบว่าการสังเคราะห์เพอร์อฟสไกต์ชนิด $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ด้วยวิธีซีเทรต ที่อุณหภูมิ 700°C ได้ผลการทดลองเหมือนกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีซีเทรต คือได้เพอร์อฟสไกต์ที่ลักษณะเป็นเฟสเดียวในทุกๆ ค่า x และ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ที่มีปริมาณ Ni มากกว่า โดยมีค่า x ระหว่าง 0.0-0.5 จะมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ส่วน $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ที่มีปริมาณ Fe มาก หรือ มีค่า x ระหว่าง 0.6-1 จะมีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก ดังแสดงในรูปที่ 3.5 และค่าแลตทิซพารามิเตอร์ แสดงในตารางที่ 3.3



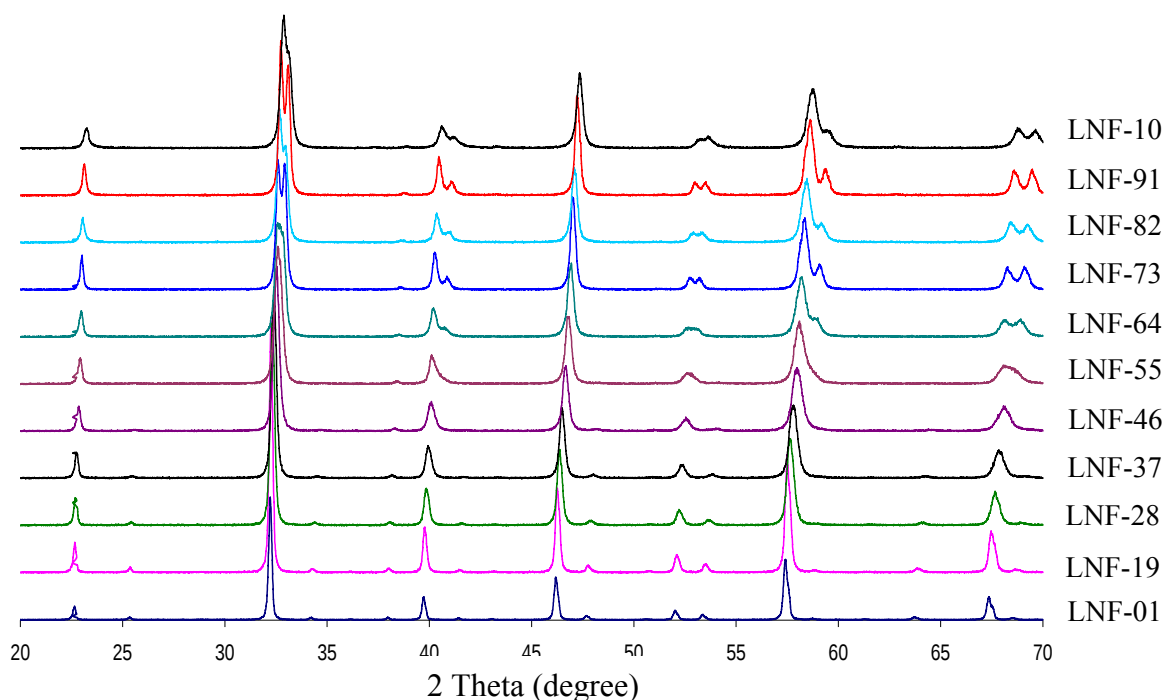
รูปที่ 3.5 แสดงรูปแบบ XRD ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-1.0$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซีเทรตประยุกต์ ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.3 แสดงโครงสร้างผลึก และแลตทิซพารามิเตอร์ ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x= 0-1$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซีเทรตประยุกต์ ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

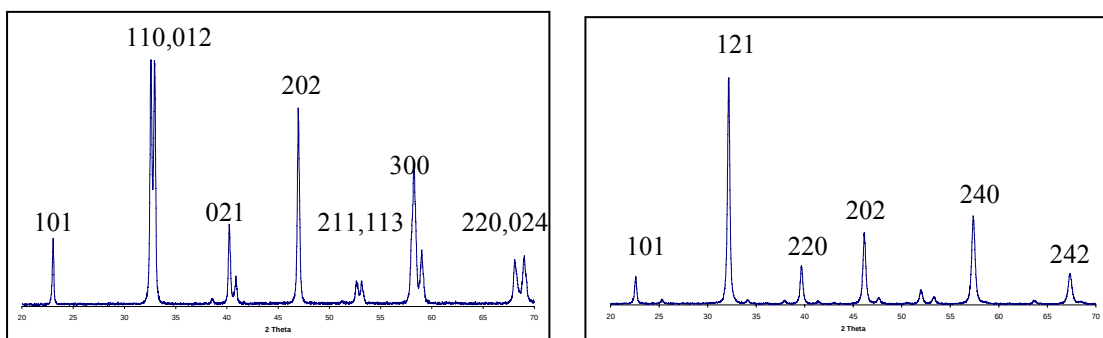
ชนิดของเพอร์อฟสไกต์	โครงสร้างผลึก	แลตทิซพารามิเตอร์ (อังสตรอม)		
		a	b	c
LaFeO_3	ออร์โธโรมบิก	5.5669	7.8547	5.5530
LaNiO_3	ลูกบาศก์	3.8610	3.8610	3.8610
x	โครงสร้างผลึก	แลตทิซพารามิเตอร์ (อังสตรอม)		
		a	b	c
1.0	ออร์โธโรมบิก	5.5722	7.8503	5.5636
0.9	ออร์โธโรมบิก	5.5344	7.8244	5.5454
0.8	ออร์โธโรมบิก	5.5475	7.8153	5.5303
0.7	ออร์โธโรมบิก	5.5404	7.8120	5.5285
0.6	ออร์โธโรมบิก	5.5138	7.8060	5.5090
0.5	ลูกบาศก์	3.8920	3.8920	3.8920
0.4	ลูกบาศก์	3.8736	3.8736	3.8736
0.3	ลูกบาศก์	3.8636	3.8636	3.8636
0.2	ลูกบาศก์	3.8614	3.8614	3.8614
0.1	ลูกบาศก์	3.8607	3.8607	3.8607
0	ลูกบาศก์	3.8497	3.8497	3.8497

การศึกษาผลของความเป็นกรด-เบส ในการสังเคราะห์ ที่มีผลต่อโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ ดังรูปที่ 3.3 และ 3.5 และ ตารางที่ 3.2 และ 3.3 พบว่า ที่ความเป็นกรด-เบส เป็น 0.04 (วิธีซีเทรต) และ ที่ความเป็นกรด-เบส เป็น 9.40 (วิธีซีเทรตประยุกต์) ให้ผลการทดลองเหมือนกัน นั่นคือได้เพอร์อฟสไกต์ที่ลักษณะเป็นเฟสเดียวในทุกๆ ค่า x มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ใกล้เคียงกัน และมีแนวโน้มลดลงตามการลดลงของค่า x ดังนั้นสภาวะความเป็นกรด-เบส จึงไม่มีผลต่อโครงสร้างของเพอร์อฟสไกต์ที่สังเคราะห์ได้

3.2.3 การสังเคราะห์เพอร์อฟสไกต์ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1$) ด้วยวิธีซีเทรต ที่อุณหภูมิ 900°C
 ผลการวิเคราะห์ XRD พบว่าการสังเคราะห์เพอร์อฟสไกต์ชนิด $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ด้วยวิธีซีเทรต ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C แสดงดังรูปที่ 3.6 พบว่าเพอร์อฟสไกต์ที่ได้มีลักษณะเป็นเฟสเดียวในทุกๆ ค่า x จากนั้นยังพบว่า $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ที่มีปริมาณ Ni มากกว่า โดยมีค่า x ระหว่าง 0.0-0.5 จะมีโครงสร้างแบบรอมโบอีตรัล ที่ hkl เท่ากับ 101, 110, 012, 021, 202, 211, 113, 300, 220, และ 024 คล้ายกับโครงสร้างของ LaNiO_3 (JCPDS: 33-0711, ดังรูปที่ 3.7a) ส่วน $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ที่มีปริมาณ Fe มากหรือมีค่า x ระหว่าง 0.6-1 จะมีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก คล้ายกับโครงสร้างของ LaFeO_3 (JCPDS: 37-1493, ดังรูปที่ 3.7b) และค่าแลตทิซพารามิเตอร์ แสดงในตารางที่ 3.4



รูปที่ 3.6 แสดงรูปแบบ XRD ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-1.0$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซีเทรต ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



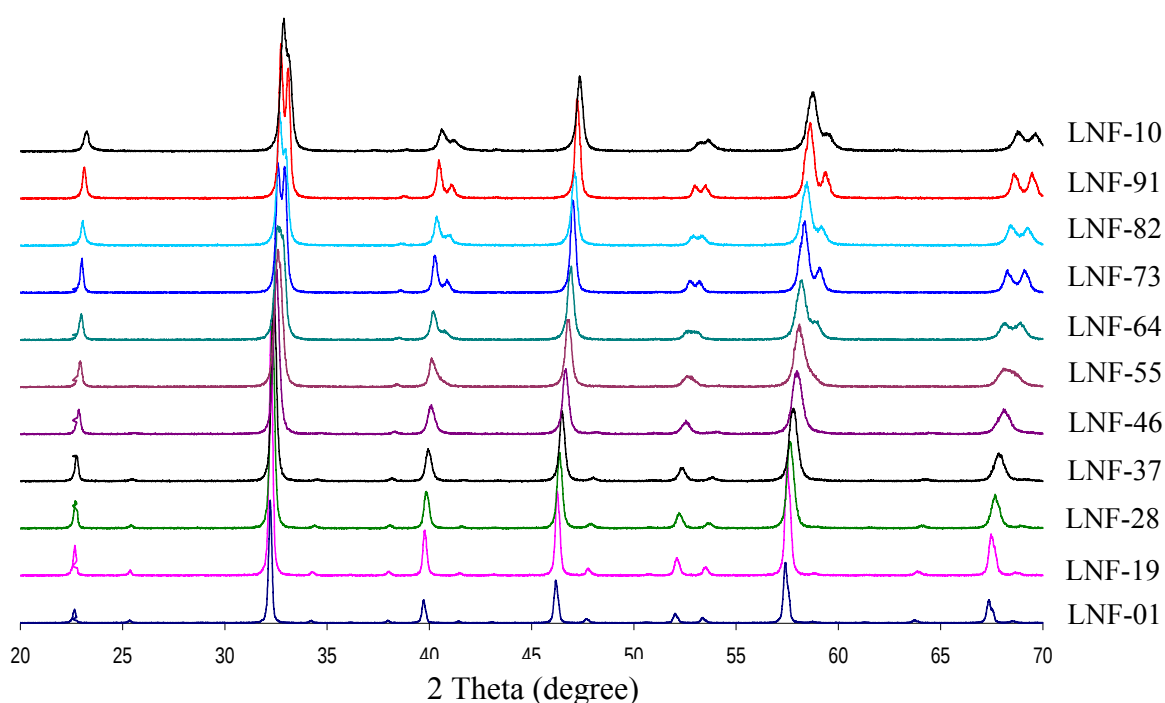
รูปที่ 3.7 แสดงรูปแบบ XRD ของ (a) LaNiO_3 จาก JCPDS: 33-0711 และ (b) LaFeO_3 จาก JCPDS: 37-1493.

