

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ ผลการเติมแกโดลิเนียม ซามาเรีย และเฟอริกออกไซด์ต่อการนำไอออนของซีเรียอิเล็กโตรไลต์ของแข็ง

ชื่อผู้เขียน นายอนุวัฒน์ ศรีสุวรรณ

หลักสูตร วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (สาขาวิชาวัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ครุณี วัฒนศิริเวช	ประธานกรรมการ
	อาจารย์ ดร. สุธี วัฒนศิริเวช	กรรมการ
	ดร. ภาวดี อังค์วัฒนะ	กรรมการ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสมบัติการนำไอออนของสารประกอบซีเรีย (CeO_2) ที่เจือด้วยแกโดลิเนียม (Gd_2O_3) และซามาเรีย (Sm_2O_3) และผลการใช้สาร Fe_2O_3 ช่วยในการอบผนึก โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วน ส่วนที่ 1 เป็นการเตรียมสารซีเรียเจือด้วยแกโดลิเนียม ในอัตราส่วน 10 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (รหัสย่อ 10GDC 15GDC และ 20GDC ตามลำดับ) โดยการบดผสมด้วยเครื่องบดความเร็วสูง แล้วอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิกชนิดแรงอัด ด้านเดียว ที่กำลังอัด 100 MPa เเผแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C - 1300°C จากนั้นเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่า การเผแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ชิ้นงานทุกอัตราส่วนแสดงโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกฟลูออไรต์ของซีเรียอย่างสมบูรณ์ ในชิ้นงานที่ผ่านการอบผนึกแล้วพบว่า เมื่อปริมาณการเจือแกโดลิเนียมในซีเรียเพิ่มขึ้น ขนาดเกรนเฉลี่ยของ GDC โตขึ้น แต่ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ลดลงเล็กน้อย ซึ่งมีผลทำให้ความสามารถในการนำไอออนรวม ค่าความแข็งแรงในการหักงอ และความแข็งแรงผิวของชิ้นงานมีแนวโน้มลดลง โดยชิ้นงาน 10GDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง สามารถให้ค่าการนำไอออนรวมสูงสุดวัดที่อุณหภูมิ 600°C เท่ากับ $3.9 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ ในขณะที่ชิ้นงาน 10GDC เผาอบผนึกที่

อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สามารถให้ค่าความแข็งแรงในการหักงอและความแข็งผิวสูงสุดเท่ากับ 177.25 MPa และ 9.32 GPa ตามลำดับ

การทดลองในขั้นตอนที่ 2 เป็นการศึกษาผลการเจือขามาเรีย ในอัตราส่วน 2.5 5 และ 7.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ในชิ้นงาน 10GDC (รหัสย่อ 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC ตามลำดับ) ทำการเตรียมชิ้นงานและศึกษาสมบัติหลังการเผาอบผืนึกเช่นเดียวกับชิ้นงาน GDC ผลการทดสอบโครงสร้างผลึกพบว่า ทุกชิ้นงานแสดงโครงสร้างแบบคิวบิกฟลูออไรต์ของซีเรีย เมื่อปริมาณการเจือขามาเรียเพิ่มขึ้น ชิ้นงานจะมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์และขนาดเกรนเฉลี่ยลดลง ชิ้นงาน 2.5SGDC สามารถให้ค่าการนำไอออนรวมสูงกว่าชิ้นงาน 5SGDC 7.5SGDC และ 10GDC ตามลำดับ

การทดลองในขั้นตอนสุดท้ายเป็นการศึกษาผลการเติมเฟอริกออกไซด์ต่อพฤติกรรม การอบผืนึกและความสามารถในการนำไอออนของ 2.5SGDC โดยการเติม Fe_2O_3 ที่อัตราส่วน 0.1 0.25 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (รหัสย่อ 0.1F-2.5SGDC 0.25F-2.5SGDC 0.5F-0.5SGDC และ 1F-2.5SGDC ตามลำดับ) และเผาอบผืนึกที่อุณหภูมิ 1300°C-1400°C เป็นเวลา 1 และ 3 ชั่วโมง ทุกชิ้นงานยังคงแสดงโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกฟลูออไรต์ของซีเรียตั้งแต่อุณหภูมิ 1300°C ผลการทดลองพบว่า ปริมาณของ Fe_2O_3 ที่เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์และขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงาน 2.5SGDC เพิ่มขึ้น โดยชิ้นงาน 1F-2.5SGDC เผาอบผืนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุดเป็น 99.09% ในขณะที่ชิ้นงาน 2.5SGDC เผาอบผืนึกที่อุณหภูมิและเวลาเดียวกัน ให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เพียง 83.01% นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณ Fe_2O_3 ยังมีผลทำให้ค่าการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนสูงขึ้นอีกด้วย

