ปกใน

ผลของวิธีสังเคราะห์ต่อสมบัติของเพอรอฟสไกต์แบบ ABO_3 และ A_2BO_4

นางสาวรัชนิศ หิริโอตัปปะ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2551

EFFECTS OF SYNTHESIS METHODS ON PROPERTIES OF ABO_3 AND A_2BO_4 PEROVSKITES

Miss Ratchanit Hiri-o-tuppa

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2008

Thesis Title	EFFECTS OF SYNTHESIS METHODS ON PROPERTIES OF ABO_3 AND A_2BO_4 PEROVSKITES
By	Miss Ratchanit Hiri-o-tuppa
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Advisor	Assistant Professor Oravan Sanguanruang, Ph.D.
Co-Advisor	Parichatr Vanalabhpatana, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

S. Hannongbua .....Dean of the Faculty of Science

(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat)

THESIS COMMITTEE

Sirirat Kokpol .....Chairman

(Associate Professor Sirirat Kokpol, Ph.D.)

Oravan Sanguanruang ..... Advisor

(Assistant Professor Oravan Sanguanruang, Ph.D.)

Parichatr Vanalabhpa ..... Co-advisor

(Parichatr Vanalabhpatana, Ph.D.)

W. Trakarnpruk ..... Examiner

(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

P. Phahonthep ..... External Examiner

(Associate Professor Preecha Phahonthep)

รัชนิศ หิริโอตัปปะ : ผลของวิธีสังเคราะห์ต่อสมบัติของเพอรอฟสไกต์แบบ ABO_3 และ A_2BO_4 (EFFECTS OF SYNTHESIS METHODS ON PROPERTIES OF ABO_3 AND A_2BO_4 PEROVSKITES) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ.ดร. อรวรรณ สงวนเรือง, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: อ.ดร. ปาริฉัตร วนลาภพัฒนา 118 หน้า

ศึกษาผลของการลดขนาดอนุภาคของ $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF), $La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.7}Fe_{0.2}Mg_{0.1}O_{3-\delta}$ (LSGFM), $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_{3-\delta}$ (LSGCM), $PrSrCoO_4$ (PSC) และ$PrSrNiO_4$ (PSN) เพื่อปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าและค่าการขยายตัวทางความร้อน สำหรับใช้ออกไซด์เหล่านี้เป็นวัสดุตัวนำอิเล็กตรอนและไอออนชนิดใหม่ในเซลล์เชื้อเพลิงของแข็ง ทำการสังเคราะห์สารด้วยวิธีโซลเจลและวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้สารคีเลทต่างๆ จากการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD และ SEM พบว่า BSCF, LSGFM และLSGCM แสดงเฟสเดี่ยวที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ ABO_3 แบบคิวบิกในขณะที่ PSC และ PSN แสดงโครงสร้าง K_2NiF_4 แบบเตตระโกนอล นอกจากนั้นขนาดของผลึกและอนุภาคที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลจะเล็กกว่าและมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าสารที่เตรียมจากวิธีโซลเจล จาก BSCF ทั้งหมดที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลโดยมีทั้งเอทิลีนไกลคอลและกรดซิตริกเป็นสารคีเลทให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด (61.2 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร) ที่ 550 องศาเซลเซียส ส่วน PSC และ PSN ให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเป็น 202.6 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ที่ 800 องศาเซลเซียส และ 854.5 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ที่ 27 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในกรณีของ LSGFM และ LSGCM มีค่าการนำไฟฟ้าเป็น 0.32 และ 0.0246 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ที่ 800 องศาเซลเซียส จากผลของค่าการขยายตัวทางความร้อนพบว่า ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของ BSCF ที่ต่ำที่สุดอยู่ในช่วง $15.6436\text{-}24.4395\times10^{-6}$ ต่อองศาเซลเซียส สำหรับ PSC และ PSN นั้น ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนเป็น 19.7471×10^{-6} และ $11.8786\text{-}13.8377\times10^{-6}$ ต่อองศาเซลเซียส ส่วน LSGFM และ LSGCM มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนอยู่ในช่วง $14.1057\text{-}16.6132\times10^{-6}$ และ $5.4556\text{-}14.0485\times10^{-6}$ ต่อองศาเซลเซียส ตามลำดับ

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

ปีการศึกษา 2551 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม .....

4972454023 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORDS: PEROVSKITE OXIDE/ CATHODE MATERIAL/ OXYGEN PERMEATION/ ELECTRICAL CONDUCTIVITY

RATCHANIT HIRI-O-TUPPA: EFFECTS OF SYNTHESIS METHODS ON PROPERTIES OF ABO_3 AND A_2BO_4 PEROVSKITES THESIS ADVISOR: ASST. PROF. ORAVAN SANGUANRUANG, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR: PARICHATR VANALABHPATANA, Ph.D., 118 pp.

