การสังเคราะห์ $La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{1-x}M_xO_3$ (M= Ni, Cu, Al และ Mn) เป็นวัสดุแอโนดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

นางสาวนันทิวรรธน์ วิรัตตยานนท์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2551

SYNTHESIS OF $La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{1-x}M_xO_3$ (M= Ni, Cu, Al and Mn) AS ANODE MATERIALS FOR SOLID OXIDE FUEL CELL

Miss Nantiwat Virattayanon

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	SYNTHESIS OF $La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{1-x}M_xO_3$ (M= Ni, Cu, Al and Mn) AS ANODE MATERIALS FOR SOLID OXIDE FUEL CELL
By	Miss Nantiwat Virattayanon
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Advisor	Assistant Professor Oravan Sanguanruang, Ph.D.
Co-Avisor	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, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

Oravan Sanguanruang .....Advisor

(Assistant Professor Oravan Sanguanruang, Ph.D.)

Parichatr Vanalabh .....Co-Advisor

(Parichatr Vanalabhpatana, Ph.D.)

Warinthorn Chavasiri .....Examiner

(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

P. Phahonthep .....External Examiner

(Associate Professor Preecha Phahonthep)

นันทิวรรธน์ วิรัตตยานนท์ : การสังเคราะห์ $La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{1-x}M_xO_3$ (M= Ni, Cu, Al และ Mn) เป็นวัสดุแอโนดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (SYNTHESIS OF $La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{1-x}M_xO_3$ (M = Ni, Cu, Al and Mn) AS ANODE MATERIALS FOR SOLID OXIDE FUEL CELL) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร. อรวรรณ สงวนเรือง, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: อ.ดร.ปาริฉัตร วนลาภพัฒนา, 77 หน้า

ศึกษาอิทธิพลของการเติมคอปเปอร์, นิกเกิล, อะลูมินัม และแมงกานีสที่ตำแหน่ง B ต่อโครงสร้างและสมบัติต่างๆของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ออกไซด์ $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซิเตรตประยุกต์ สารที่เติมคอปเปอร์, อะลูมินัม และแมงกานีส แสดงเฟสเดี่ยวที่มีโครงสร้างเป็นคิวบิกเพอรอฟสไกต์และไม่มีสารอื่นปนยกเว้นสารเติมด้วยนิกเกิล ซึ่งแสดงเฟสเดี่ยวที่มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนัล โลหะเติมที่ตำแหน่งเหล็กมีผลกระทบสำคัญต่อขนาดผลึกของวัสดุ $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$ การเพิ่มขึ้นของปริมาณคอปเปอร์, อะลูมินัม และแมงกานีสเป็นผลให้ขนาดผลึกลดลง ในทางตรงกันข้ามขนาดผลึกจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณนิกเกิลที่แทนที่เหล็ก สมบัติรีดักชันตรวจสอบโดยใช้เทคนิค Temperature–Programmed Reduction (TPR) โดยผลที่ได้แสดงว่ากระบวนการรีดักชันเพิ่มขึ้นด้วยการเติมโลหะที่ตำแหน่ง B ค่าการนำไฟฟ้าของสาร $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$ ได้รับการปรับปรุงด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ และนิกเกิล โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเติม 30% นิกเกิล เป็นปริมาณที่มีประสิทธิภาพสำหรับการนำไฟฟ้าของ $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$ ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส $La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ แสดงค่าการนำไฟฟ้า (650.5 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร) สูงกว่า $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$ (170 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร) ถึง 3.8 เท่า นอกจากนี้ค่าการขยายตัวทางความร้อนของการเติมโลหะนิกเกิลเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณนิกเกิล

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต นันทิวรรธน์ วิรัตตยานนท์

ปีการศึกษา 2551 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

4972458623 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORDS: PEROVSKITE OXIDE/ ANODE MATERIAL/ ELECTRICAL CONDUCTIVITY

NANTIWAT VIRATTAYANON: SYNTHESIS OF $La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{1-x}M_xO_3$ (M = Ni, Cu, Al and Mn) AS ANODE MATERIALS FOR SOLID OXIDE FUEL CELL. ADVISOR: ASST. PROF. ORAVAN SANGUANRUANG, Ph.D., CO-ADVISOR: PARICHATR VANALABHPATANA, Ph.D., 77 pp.

The influence of Cu, Ni, Al and Mn doping at the B–site on the structure and properties of the perovskite oxide $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$ was studied. These oxides were synthesized by the modified citrate method. The Cu, Al and Mn specimens showed homogeneous and single phase with cubic perovskite structure, except that Ni–doped specimens which showed single phase with tetragonal structure. The doped metals at the Fe site had significant effect on the crystallite size of $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$ materials. The increase of doping amounts of Cu, Al and Mn caused a decrease in the crystallite size of $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$ species. On the contrary, the crystallite size increased with the amount of Ni substituted at the Fe site. Reduction property was determined by Temperature–Programmed Reduction (TPR) technique. The result showed that the reduction process increased with the B site metal doping. The conductivity of $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$ species was improved by Cu and Ni doping, especially 30% Ni doping that was the most effective quantity for enhancing the electrical conductivity of $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$. At 750°C, the conductivity of $La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ (650.5 S/cm) was about 3.8 times higher than that of undoped $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$ (170 S/cm). In addition, thermal expansion coefficient of Ni-doped specimens increased with increasing Ni contents.

Field of Study: Petrochemistry and Polymer Science Student's Signature Nantiwat Virattayanon
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 them for their valuable advice and guidance in this research and their kindness throughout this study.

I would like to gratitude to Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Associate Professor Preecha Phahonthep and Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri and as the chairman, external member and member 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 from Department of Material Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University for supporting many instruments. Afterwards, I would like to thank Energy Policy and Planning Office (EPPO) for financial support of this thesis. Moreover, I would like to thank Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for the valuable knowledge and experience. I would like to thank the Graduate School Chulalongkorn University for supporting a research fund. 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.

For all of my friends, I greatly appreciate their help and encouragement throughout the course of my research and study.

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

LIST OF TABLES

Table **Page**

LIST OF FIGURES

Figure **Page**

Figure **Page**

LIST OF ABBREVIATIONS

LSF	$La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$
LSFCu 0.1	$La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.9}Cu_{0.1}O_3$
LSFCu 0.2	$La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_3$
LSFNi 0.1	$La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$
LSFNi 0.2	$La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$
LSFNi 0.3	$La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$
LSFAl 0.1	$La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.9}Al_{0.1}O_3$
LSFAl 0.2	$La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Al_{0.2}O_3$
LSFAl 0.3	$La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.7}Al_{0.3}O_3$
LSFAl 0.4	$La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.6}Al_{0.4}O_3$
LSFMn 0.1	$La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$
LSFMn 0.2	$La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Mn_{0.2}O_3$
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
XRD	X-ray diffractrometry
SEM	Scanning Electron Microscopy
TPR	Temperature-programmed reduction
TEC	Thermal Expansion Coefficients
TCD	Thermal conductivity detector
T	temperature
°C	degree Celsius
K	absolute temperature
a,b,c	unit lattice parameter
ml	milliliter (s)
g	gram (s)
kJ	kilo Jule
hrs	hour (s)
mg	milligram (s)
µm	micrometer (s)
Nm	nanometer (s)

min	minute (s)
Å	Angstrom
%	percent
r	Ionic radius
σ	Specific conductivity