ตารางที่ 3.4 แสดงโครงสร้างผลึก และแลตทิซพารามิเตอร์ ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x= 0-1$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซีเทรต ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ชนิดของเพอร์อฟสไกต์	โครงสร้างผลึก	แลตทิซพารามิเตอร์ (อังสตรอม)		
		a	b	c
LaFeO_3	ออร์โธโรมบิก	5.5669	7.8547	5.5530
LaNiO_3	ромbohedral	5.4570	5.4570	6.5720
x	โครงสร้างผลึก	แลตทิซพารามิเตอร์ (อังสตรอม)		
		a	b	c
1.0	ออร์โธโรมบิก	5.5511	7.8505	5.5477
0.9	ออร์โธโรมบิก	5.5444	7.8461	5.5513
0.8	ออร์โธโรมบิก	5.5320	7.8256	5.5326
0.7	ออร์โธโรมบิก	5.5219	7.8102	5.5216
0.6	ออร์โธโรมบิก	5.4988	7.7760	5.4991
0.5	ออร์โธโรมบิก	5.4889	7.7541	5.4855
0.4	ромbohedral	5.4921	5.4921	6.6413
0.3	ромbohedral	5.4886	5.4886	6.6213
0.2	ромbohedral	5.4766	5.4766	6.6112
0.1	ромbohedral	5.4729	5.4729	6.6026
0	ромbohedral	5.4499	5.4499	6.5420

3.2.4 การสังเคราะห์เพอร์อฟสไกต์ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1$) ด้วยวิธีซีเทรตประยุกต์ ที่อุณหภูมิ 900°C

ผลการวิเคราะห์ XRD พบว่าการสังเคราะห์เพอร์อฟสไกต์ชนิด $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ด้วยวิธีซีเทรตประยุกต์ ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C ได้ผลการทดลองเหมือนกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีซีเทรต คือได้เพอร์อฟสไกต์ที่ลักษณะเป็นเฟสเดียวในทุกๆ ค่า x และ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ที่มีปริมาณ Ni มากกว่า โดยมีค่า x ระหว่าง 0.0-0.5 จะมีโครงสร้างแบบรอมโบอีดรัล ส่วน $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ที่มีปริมาณ Fe มาก หรือมีค่า x ระหว่าง 0.6-1 จะมีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก ดังแสดงในรูปที่ 3.8 และค่าแลตทิซพารามิเตอร์ แสดงในตารางที่ 3.5



รูปที่ 3.8 แสดงรูปแบบ XRD ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-1.0$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซีเทรตประยุกต์ ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.5 แสดงโครงสร้างผลึก และแลตทิซพารามิเตอร์ ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x= 0-1$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซีเทรตประยุกต์ ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

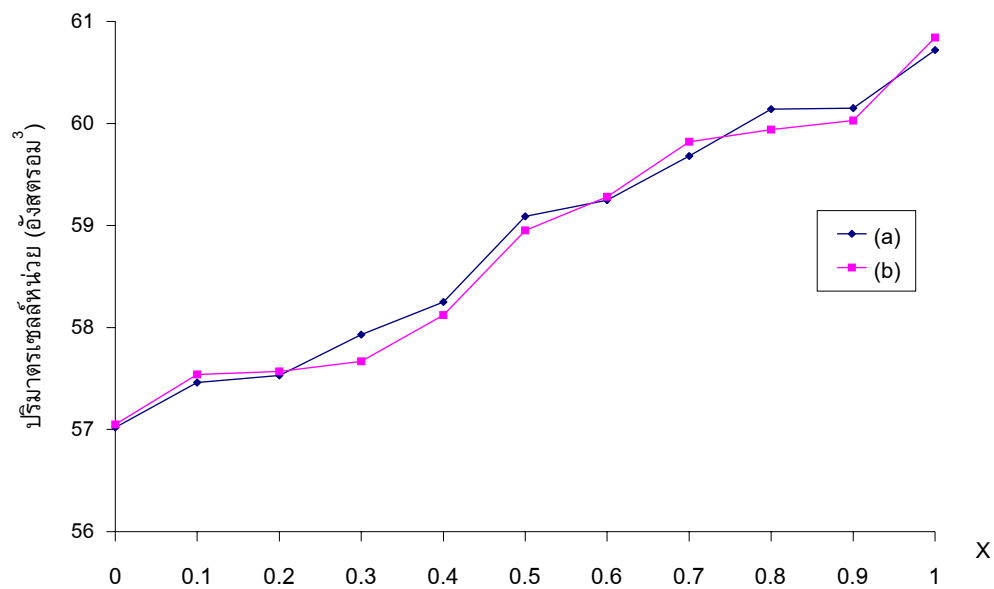
ชนิดของเพอร์อฟสไกต์	โครงสร้างผลึก	แลตทิซพารามิเตอร์ (อังสตรอม)		
		a	b	c
LaFeO_3	ออร์โธโรมบิก	5.5669	7.8547	5.5530
LaNiO_3	รอมโบอีดรัล	5.4570	5.4570	6.5720
x	โครงสร้างผลึก	แลตทิซพารามิเตอร์ (อังสตรอม)		
		a	b	c
1.0	ออร์โธโรมบิก	5.5572	7.8580	5.5467
0.9	ออร์โธโรมบิก	5.5474	7.8356	5.5270
0.8	ออร์โธโรมบิก	5.5352	7.8280	5.5350
0.7	ออร์โธโรมบิก	5.5184	7.8035	5.5203
0.6	ออร์โธโรมบิก	5.5054	7.7849	5.5043
0.5	ออร์โธโรมบิก	5.4922	7.7562	5.4909
0.4	รอมโบอีดรัล	5.4897	5.4897	6.6309
0.3	รอมโบอีดรัล	5.4873	5.4873	6.6191
0.2	รอมโบอีดรัล	5.4628	5.4628	6.5953
0.1	รอมโบอีดรัล	5.4645	5.4645	6.5836
0	รอมโบอีดรัล	5.4448	5.4448	6.5743

3.2.5 ผลของความเป็นกรด-เบส และอุณหภูมิเผาแคลไซน์ ต่อ ปริมาตรเซลล์หน่วย

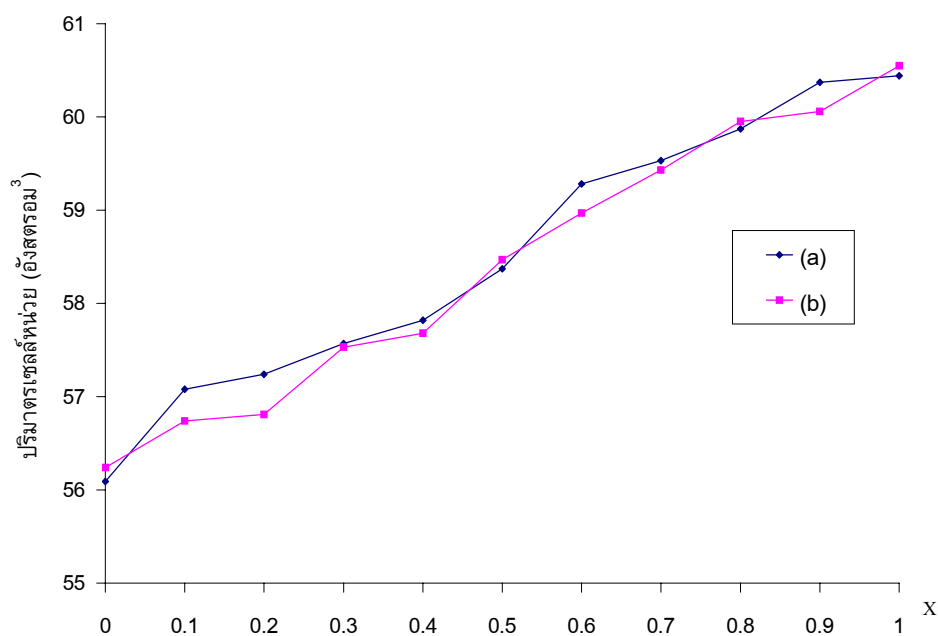
ตารางที่ 3.6 แสดงปริมาตรเซลล์หน่วย ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-1.0$) ที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 3.2.1-3.2.4 โดยวิธีซีเทรต (ความเป็นกรด-เบส ≈ 1) และซีเทรตประยุกต์ (ความเป็นกรด-เบส ≈ 9) ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C และ 900°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยปริมาตรเซลล์หน่วยคำนวณจากแลตทิซพารามิเตอร์ ที่ได้จาก XRD ต่อเซลล์หน่วย และแสดงแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงปริมาตรเซลล์หน่วย ที่สัมพันธ์กับปริมาณ Fe (x ใน $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซีเทรต และซีเทรตประยุกต์ ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 และ 900°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.9 และ 3.10

ตารางที่ 3.6 แสดงปริมาตรเซลล์หน่วย ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-1.0$) ที่สังเคราะห์โดยวิธีซีเทรต และซีเทรตประยุกต์ ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 และ 900°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

x	ปริมาตรเซลล์หน่วย (อังสตรอม ³)			
	อุณหภูมิ 700°C		อุณหภูมิ 900°C	
	WC	MWC	WC	MWC
1.0	60.72	60.84	60.44	60.55
0.9	60.15	60.03	60.37	60.06
0.8	60.14	59.94	59.87	59.95
0.7	59.68	59.82	59.53	59.43
0.6	58.25	59.28	59.28	58.97
0.5	59.09	58.95	58.37	58.47
0.4	58.25	58.12	57.82	57.68
0.3	57.93	57.67	57.57	57.53
0.2	57.53	57.57	57.24	56.81
0.1	57.46	57.54	57.08	56.74
0	57.02	57.05	56.09	56.24



รูปที่ 3.9 แสดงปริมาตรเซลล์หน่วยของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-1.0$) ที่สังเคราะห์โดย (a) วิธีซีเทรตและ (b) ซีเทรตประยุกต์ ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



รูปที่ 3.10 แสดงปริมาตรเซลล์หน่วยของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-1.0$) ที่สังเคราะห์โดย (a) วิธีซีเทรตและ (b) ซีเทรตประยุกต์ ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

จากตารางที่ 3.6 และรูปที่ 3.9 และ 3.10 แสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีซีเทรตและวิธีซีเทรตประยุกต์ (ผลของความเป็นกรด-เบส) ให้แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และปริมาตรเซลล์หน่วย ไม่แตกต่างกัน ซึ่งแสดงว่าการสังเคราะห์ทั้ง 2 วิธี ไม่มีผลต่อโครงสร้างของเพอโรฟสไกต์ แต่ปริมาณ Ni และ Fe ใน B-site มีผลต่อโครงสร้างของเพอโรฟสไกต์ ซึ่งสังเกตได้จากค่า แลตทิซพารามิเตอร์ และปริมาตรเซลล์หน่วย ที่มีแนวโน้มลดลงตาม ค่า x เนื่องจาก Ni (0.56 อะตอม) ที่เข้าแทนที่ Fe (0.64 อะตอม) นั้นมีขนาดไอออนที่เล็กกว่าจึงทำให้ แลตทิซพารามิเตอร์ และปริมาตรเซลล์หน่วย มีแนวโน้มลดลง แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงนี้เป็นเช่นเดียวกับผลการวิเคราะห์ของ Swierczek [10] และ Falcon [14]