คำสำคัญ : ซีเรีย / ขามาเรีย / แกโดลิเนียม / เฟอริกออกไซด์ / อิเล็กโตรไลต์ / การเผาอบผืนึก

Thesis Title Effects of Gadolinia, Samaria, and Ferric Oxide additions on ionic conductivity of Ceria solid electrolytes.

Author Mr. Anuwat Srisuwan

Degree Master of Science (Materials Science)

Supervisory Committee	Prof. Dr. Darunee Wattanasiriwech	Chairperson
	Lecturer Dr. Suthee Wattanasiriwech	Member
	Dr. Pavadee Angkavattana	Member

ABSTRACT

This research was aimed to study ionic conductivity of gadolinia (Gd_2O_3) and samaria (Sm_2O_3) doped ceria and also effects of sintering aids (Fe_2O_3) addition. The experiments were divided into 3 parts. Firstly, ceria was doped with gadolinium in the ratio of 10, 15, and 20 mol%Gd (Code: 10GDC, 15GDC, and 20GDC respectively) in a vibrational mill, and uniaxially pressed at 100 MPa using a hydraulic pressing machine. The green samples were calcined at 1100-1300°C and then sintered at 1400, 1500, and 1600°C for 1-5 h. Phase development was studied by X-ray diffraction (XRD). All samples showed a complete solid solution of cubic fluorite structure after calcinations at 1300°C for 1 h. In the sintered samples, when gadolinia content was increased, average grain size increased, but relative density decreased slightly. For this reason, ionic conductivity, flexural strength and hardness values of GDC samples also decreased. The 10GDC sample sintered at 1500°C for 5 h exhibited maximum total ionic conductivity ($3.9 \times 10^{-5} (\Omega \cdot m)^{-1}$ at 600°C), while 10GDC sample sintered at 1600 °C for 3 h showed the highest flexural strength (177.25 MPa) and indentation hardness values (9.32 GPa).

The second part was to study to effects of samaria doping to 10GDC. Samaria in the ratio of 2.5, 5, and 7.5 mol% Sm_2O_3 were doped to 10GDC ceramic (Code: 2.5SGDC, 5SGDC, and 7.5SGDC respectively) using the same preparation method to GDC. All samples were also

found to have a cubic fluorite structure of ceria. With increasing Samaria content, both relative density and average grain size decreased. At 350°C, 2.5SGDC sample showed total ionic conductivity responses to those of 5SGDC, 7.5SGDC, and 10GDC samples.

The final part was aimed to study the effects of ferric oxide addition on the densification behavior and ionic conductivity of 2.5SGDC samples. Fe_2O_3 in the ratio of 0.1, 0.25, 0.5, and 1wt% were added into the 2.5SGDC samples (0.1F-2.5SGDC, 0.25F-2.5SGDC, 0.5F-2.5SGDC, and 1F-2.5SGDC respectively) and sintered at 1300°C-1400°C for 1 and 3 h. All samples showed a cubic fluorite structure of ceria at 1300°C. With increasing Fe_2O_3 content, both relative density and average grain size increased. The 1F-SGDC sample sintered at 1400°C for 3 h showed the highest relative density of 99.09%, while the 2.5SGDC sample which was prepared under the same condition was only 83.01%. Increasing of Fe_2O_3 content was also found to improve the grain interior and grain boundary conductivity of 2.5SGDC samples.

Keyword: Ceria / Samaria / Gadolinia / Ferric oxide / Electrolyte / Sintering