$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$(BSCF), $La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.7}Fe_{0.2}Mg_{0.1}O_{3-\delta}$ (LSGFM), $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_{3-\delta}$ (LSGCM), $PrSrCoO_4$ (PSC), $PrSrNiO_4$ (PSN) were investigated in the scope of reducing their particle sizes to improve the electrical conductivity and thermal expansion coefficient (TEC) for using as a new mixed electronic-ionic conducting materials in solid oxide fuel cells (SOFCs). The compounds were synthesized by sol gel and hydrothermal methods using various chelating agents. Characterized by XRD and SEM, BSCF, LSGFM and LSGCM perovskites showed single phase with cubic ABO_3 structure whereas PSC and PSN displayed the tetragonal K_2NiF_4–type structure. Moreover, the crystallite and particle sizes of the perovskites synthesized by the hydrothermal method were smaller and more homogeneous than those of the sol gel method. Among all of the BSCFs, the BSCF synthesized by the sol gel method using ethylene glycol combined with citric acid as chelating agents showed highest conductivity (61.2 S/cm) at 550°C. For PSC and PSN the maximum conductivity was 202.6 S/cm at 800°C and 854.5 S/cm at 27°C respectively. In case of LSGFM and LSGCM, the values were 0.32 S/cm and 0.0246 S/cm at 800°C. Thermal expansion results, the smallest TEC value of BSCF was in the range of 15.6436-24.4395x10^{-6}(°C) $^{-1}$. TEC of PSC was 19.7471x10^{-6}(°C) $^{-1}$ whereas that of PSN was in the range of 11.8786-13.8377x10^{-6}(°C)$^{-1}$. TEC values of LSGFM and LSGCM were in the ranges of 14.1057-16.6132x10^{-6}(°C)$^{-1}$and 5.4556-14.0485 x10^{-6}(°C) $^{-1}$ respectively.

Field of Study: Petrochemistry and Polymer Science Student's Signature: Ratchanit Hiri-o-tuppa

Academic year: 2008 Advisor's Signature: Oravan Sanguanruang

Co-Advisor's Signature: Parichatr Vanalabhpatana

ACKNOWLEDGEMENTS

The success of this thesis can be attributed to the extensive support and assistance from Assistant Professor Dr. Oravan Saguanruang and Dr. Parichatr Vanalabhpatana. I deeply thank her for her valuable advice and guidance in this research and her kindness throughout this study.

I would like to gratitude Associate Professor Dr. Sirirat Kokpol, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk and Associate Professor Preecha Phahonthep as the chairman and members of this thesis committee, respectively, for all of their kindness and useful advice in the research.

I would like to gratefully thank Dr. Thanakorn Wasanapiarnpong in Department of Material Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University for supporting many instrument. Moreover, I would like to thank Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for the valuable knowledge and experience. In addition, Thailand Japan Technology Transfer Project supported a loan by Japan Banks for International Cooperation (TJTTP-JBIC) for instrument support and National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials (NCE-PPAM). Furthermore, I would like to thank the members of Materials Chemistry and Catalysis Research Unit for consideration and generosity. Furthermore, I would like to thank the members of Materials Chemistry and Catalysis Research Unit for consideration and generosity.

Especially, thank my best friend to all those around me who has been supporting me continuously. And, thank you the person who had inspired me to further my studies.

Finally, I would like to express my deepest gratitude to my family for their entirely care and support. The usefulness of this thesis, I dedicate to my family and all teachers who have taught me since my childhood.

CONTENTS

Page

Page

Page

Page

Page

LIST OF TABLES

Table **Page**

Page

Page

LIST OF FIGURES

Figure **Page**

Page

Page

Page

LIST OF SCHEMES

Scheme **Page**

LIST OF ABBREVIATIONS

BSCF	$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$
PSC	$PrSrCoO_4$
PSN	$PrSrNiO_4$
LSGFM	$La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.7}Fe_{0.2}Mg_{0.1}O_3$
LSGMC	$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_{3-\delta}$
S	Sol gel method
H	Hydrothermal method
MC	Citric Acid
G	Glycine
H_5DTPA, H_5	Diethylenetriaminepentaacetic Acid
GC	Citric Acid + Glycine
EC	Ethylene glycol + Citric Acid
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
MIEC	Mixed Ionic Electronic Conductor
EDTA	Ethylene Diamine Tetraacetic Acid
XRD	X-ray diffractrometer
SEM	Scanning electron microscopy
TEC	Thermal expansion coefficient
STP	Standard temperature and pressure
R	Electrical resistance
V	Voltage
g	gram (s)
h	hour (s)
%	percent
°C	Degree celsius
a	Cubic unit lattice parameter
r	Ionic radius
t	Tolerance factor
σ	specific conductivity
μm	Micrometer
k	Temperature constant

n, m	Mechanism growth constant
X	Internal radius of the neck
Å	Angstrom
δ	Oxygen non-stoichiometry
D_v, k_r, k_f	Functions of temperature
ml	Milliliter
ρ	Specific resistance
A	Area
l	Length
I	Electrical current