เมื่อนำผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของการสังเคราะห์เพอโรฟสไกต์ชนิด $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ด้วยวิธีซีเทรตและวิธีซีเทรตประยุกต์เปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น แสดงดังตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 แสดงการเปรียบเทียบโครงสร้างผลึกของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ที่ได้จากงานวิจัยต่างๆ

งานวิจัย	วิธีสังเคราะห์	สภาวะการเผาไหม้	โครงสร้างผลึก
งานวิจัยนี้	WC, MWC NC, MNC	เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C 5 ชั่วโมง	$x \geq 5$ ออร์โทโรมบิก $x < 5$ รอมโบฮีดรัล
Falcon [14]	ซีเทรต	ทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110°C 24 ชั่วโมง เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C 12 ชั่วโมง	$x > 5$ ออร์โทโรมบิก $x = 5$ ออร์โทโรมบิก+ รอมโบฮีดรัล $x < 5$ รอมโบฮีดรัล
Proskurnina [11]	NC	เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C 5-10 วัน.	$x > 5$ ออร์โทโรมบิก $x = 5$ ออร์โทโรมบิก+ รอมโบฮีดรัล $0.4 \leq x \leq 0.2$ รอมโบฮีดรัล
Charton [6]	สถานะของแข็ง	เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200-1300°C 24-40 ชั่วโมง ระหว่างการเผา นำมาบด 5-6 ครั้ง	$X = 0.8$ ลูกบาศก์ $X = 0.7$ รอมโบฮีดรัล $X = 0.6$ ออร์โทโรมบิก $X = 0.5$ ออร์โทโรมบิก + เฟสผสม
Chiba [4]	สถานะของแข็ง	เผาโลหะออกไซด์ที่อุณหภูมิ 1100°C 8 ชั่วโมงและนำมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200°C 24 ชั่วโมง	$x \geq 5$ ออร์โทโรมบิก $x = 4$ รอมโบฮีดรัล $0.4 \leq x \leq 0.2$ ออร์โทโรมบิก+ รอมโบฮีดรัล

จากตารางเปรียบเทียบ พบว่า วิธีสถานะของแข็ง ทำการเผาไหม้ที่อุณหภูมิ มากกว่า 1200°C เป็นเวลานานถึง 24 ชั่วโมง โดยงานวิจัยของ Charton [6] ให้ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ที่มีลักษณะเป็น เฟสเดี่ยว เมื่อ x มากกว่า 0.5 ส่วนงานวิจัยของ Chiba [4] เพอร์อฟสไกต์ที่มีลักษณะเป็นเฟสเดี่ยว เมื่อ x มีค่าระหว่าง 0.4-1 ถ้า x เป็น 0.2 และ 0.3 จะได้เพอร์อฟสไกต์ที่มีลักษณะเป็นเฟสผสมระหว่าง รอม โบฮีตรัล กับ ออร์โทโรมบิก ส่วน $x < 0.2$ จะได้เพอร์อฟสไกต์ที่เป็นเฟสผสมระหว่าง ออร์โทโรมบิก กับ เทตระโกนัล ในขณะที่วิธีซิเทรตใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ต่ำกว่า เนื่องจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีซิเทรตและวิธีซิเทรตประยุกต์นั้น สารตั้งต้นมีการรวมตัวกันได้ดีในระดับอะตอมเพราะสารถูกละลายให้ สามารถรวมตัวกันได้ดี แอนไอออนซิเทรต ยังทำหน้าที่เป็นตัวคิเลตให้โลหะต่างๆ อยู่รวมกัน เมื่อเกิดการเผาไหม้ สารประกอบเชิงซ้อน ของโลหะ จะเปลี่ยนเป็นเพอร์อฟสไกต์ ในขณะที่วิธีสถานะของแข็ง ต้องใช้อุณหภูมิสูงในการทำให้ไอออนของโลหะในแลตทิซของแข็งของสารตั้งต้นหนึ่ง แพร่ไปยังแลตทิซ ของอีกสารตั้งต้น และเกิดการรวมตัวกันในระดับอะตอม กลายเป็นสารประกอบที่ต้องการ โดยงานวิจัย ของ Falcon [14] และ Proskurnina [11] มีเฟสผสมระหว่าง ออร์โทโรมบิก และรอมโบฮีตรัล ที่ $x = 5$ แต่เพอร์อฟสไกต์ที่ได้จากงานวิจัยนี้ ได้เพอร์อฟสไกต์ที่มีลักษณะเป็นเฟสเดี่ยวทั้งหมด เฟสผสมจากวิธีซิเทรต ของงานวิจัยอื่น อาจเนื่องมาจากใช้เวลาในการเผาแคลไซน์มากเกินไป ตั้งแต่ 12 ชั่วโมง [14] จนถึง 5-10 วัน [11] ทำให้เกิดการสูญเสียออกซิเจนจากโครงสร้างดังกล่าวไว้ในงานวิจัยของ Lima และคณะ [8]

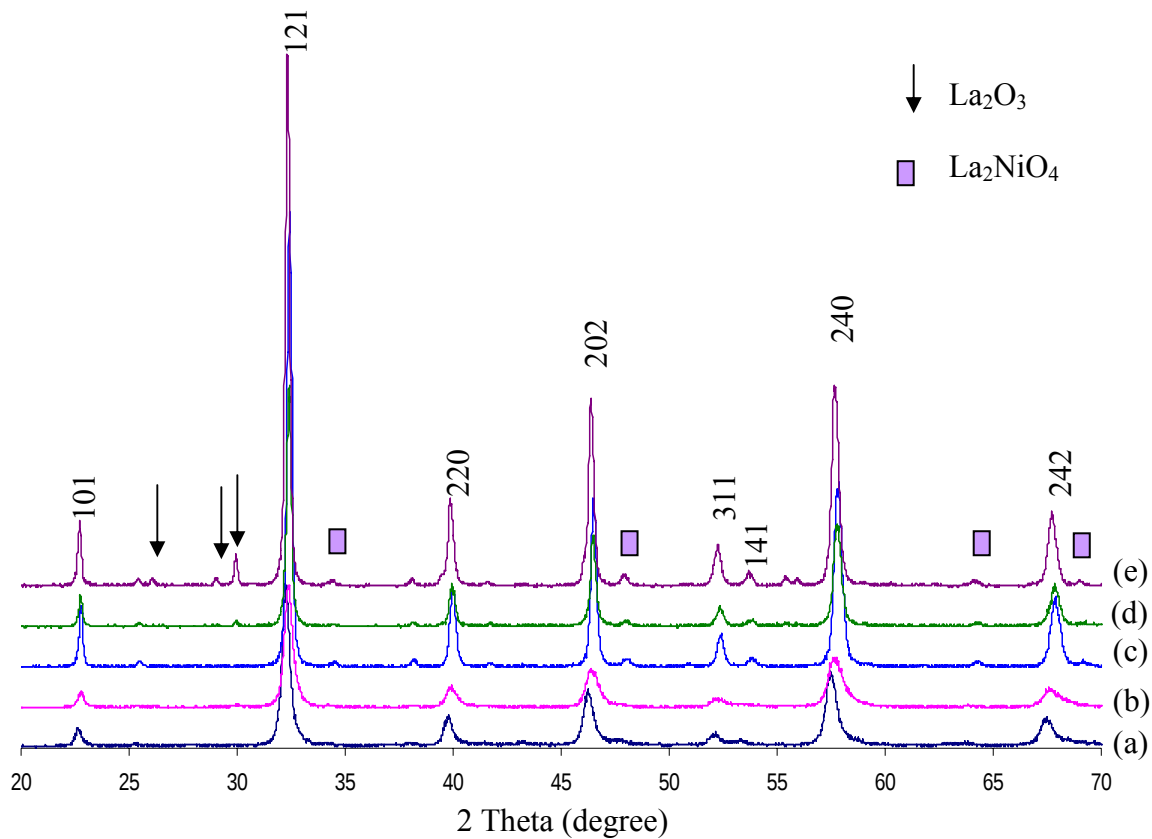
ตารางที่ 3.6 ยังแสดงให้เห็นว่า เพอร์อฟสไกต์ที่เผาที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ต่างกัน ไม่มี ผลต่อปริมาตรเซลล์หน่วย อย่างไรก็ตาม ผลของอุณหภูมิเผาแคลไซน์ต่อโครงสร้างของเพอร์อฟสไกต์ ได้ ถูกศึกษาเพิ่มเติม ในหัวข้อถัดไป

3.2.6 การศึกษาแผนภาพเฟส ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1$)

การศึกษาผลของอุณหภูมิเผาแคลไซน์ ที่มีต่อลักษณะโครงสร้างของเพอร์อฟสไกต์ เพื่อ นำมาศึกษาแผนภาพเฟส ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1$) คณะผู้วิจัยได้เลือก LNF37 and LNF64 ที่ สังเคราะห์โดยวิธี MWC เนื่องจาก LNF37 มีปริมาณ Fe มาก และเป็นตัวแทนของโครงสร้างออร์โทโรมบิก ส่วน LNF64 มีปริมาณ LNF64 มีปริมาณ Fe น้อย และเป็นตัวแทนของโครงสร้างลูกบาศก์ นอกจากนี้ Provendier และคณะ [5] ยังรายงานว่า LNF37 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในกระบวนการมีเทรสเตอร์ม รีฟอร์มมิง ส่วน Bevilacqua [9] และ Basu [15] รายงานว่า LNF64 เป็นแคโทดที่ดีสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของทั้ง LNF37 และ LNF64 พบว่า ก่อนการเผา แคลไซน์ สารประกอบไม่แสดงโครงสร้างของเพอร์อฟสไกต์ เมื่อทำการศึกษาหาอุณหภูมิเผาแคลไซน์ ที่ เหมาะสม พบว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงกว่า 600°C เพอร์อฟสไกต์ที่ได้มีโครงสร้างเดี่ยว และมีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น รูปที่ 3.11 แสดงรูปแบบ XRD ของ LNF37 เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $700-1200^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่า LNF37 มีโครงสร้างเป็นเฟสเดี่ยวของ ออร์โทโรมบิก ในช่วงอุณหภูมิ $700-900^{\circ}\text{C}$ โดยที่อุณหภูมิ 900°C ปริมาณน้อยของ La_2O_3 (JCPDS: 24-0554) และ La_2NiO_4 (JCPDS: 34-0314) เกิดขึ้น และมีปริมาณมากขึ้นตามอุณหภูมิ นั่นคือ LNF37 สลายเป็น La_2NiO_4 และ La_2O_3 . เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 900°C ความสูงและความแหลมของยอดที่เพิ่มขึ้น ตามอุณหภูมิ เป็นผลมาจากขนาดเกรนที่เพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับ Bontempi และคณะ [12] ซึ่ง สังเคราะห์ด้วยวิธี MWC เช่นเดียวกัน รายงานว่าโครงสร้างของ LNF37 เป็นคิวบิกที่อุณหภูมิ 600-

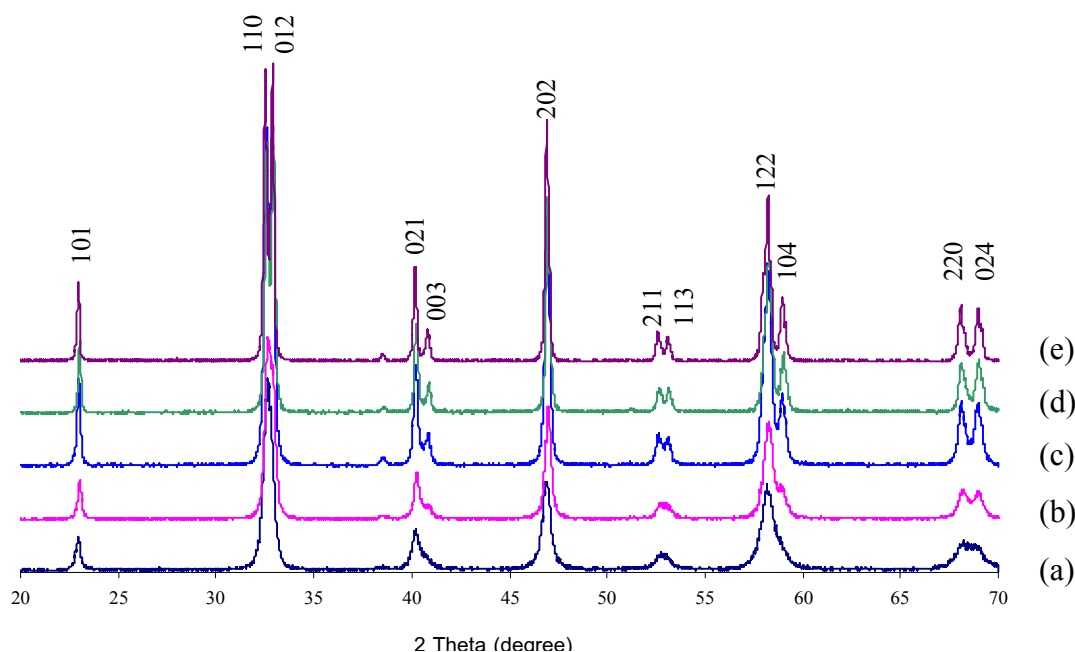
800°C และเปลี่ยนเป็นโครงสร้างออร์โทโรมบิก ที่อุณหภูมิ 900-1000°C ความแตกต่างอาจเนื่องมาจากขั้นตอนการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน โดย Bontempi ะเหยสารละลายผสมที่อุณหภูมิ 90°C และทำสารละลายให้แห้ง โดยใช้เวลา 5 วัน ในการเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 70 ถึง 180°C และเผาที่ อุณหภูมิ 400°C ก่อนนำไปเผาแคลไซน์ ในขณะที่ขั้นตอนระเหยของงานวิจัยนี้ ทำง่ายกว่าโดยการให้ความร้อนสารละลายผสมโดยตรง ที่อุณหภูมิ 300-400°C จากนั้นจะเกิดการติดไฟเอง ให้เวลาทั้งหมดน้อยกว่า 2 ชั่วโมง การเผาไหม้โดยตรงนี้ ทำให้อุณหภูมิจุดติดไฟเองสูง ซึ่งอาจทำให้ LNF37 ถูกเผาจนมีโครงสร้างที่เสถียร จึงทำให้มีโครงสร้างเป็นออร์โทโรมบิก ตั้งแต่อุณหภูมิ 700°C สอดคล้องกับค่าปัจจัยการทน (Tolerance factor) ของ LNF37 ที่มีค่าเป็น 0.97 ซึ่งชอบที่จะมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โทโรมบิก มากกว่าโครงสร้างลูกบาศก์ [14]



รูปที่ 3.11 แสดงรูปแบบ XRD ของ LNF37 ที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ 700-1200°C (a) 700°C (b) 800°C (c) 900°C (d) 1000°C และ (e) 1200°C

รูปแบบ XRD ของ LNF64 เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700-1200°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ดังในรูปที่ 3.12 พบว่าที่อุณหภูมิ 700-800°C LNF64 มีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์ และเปลี่ยนโครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรัล ที่อุณหภูมิ 900-1200°C เมื่อเปรียบเทียบกับ งานวิจัยของ Bevilacqua [9] ซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีตกตะกอนร่วมด้วยเทระเมทิลแอมโมเนียม รายงานว่าโครงสร้างของ LNF64

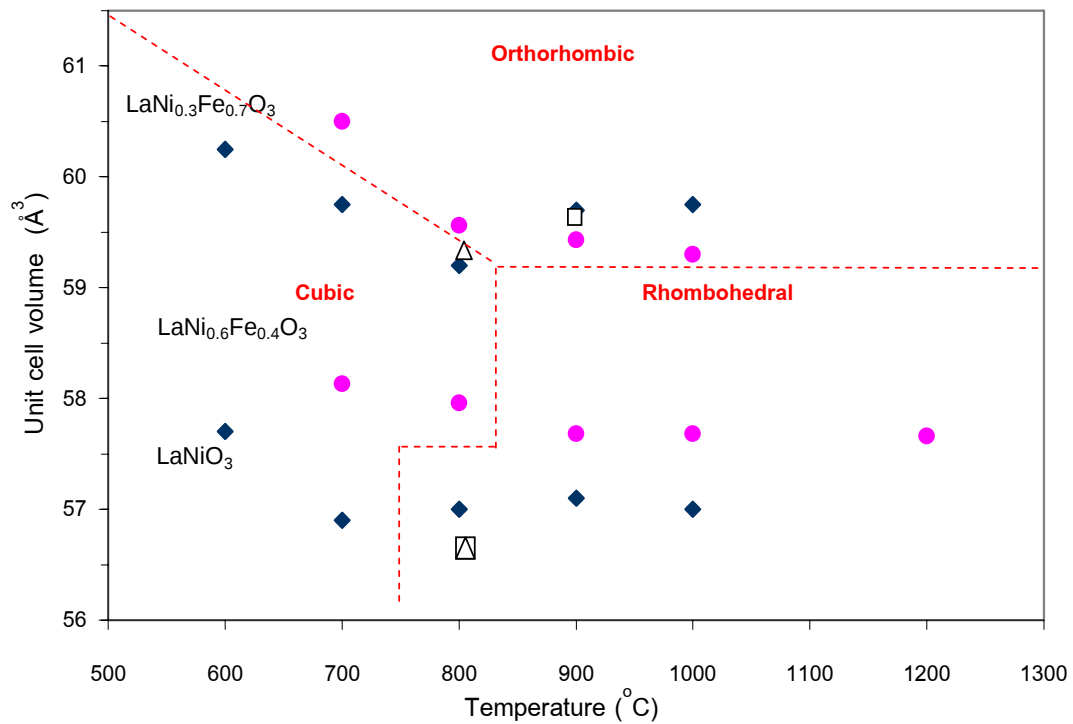
เปลี่ยนเป็นรอมโบอีดรัล ที่อุณหภูมิ 1000°C จะเห็นว่างานวิจัยนี้ใช้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเป็นโครงสร้างที่เสถียรน้อยกว่า ดังเหตุผลเช่นเดียวกับที่กล่าวไว้ข้างต้น โดยงานวิจัยนี้ให้ LNF64 ที่มีโครงสร้างเป็นเฟสเดียวในทุกอุณหภูมิ ในขณะที่ LNF37 มีเฟสผสมเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น



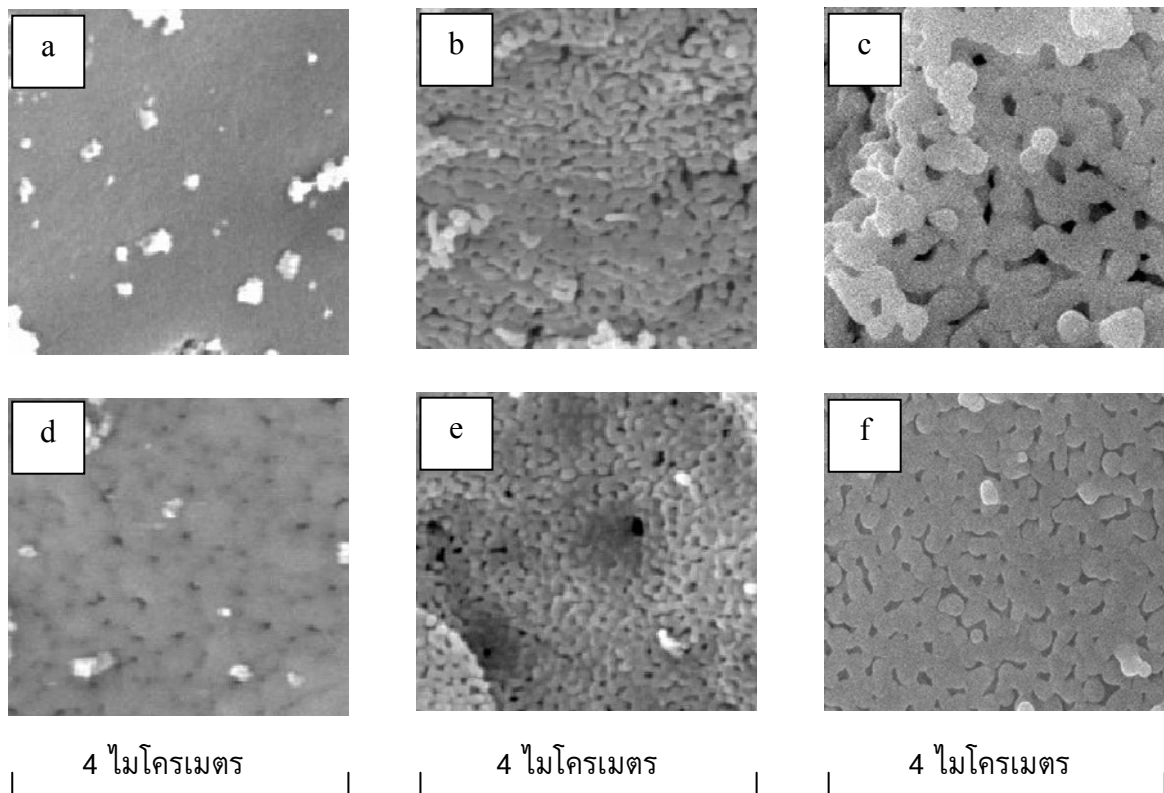
รูปที่ 3.12 แสดงรูปแบบ XRD ของ LNF64 ที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ 700-1200°C (a) 700°C (b) 800°C (c) 900°C (d) 1000°C และ (e) 1200°C

การศึกษาผลของอุณหภูมิเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 600-1200°C ที่มีต่อลักษณะโครงสร้างของเพอร์อฟสไกต์ LNF37 และ LNF64 จากรูปที่ 3.11 และ 3.12 เปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น นำมาสรุปเป็นแผนภาพเฟส (Phase diagram) ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1$) ได้ดังรูปที่ 3.13 และฐานันท์วิทยาของผงเพอร์อฟสไกต์ที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิเผาแคลไซน์ แสดงดังรูปที่ 3.14

ฐานันท์วิทยาของผงเพอร์อฟสไกต์ LNF37 และ LNF64 ที่ได้จากเทคนิค SEM ดังรูปที่ 3.14 แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิเผาแคลไซน์มีผลต่อฐานันท์วิทยา โดยผงเพอร์อฟสไกต์มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจากประมาณ 0.2 เป็น 0.4 ไมโครเมตร เมื่ออุณหภูมิเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นจาก 900°C เป็น 1000°C เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง LNF37 กับ LNF64 พบว่า LNF37 ที่มีปริมาณเหล็กมากกว่า มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า



รูปที่ 3.13 แสดงแผนภาพเฟส ของงานวิจัยนี้ (●) เปรียบเทียบกับ Bontempi [12] (◆) Falcon [14] (□) และ Provendier [5] (△)



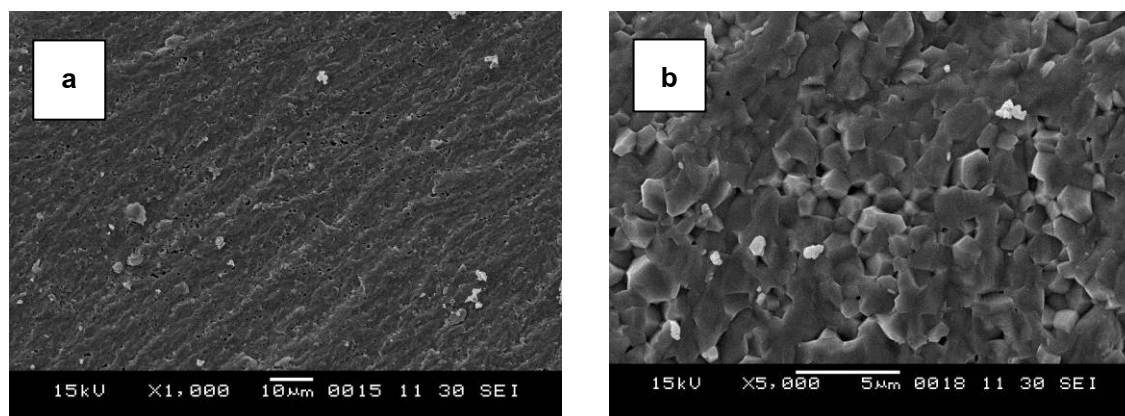
รูปที่ 3.14 แสดงสัณฐานวิทยา ของ LNF37 (a, b, c) และ LNF64 (d, e, f) ที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์แตกต่างกัน

3.3 เตรียมเมมเบรนเพอร์ฟอสเฟต

จากที่กล่าวมาข้างต้นว่า LNF64 เป็นตัวเลือกที่ดีสำหรับใช้เป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้น LNF64 ถูกเลือกนำมาเตรียมเมมเบรน สำหรับการวิเคราะห์การเข้ากันได้ทางกายภาพกับ 8YSZ ซึ่งจะกล่าวต่อไปในหัวข้อ 3.4.3

เมมเบรนเพอร์ฟอสเฟต LNF64 ที่ได้จากการอัด นำไปเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 900-1300°C เมื่อทำการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1300°C พบว่า เมมเบรนหลอมติดกับแผ่นวางอะลูมินา จึงทดสอบเมมเบรนเฉพาะที่อุณหภูมิน้อยกว่า 1300°C จากการตรวจสอบเมมเบรนด้วยเทคนิค XRD พบว่ามีโครงสร้างเป็นเฟสเดี่ยวของรอมโบฮีดรัล ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 900-1200°C เช่นเดียวกับผง LNF64 และเมมเบรนมีความหนาแน่นสูงสุดเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 1200°C โดยมีความหนาแน่นเชิงทฤษฎี เป็น 4.06 กรัมต่ออัตรอม³

การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของเมมเบรน LNF64 ที่เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1200°C ด้วยเทคนิค SEM แสดงดังรูปที่ 3.15 พบว่าอนุภาคได้หลอมรวมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยมีเพียงบางส่วนเป็นรูขนาดเล็ก



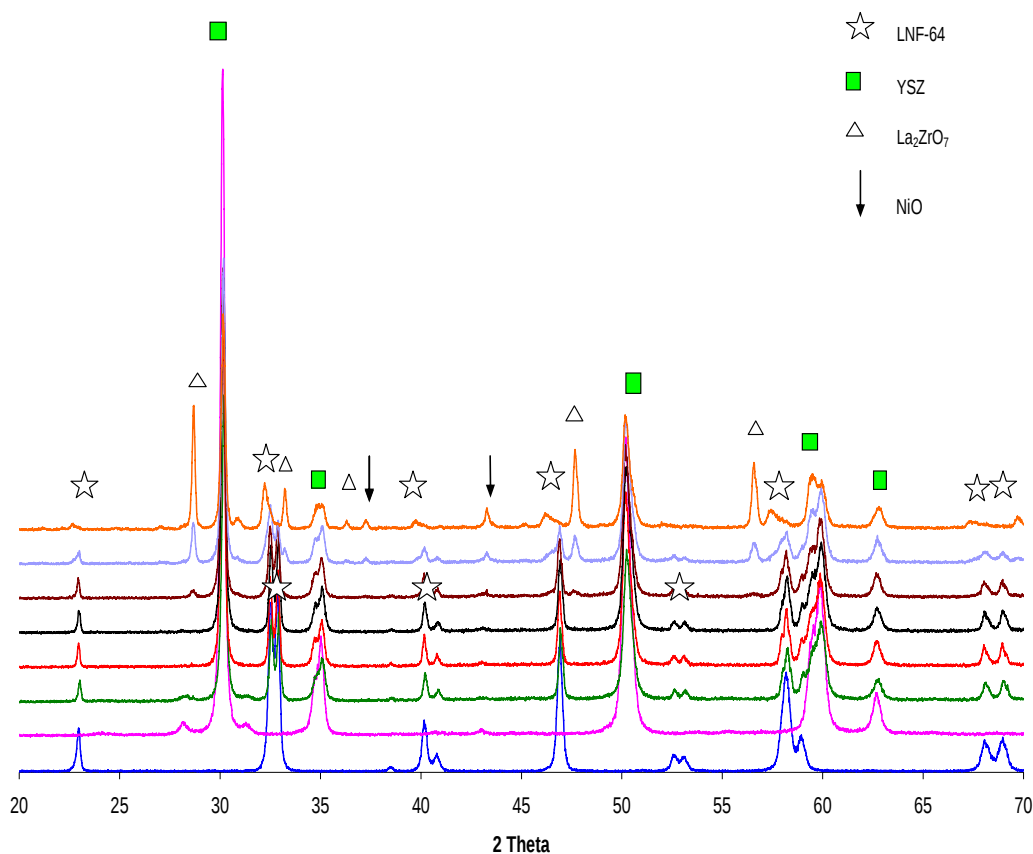
รูปที่ 3.15 แสดงสัณฐานวิทยา ของเมมเบรน LNF64 จากเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย (a) 1000 เท่า และ (b) 5000 เท่า

3.4 ศึกษาการเข้ากันได้ระหว่างเพอร์อฟสไกต์กับของแข็งอิเล็กโทรไลต์ 8YSZ

ผงเพอร์อฟสไกต์ LNF64 ถูกเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 °C ก่อนนำมาศึกษาการเข้ากันได้กับ 8YSZ ด้วยเทคนิค XRD SEM-EDX และ การขยายตัวด้วยความร้อน ดังนี้

3.4.1 ศึกษาการเข้ากันได้ทางเคมีด้วยเทคนิค XRD

การเข้ากันได้ทางเคมีของ LNF64 ที่สังเคราะห์ทั้ง 4 วิธี คือ WC, MWC, NC และ MNC ทำโดยผสมผงของ LNF64 จากแต่ละวิธี กับอิเล็กโทรไลต์ 8YSZ .ในอัตราส่วนร้อยละ 50:50 โดยน้ำหนัก ก่อนนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800-1200 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD พบว่าทุกวิธีสังเคราะห์ให้ รูปแบบ XRD เหมือนกัน จึงแสดงเฉพาะผลที่ได้จากวิธี MWC ดังแสดงในรูปที่ 3.16 และ 3.17 และสรุปผลการศึกษาการเข้ากันได้ทางเคมี จากวิธีสังเคราะห์ทั้ง 4 วิธี ดังตารางที่ 3.8



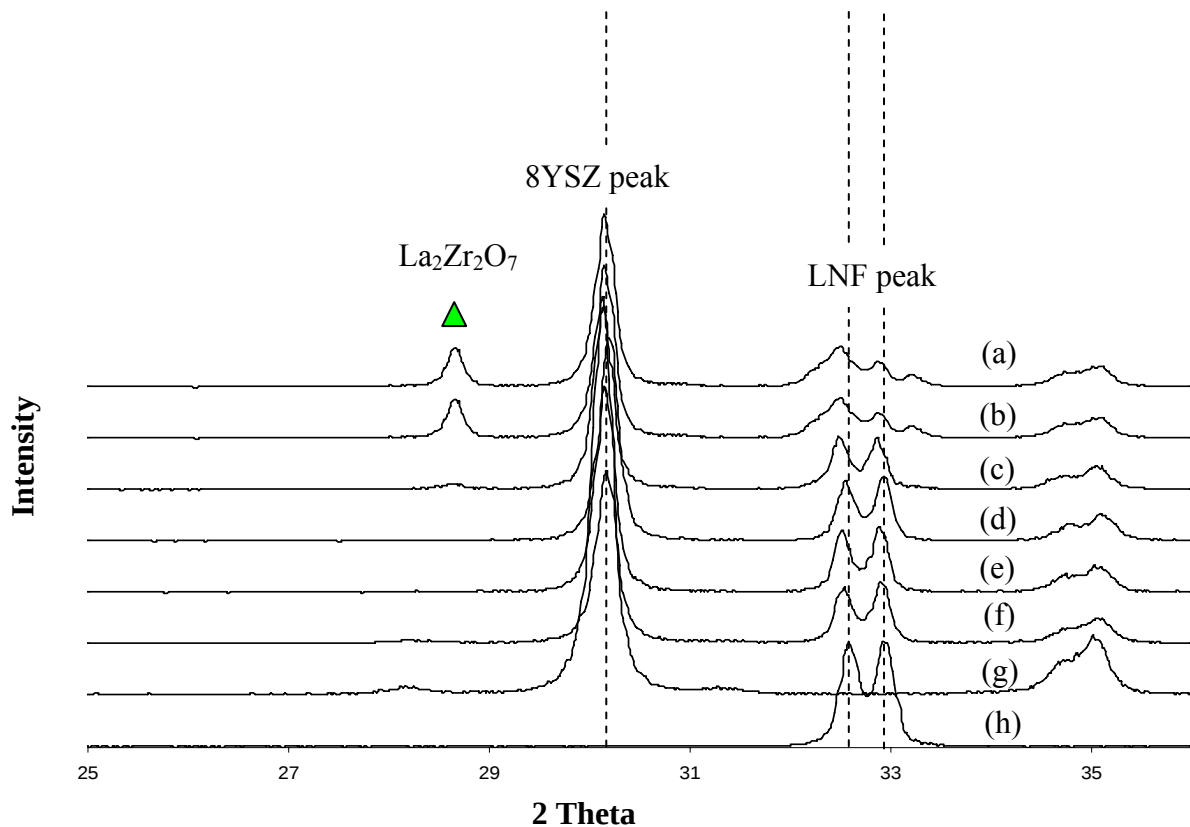
รูปที่ 3.16 แสดงรูปแบบ XRD ของ (a) LNF64 (b) 8YSZ (c) ผงผสมระหว่าง LNF64 กับ 8YSZ ที่อุณหภูมิห้อง (d) 800 °C (e) 900 °C (f) 1000 °C (g) 1100 °C และ (h) 1200 °C

ตารางที่ 3.8 แสดงผลการศึกษาการเข้ากันได้ทางเคมีระหว่าง LNF64 และ 8YSZ

อุณหภูมิให้เป็นเต้า (°C)	วิธีสังเคราะห์			
	WC	MWC	NC	MNC
อุณหภูมิห้อง	ไม่เกิดเฟสอื่น	ไม่เกิดเฟสอื่น	ไม่เกิดเฟสอื่น	ไม่เกิดเฟสอื่น
800	ไม่เกิดเฟสอื่น	ไม่เกิดเฟสอื่น	ไม่เกิดเฟสอื่น	ไม่เกิดเฟสอื่น
900	ไม่เกิดเฟสอื่น	ไม่เกิดเฟสอื่น	ไม่เกิดเฟสอื่น	ไม่เกิดเฟสอื่น
1000	เกิดเฟสของ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ เล็กน้อย	เกิดเฟสของ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ เล็กน้อย	เกิดเฟสของ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ เล็กน้อย	เกิดเฟสของ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ เล็กน้อย
1100	เกิดเฟสของ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ และ NiO	เกิดเฟสของ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ และ NiO	เกิดเฟสของ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ และ NiO	เกิดเฟสของ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ และ NiO
1200	เกิดเฟสของ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ และ NiO	เกิดเฟสของ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ และ NiO	เกิดเฟสของ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ และ NiO	เกิดเฟสของ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ และ NiO

พบว่าที่อุณหภูมิ 800-900°C ไม่เกิดการทำปฏิกิริยาระหว่าง LNF64 ที่สังเคราะห์จากทั้ง 4 วิธี กับ 8YSZ เนื่องจากไม่พบเฟสอื่น นอกเหนือจากเฟสของ LNF64 กับ 8YSZ เมื่ออุณหภูมิเผาแคลไซน์ เป็น 1000°C พบเฟสผสมของ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (JCDPS: 17-0450) เล็กน้อย และเมื่ออุณหภูมิเผาแคลไซน์ มากกว่า 1100-1200°C พบเฟสผสมของ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ และ NiO (JCPDS: 47-1049) เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับยอดโครงสร้างของเพอโรฟสไกต์ที่ลดลง ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการแพร่ของเซอร์โคเนียมเข้าไปในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ดังนั้นสรุปได้ว่า LNF64 สามารถเข้ากันได้ทางเคมีกับ 8YSZ จนถึงอุณหภูมิ 900°C ซึ่งเข้ากันได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับ Chiba [4] และคณะ ซึ่งรายงานว่า LNF64 กับ 8YSZ เข้ากันได้ทางเคมี จนถึงอุณหภูมิ 1000°C อาจเนื่องมาจาก Chiba และคณะทำการเผาเป็นเวลาเพียง 2 ชั่วโมง ขณะที่งานวิจัยเผาเป็นเวลาถึง 5 ชั่วโมง จึงทำให้ Chiba และคณะ ไม่พบเฟสผสมของ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

การศึกษาเพิ่มเติมเพื่อยืนยันการเข้ากันได้ทางเคมี โดยพิจารณาจาก XRD ในช่วง 2θ เป็น 25-36 องศา ดังรูปที่ 3.17 พบยอด $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ที่ 28.5 องศา ปรากฏที่อุณหภูมิ 1000°C นอกจากนี้ ยอด LNF เลื่อนไปทาง 2θ น้อยลง แสดงว่าปริมาตรเซลล์ของเพอโรฟสไกต์ขยายตัว อันเนื่องจากไอออน ที่มีขนาดใหญ่ของเซอร์โคเนียม แทรกตัวเข้าไปในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์

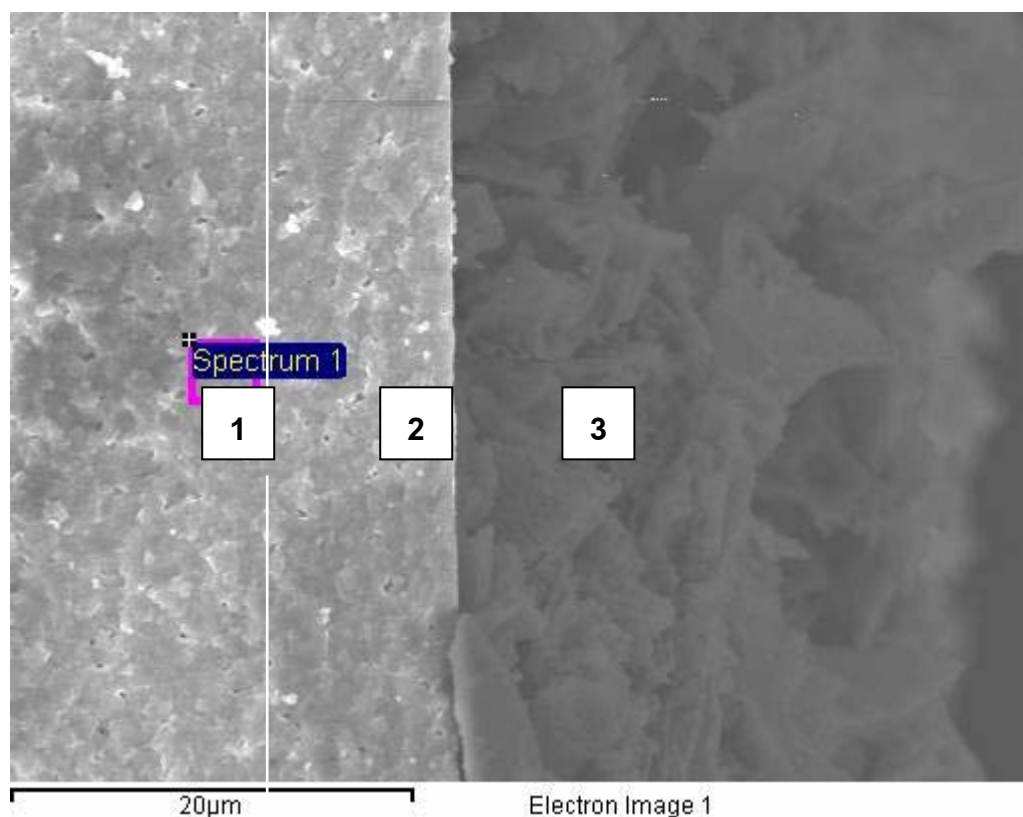


รูปที่ 3.17 แสดงรูปแบบ XRD ที่ตำแหน่ง 2θ ในช่วง 25-36 องศา ของ (a) LNF64 (b) 8YSZ (c) ผงผสมระหว่าง LNF64 กับ 8YSZ ที่อุณหภูมิห้อง (d) 800°C (e) 900°C (f) 1000°C (g) 1100°C และ (h) 1200°C

3.4.2 ทดสอบการเข้ากันได้ทางเคมีด้วยเทคนิค SEM

หลังจากที่ศึกษาการเข้ากันได้ทางเคมีด้วยเทคนิค XRD พบว่า LNF64 ที่สังเคราะห์ได้จากทุกวิธี ไม่เกิดการทำปฏิกิริยากับ 8YSZ ที่อุณหภูมิ 800-900°C จึงนำมาศึกษาเพิ่มเติมเพื่อจำลองการใช้เป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิง โดยนำ 8YSZ มาอัดเป็นเมมเบรน แล้วนำ LNF64 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี MNC มาเคลือบบนเมมเบรน 8YSZ โดยใช้วิธีสกรีนนำไปเผาที่อุณหภูมิ 900 และ 1000°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และยืนยันผลการเข้ากันได้ทางเคมีที่รอยต่อพื้นผิว ด้วยเทคนิค SEM-EDX โมด ID point จากตำแหน่ง ที่เลือก 3 จุด ดังรูปที่ 3.18 โดยจุดที่ 1 เป็นตำแหน่งในเมมเบรนของ 8YSZ จุดที่ 2 เป็นตำแหน่งในเมมเบรน 8YSZ ใกล้รอยต่อระหว่าง 2 พื้นผิว และจุดที่ 3 เป็นตำแหน่งในชั้น LNF64 ผลการทดลองดังตารางที่ 3.9 และ รูปที่ 3.19 แสดงว่า ที่อุณหภูมิ 900°C จุดที่ 1 และ 2 พบร้อยละของธาตุ Zr เป็น 100 แสดงว่า LNF64 ไม่แทรกเข้าไปใน 8YSZ ส่วนจุดที่ 3 ไม่พบร้อยละของ Zr ซึ่งแสดงว่าไม่เกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่าง LNF64 กับ 8YSZ ส่วนที่อุณหภูมิ 1000°C พบว่าจุดที่ 1 และ 2 มีร้อยละของธาตุ Zr น้อยกว่า 100 ส่วนจุดที่ 3 พบร้อยละของธาตุ Zr เป็น 4.37 แสดงว่าทั้ง LNF64 และ 8YSZ มีการแทรกเข้าไปในแต่ละด้านของผิวรอยต่อ โดย Zr แทรกเข้าไปในด้าน LNF64 มากกว่า LNF64 แทรกเข้า

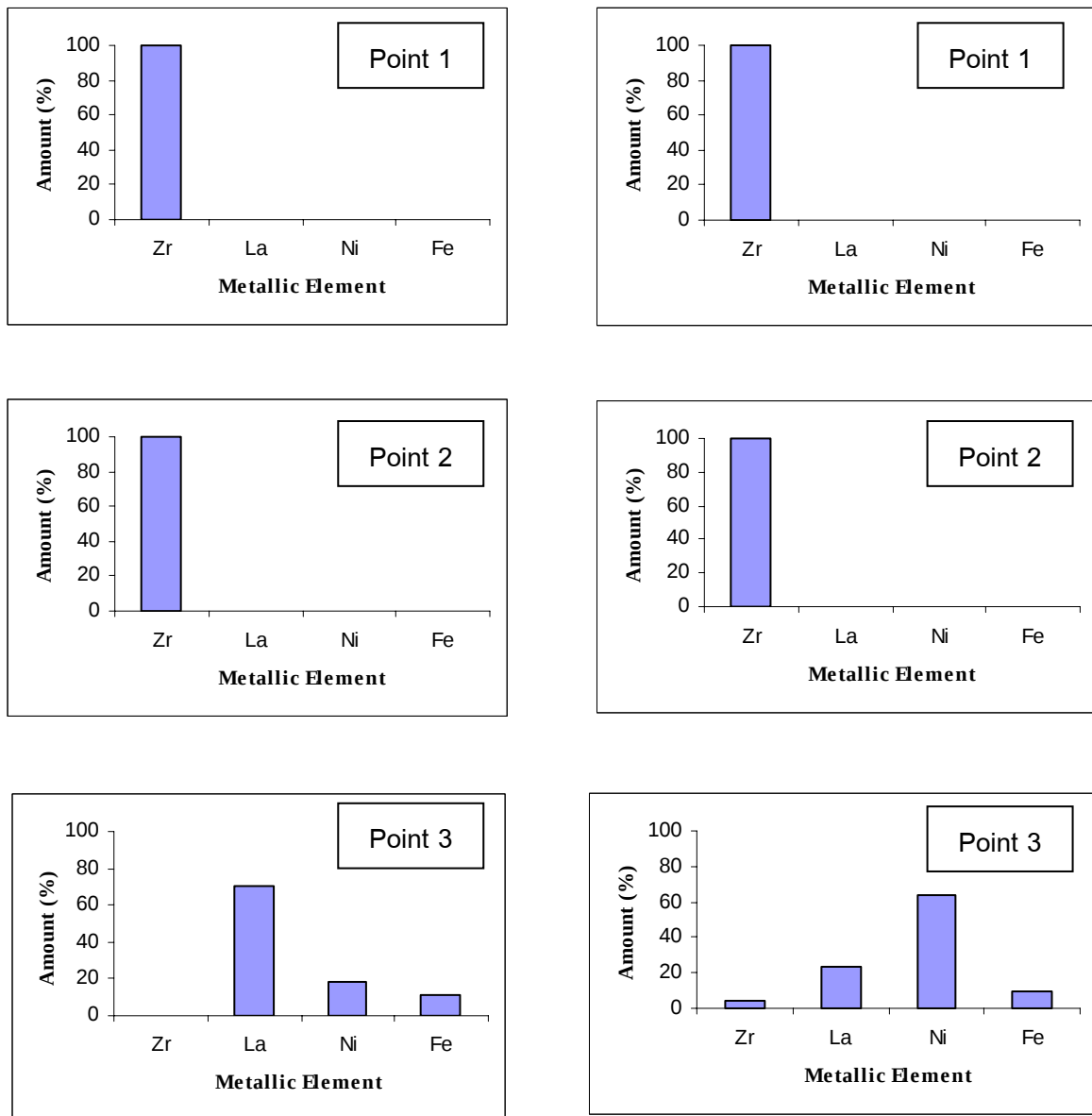
ไปในด้าน 8YSZ จึงสรุปได้ว่าการทำปฏิกิริยากัน นั้นคือ ไม่สามารถเข้ากันได้ทางเคมีที่อุณหภูมิ 1000°C สอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค XRD



รูปที่ 3.18 แสดง SEM-Maps ของภาคตัดขวางระหว่าง LNF64 และ 8YSZ ด้วยโหมด ID-point ที่ โดย (a) เลือกจุดตำแหน่งที่ 1, (b)เลือกจุดตำแหน่งที่ 2, และ (c) เลือกจุดตำแหน่งที่ 3.

ตารางที่ 3.9 แสดงร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุ ระหว่างพื้นที่หน้าตัด LNF64 และ8YSZ จากเทคนิค SEM-EDX โหมด ID-point ที่อุณหภูมิ 900 และ 1000°C

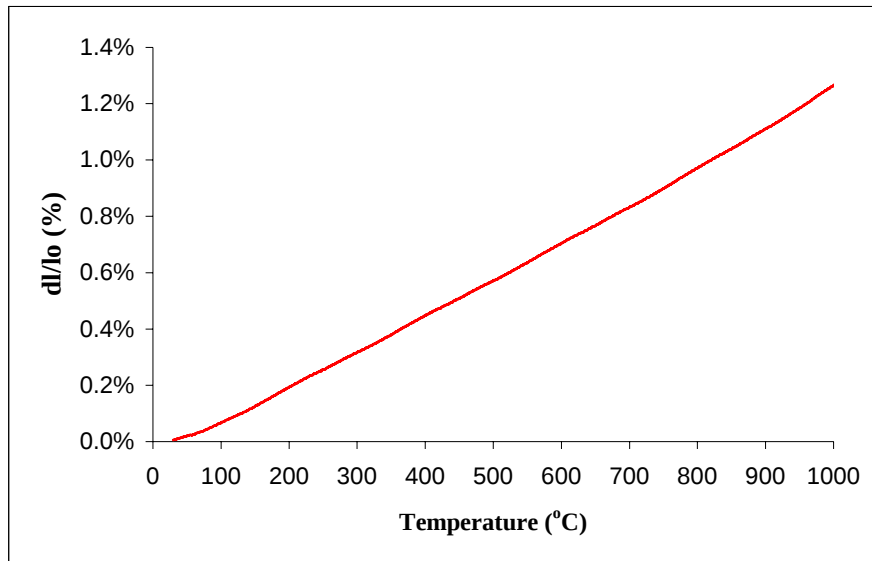
ธาตุ	การเข้ากันได้ทางเคมีที่อุณหภูมิ 900°C			การเข้ากันได้ทางเคมีที่อุณหภูมิ 1000°C		
	ปริมาณ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			ปริมาณ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		
	จุดที่ 1	จุดที่ 2	จุดที่ 3	จุดที่ 1	จุดที่ 2	จุดที่ 3
Zr	100	100	0	99.64	99.75	4.37
La	0	0	70.51	0.10	0.12	22.90
Ni	0	0	18.36	0.06	0.10	63.50
Fe	0	0	11.13	0.20	0.03	9.23



รูปที่ 3.19 แสดงร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุ ระหว่างพื้นที่หน้าตัด LNF64 และ 8YSZ จากเทคนิค SEM-EDX โมด ID-point ที่อุณหภูมิ (a) 900°C และ (b) 1000°C

3.4.3 ศึกษาการเข้ากันได้ทางกายภาพด้วยเทคนิคการขยายตัวด้วยความร้อน

การเข้ากันได้ทางกายภาพระหว่าง LNF64 และ 8YSZ ถูกศึกษาในรูปของสัมประสิทธิ์การขยายตัวด้วยความร้อน เพื่อจำลองการใช้เป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิง ดังแสดงในรูปที่ 3.20 ซึ่งแสดงพฤติกรรมของการขยายตัวด้วยความร้อน ของ LNF64 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี MNC โดยสัมประสิทธิ์การขยายตัว แสดงด้วยความชันของแต่ละอุณหภูมิ และเนื่องจากกราฟที่ได้เป็นเส้นตรง แสดงว่า LNF64 มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวด้วยความร้อนคงที่ เป็น 13.2×10^{-6} เคลวิน⁻¹ ตั้งแต่อุณหภูมิห้อง จนถึงอุณหภูมิ 1000°C



รูปที่ 3.20 แสดงการขยายตัวด้วยความร้อนของ LNF64

ตารางที่ 3.10 แสดงการเปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การขยายตัวด้วยความร้อน ของ เพอร์อฟสไกต์ กับ 8YSZ ที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยต่างๆ ที่อุณหภูมิ 800°C เมื่อพิจารณา LNF64 ที่ ได้จากงานวิจัยนี้ พบว่ามีสัมประสิทธิ์จากการขยายตัวด้วยความร้อนมากกว่างานวิจัยของ Basu [15] และ Chiba [4] อาจเนื่องมาจาก LNF64 ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธี MNC มีอนุภาคเล็กมาก เมื่ออัดเป็นแท่ง แต่ละอนุภาคจึงบรรจุชิดกันมาก (Closed pack) ดังนั้นเมื่อถูกให้ความร้อนระหว่างการทดสอบ สัมประสิทธิ์การขยายตัว จึงขยายตัวได้มาก อย่างไรก็ตาม ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวด้วยความร้อนของ LNF64 ที่ได้จากงานวิจัยนี้ มีค่าใกล้เคียงกับ เพอร์อฟสไกต์ชนิด ชนิด $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ซึ่งใช้เป็น แคโทดโดยทั่วไป และยังคงมีค่าใกล้เคียงกับ 8YSZ จึงแสดงว่า LNF64 ของงานวิจัยนี้สามารถเข้ากันได้ ทางกายภาพกับ 8YSZ

ตารางที่ 3.10 แสดงสัมประสิทธิ์การขยายตัวด้วยความร้อน ของ LNF64 กับ 8YSZ ที่อุณหภูมิ 800°C

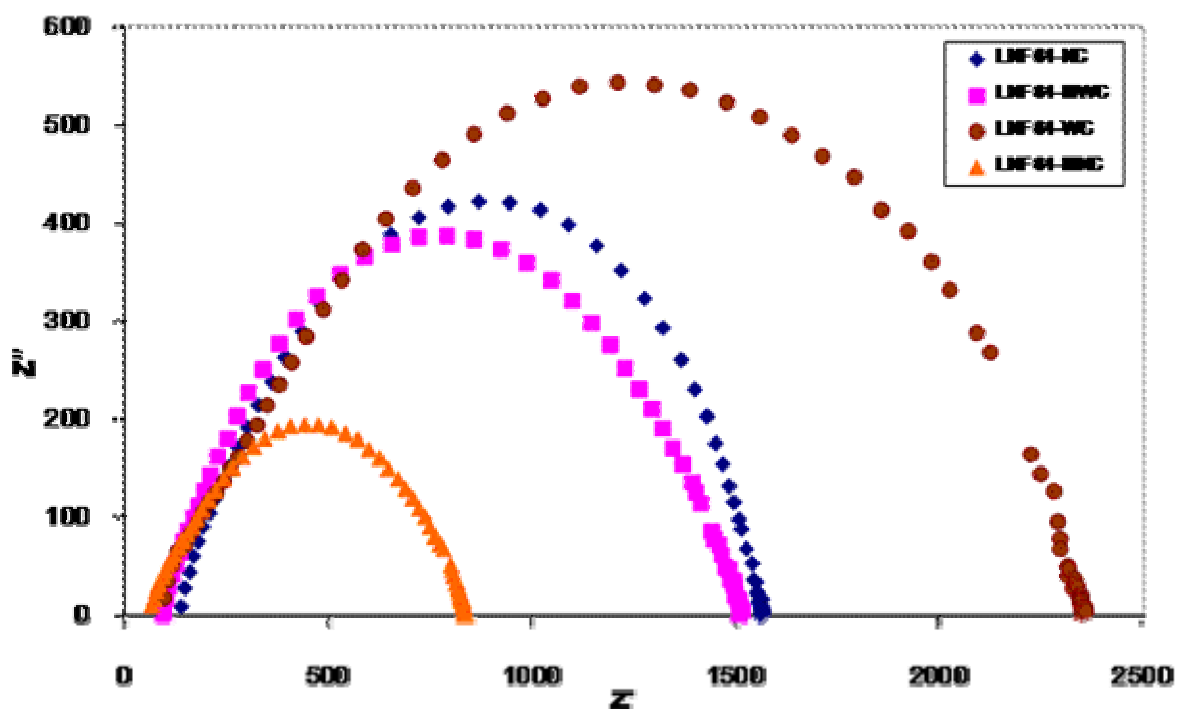
ชนิดของเพอร์อฟสไกต์	วิธีสังเคราะห์	TEC ($\times 10^{-6}$ เคลวิน ⁻¹)
LNF64 (งานวิจัยนี้)	MNC	13.2
^a LNF64	วิธีซีเทรตและยูเรีย	11.8
^b LNF64	วิธีสถานะของแข็ง	11.4
^c $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$	วิธีสถานะของแข็ง	13.9
^c $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	วิธีสถานะของแข็ง	13.2
^d 8YSZ	-	10.5

^a Basu และคณะ [15], ^b Chiba และคณะ [4], ^c Daroukh และคณะ [16], และ ^d Dinga และคณะ [17]

3.5 การทดสอบสมบัติการนำไฟฟ้าของเมมเบรน

LNF64 ที่เตรียมได้จากการสังเคราะห์ ทั้ง 4 วิธี และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C ได้ถูกนำมาทดสอบสมบัติการนำไฟฟ้า ด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี ที่อุณหภูมิ ตั้งแต่ 300°C ถึง 1100°C และผลการทดสอบแสดงด้วย Nyquist plot และ Arrhenius Plot ดังรูปที่ 3.21 และ 3.22 ตามลำดับ

จากรูปที่ 3.21 และ 3.22 แสดงว่า เมมเบรน LNF64 ที่เตรียมได้จากวิธี MNC มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด รองลงมาคือ วิธี MWC NC และ WC ตามลำดับ ซึ่งสัมพันธ์กับขนาดอนุภาคจากเล็กที่สุด ไปมากที่สุด และเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น ดังตารางที่ 3.11



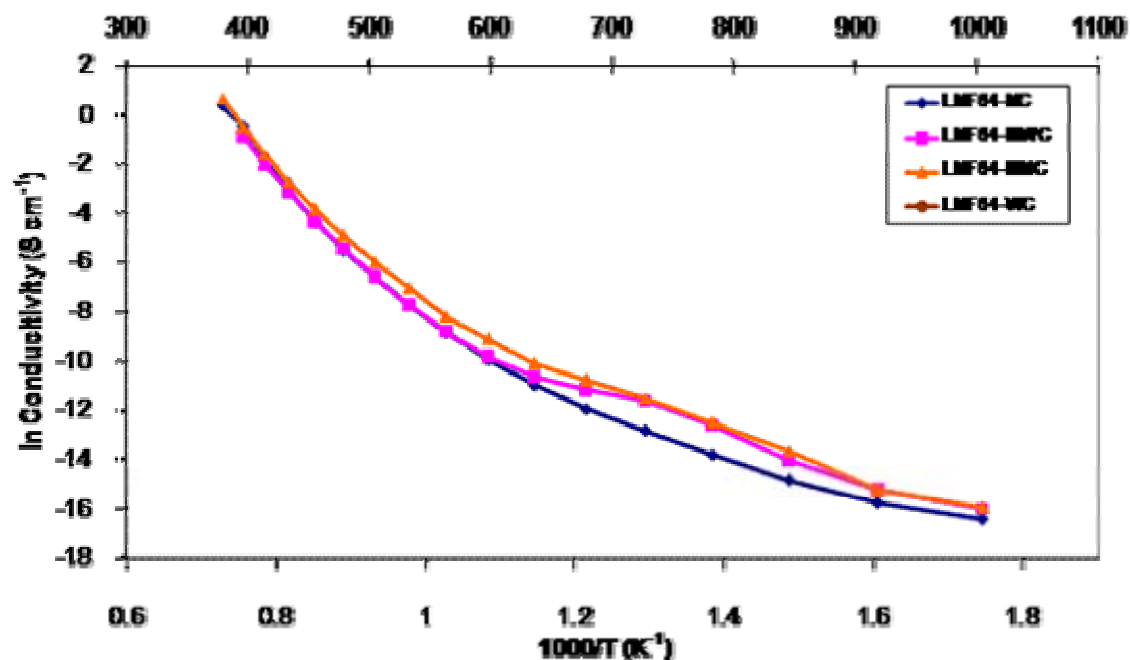
รูปที่ 3.21 แสดง Nyquist plot ของเมมเบรน LNF64 ที่เตรียมได้จากวิธีทั้ง 4 ที่อุณหภูมิ 800°C

ตารางที่ 3.11 เปรียบเทียบสมบัติการนำไฟฟ้าของ LNF64 บนอิเล็กโทรไลต์ 8YSZ

วิธีสังเคราะห์	ความหนา 8YSZ (มม.)	เส้นผ่าน ศก 8YSZ (มม.)	พื้นที่ อิเล็กโทรด (ตร.ซม.)	ความหนา อิเล็กโทรด (ไมโครเมตร)	ความถี่	อุณหภูมิ (°C)	ความ ต้านทาน
MNC (งานวิจัยนี้)	~0.4	~10	0.67	~95	50 mHz- 10MHz	800	~ 200 Ω .cm
Coprecipitation	~0.35	~13	0.23	-	100 mHz- 100 kHz	800	~ 10 Ω
Solid state ^b	~1	19	0.5	~30	100 mHz- 100 kHz	900	~ 5 Ω .cm ²

^aBevilacqua และคณะ [9] และ ^bZhen และคณะ [18]

จาก Arrhenius Plot พบว่ากราฟแต่ละเส้น มีค่าการนำไฟฟ้าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง LNF64 กับ 8YSZ ที่อุณหภูมิ หรือเวลาเพิ่มขึ้น เกิดเป็นเฟสผสมชนิด $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ซึ่งทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง [19-20] และกราฟแต่ละเส้น ให้ความชันใกล้เคียงกัน แสดงว่าทุกวิธีสังเคราะห์ ให้กลไกการนำไฟฟ้าเหมือนกัน



รูปที่ 3.22 แสดง Arrhenius plot ของเมมเบรน LNF64 ที่เตรียมได้จากวิธีทั้ง 4 ที่อุณหภูมิ 300-1100°C

4. เอกสารอ้างอิง

1. www.wikipedia.org/wiki/เซลล์เชื้อเพลิง
2. Haile, S M. Fuel cell materials and components. *Acta Materialia* 51 (2003): 5981-6000.
3. Minh, N.Q. Ceramic Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc* 76 (1993): 563-588.
4. Chiba, R.; Yoshimura, F. An investigation of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ as a cathode material for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 124 (1999): 281-288.
5. Provendier, H.; Petit, C. Stabilization of active nickel catalysts in partial oxidation of methane to synthesis gas by iron addition. *Applied Catalysis A* 180 (1999): 163-173.
6. Kharton, V.V.; Viskup, A.P.; Naumovich, E.N.; Tikhonovich, V.N. *Material Research Bulletin* 34 (1999): 1311-1317.
7. Provendier, H.; Petit, C. Characterization of the solid solution $\text{La}(\text{Ni},\text{Fe})\text{O}_3$ prepared via a sol-gel related method using propionic acid. *Journal of Materials Science* 34 (1999): 4121-4127.
8. Lima, S.; Assaf, J. Synthesis and Characterization of LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ and $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskite oxides for catalysis application. *Materials Research* 5(3) (2002): 329-335.
9. Bevilacqua, M.; Montini, T.; Tavagnacco, C.; Vicario, G.; Fornasiero, P.; Graziani, M. Influence of synthesis route on morphology and electrical properties of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$. *Solid State Ionics* 177 (2006): 2957-2965.
10. Swierczek, K.; Marzec, D.; Palubiak, D.; Zajac, W.; Molenda, J. LFN and LSCFN perovskites-structure and transport properties. *Solid State Ionics* 177 (2006): 1811-1817.
11. Proskurnina, N.V.; Voronin, V.I.; Cherepanov, V.A.; Kiselev, E.A. Phase equilibria and crystal structure of the solid solution $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$. *Solid State Chemistry* 35 (2007): 233-239.
12. Bontempi, E.; Garzella, C.; Valetti, S.; Depero, L.E. Structural study of $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ prepared from precursor salts. *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003): 2135-2142.
13. Tantayanon, S.; Yeyongchaiwat, J.; Lou, J.; Ma, Y.H. Synthesis and characterization of Sr and Fe substituted LaGaO_3 perovskites and membranes. *Separation and Purification Technology* 32 (2003): 319-326.
14. Falcon, H.; Goeta, A.E.; Punte, G.; Carbonio, R.E. Crystal structure refinement and Stability of $\text{LaFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions. *Journal of solid state chemistry* 133 (1997): 379-385.

15. Basu, R.N.; Tietz, F.; Wessel, E.; Buchkremer, H.P.; Stover, D. Microstructure and electrical conductivity of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ prepared by combustion synthesis routes. *Materials Research Bulletin* 391 (2004): 335–1345.
16. Daroukh, M.A.; Vashook, V.V.; Ullmann, H.; Tietz, F.; Raj, I.A. Oxides of the AMO_3 and A_2MO_4 -type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion. *Solid State Ionics* 158 (2003): 141-150.
17. Dinga, X.; Liua, Y.; Gaoa, L.; Guo, L. Effects of cation substitution on thermal expansion and electrical properties of lanthanum chromites. *J. of Alloys and Compounds* 425 (2006) 318-322.
18. Zhen, Y.D.; Tok, A.I.Y.; Jiang, S.P.; Boey, F.Y.C. $\text{La}(\text{Ni,Fe})\text{O}_3$ as a cathode material with high tolerance to chromium poisoning for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 170 (2007): 61–66.
19. Knudsen, J.; Friehling, P.B.; Bonanos, N. Effect of A-site stoichiometry on phase stability and electrical conductivity of the perovskite $\text{La}_s(\text{Ni}_{0.59}\text{Fe}_{0.41})\text{O}_{3-\delta}$ and its compatibility with $(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.91}\text{MnO}_{3-\delta}$ and $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2.925}$. *Solid State Ionics* 176 (2005): 1563–1569.
20. Simner, S.P.; Shelton, J.P.; Anderson, M. D.; Stevenson, J.W. Interaction between $\text{La}(\text{Sr})\text{FeO}_3$ SOFC cathode And YSZ electrolyte. *Solid State Ionics* 161 (2003): 11–18.