

การขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้แบเรียมซีเรียมเซอร์โคเนตโดยดัดด้วยอิทธิพล
เป็นอิเล็กทรอนิกส์โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต

นางสาวมะนาว ปิยวโรไพบุลย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2554
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

FABRICATION OF PROTONIC CERAMIC FUEL CELL USING YTTRIUM-DOPED
BARIUM CERIUM ZIRCONATE AS ELECTROLYTE BY ELECTROSTATIC SPRAY
DEPOSITION

Miss Manow Piyaworapaiboon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Ceramic Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้แบเรียม
ซีเรียมเซอริโคเนตโดยวิธีอัดเทียมนเป็นอิเล็กโทรไลต์โดย
การพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต

โดย

นางสาวมะนาว ปิยวรรณไพฑูรย์

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเซรามิก

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริฉวี คุ้มศิริเลิศ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรนภา สุจริตวรกุล)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.เสมอแห่ จงธรรมมานุรักษ์)

มะนาว ปิยวรรไพบุลย์ : การขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้แบเรียมซีเรียมเซอร์โคเนตโคปด้วยอิตเทรียมเป็นอิเล็กโทรไลต์โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต. (FABRICATION OF PROTONIC CERAMIC FUEL CELL USING YTTRIUM-DOPED BARIUM CERIUM ZIRCONATE AS ELECTROLYTE BY ELECTROSTATIC SPRAY DEPOSITION) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ. ดร. รจนา พรประเสริฐสุข, 83 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ทำการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ใช้แบเรียมซีเรียมเซอร์โคเนตโคปด้วยอิตเทรียม (BCZY) เป็นอิเล็กโทรไลต์โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต จากผลการทดลองพบว่าปัจจัยที่เหมาะสมต่อการขึ้นรูปฟิล์ม BCZY ลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si คือ (i) การใช้สารตั้งต้น $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ และ $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ในสัดส่วนตัวทำละลายโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol เท่ากับ 40 ต่อ 60 (ii) ใช้ความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองที่ 10 kV ที่อุณหภูมิแผ่นรอง 250°C อัตราการไหลของสารละลาย 2.8 มล./ชม. และระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรอง 6 ซม. จากนั้นจึงใช้สภาวะข้างต้นขึ้นรูปฟิล์ม BCZY ลงบนแผ่นรองแอโนดที่มีส่วนผสมของ NiO 60% และ BCZY 40% โดยน้ำหนัก และมีชั้นแอโนดรูพรุนต่ำในสัดส่วนโดยน้ำหนักของ NiO:BCZY เท่ากับ 10:90 30:70 และ 50:50 เคลือบบนผิว และเผาผนึกพร้อมที่อุณหภูมิ 1500°C ขึ้นไฟนาน 10 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค พบว่าฟิล์ม BCZY มีความเรียบและความหนาแน่นสูงแต่ยังพบรูพรุนเข็มอยู่บางส่วนในชั้นงานที่ใช้ชั้นแอโนดรูพรุนต่ำในสัดส่วนของ NiO:BCZY ที่ 30:70 และ 50:50 โดยฟิล์มที่ได้มีความหนาอยู่ในช่วง 3 - 10 μm จากนั้นทำการขึ้นรูปแคโทดโดยใช้แพลตินัมเพสต์ทาบนผิวของฟิล์ม BCZY จากผลการทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวในช่วงอุณหภูมิ $400 - 700^\circ\text{C}$ พบว่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์ที่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่ำในสัดส่วนของ NiO:BCZY เท่ากับ 10:90 และ 30:70 อยู่ในช่วง 0.8 - 3 mW/cm^2 ซึ่งเป็นความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ค่อนข้างต่ำ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นแอโนดรูพรุนต่ำทำให้เซลล์มีความต้านทานไฟฟ้าสูงขึ้น อย่างไรก็ตามเซลล์เดี่ยวที่ใช้ชั้นแอโนดรูพรุนต่ำชนิดที่มีสัดส่วนของ NiO:BCZY เท่ากับ 50:50 ไม่สามารถวัดแรงดันวงจรเปิดและวงจรปิดของเซลล์ได้เนื่องจากชั้นของฟิล์ม BCZY ยังมีรูพรุนอยู่ทำให้เกิดการรั่วของเชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนซ์

ภาควิชา วัสดุศาสตร์..... ลายมือชื่อ.....
 สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา 2554.....

5272493123 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORDS : PROTONIC CERAMIC FUEL CELL / ELECTROSTATIC SPRAY

DEPOSITION / YTTRIUM-DOPED BARIUM CERIUM ZIRCONATE

MANOW PIYAWORAPAIBOON : FABRICATION OF PROTONIC CERAMIC FUEL CELL USING YTTRIUM-DOPED BARIUM CERIUM ZIRCONATE AS ELECTROLYTE BY ELECTROSTATIC SPRAY DEPOSITION. ADVISOR : ASST. PROF. ROJANA PORNPRASERTSUK, Ph.D., 83 pp.

This research was conducted to fabricate a single cell of protonic ceramic fuel cell (PCFC) using yttrium-doped barium cerium zirconate (BCZY) as electrolyte by electrostatic spray deposition. The optimum deposition conditions for dense as-deposited BCZY films on SiO₂/Si wafers were listed as followed: (i) using Ba(C₂H₃O₂)₂ Y(C₂H₃O₂)₃·4H₂O Zr(C₅H₇O₂)₄ and Ce(C₅H₇O₂)₃·3H₂O as precursors dissolved in the solvent mixtures of DI water and butyl cabitol at a volume ratio of 40:60, (ii) setting an applied potential of 10 kV, a substrate temperature of 250 °C, a flow rate of 2.8 ml/h at a nozzle-to-substrate distance of 6 cm. Fabrication of BCZY films on 60 wt% NiO-40 wt% BCZY anode substrates with additional anode functional layers (AFL) composed of NiO:BCZY at 10:90, 30:70 and 50:50 by weight were performed using the above conditions and co-sintered at 1500 °C for 10 h. The dense and smooth BCZY films with thickness in a range of 3 - 10 μm were obtained, although some pin-holes were observed in films deposited on 30:70 and 50:50 AFL anode substrates. Pt paste was then applied as cathodes on the BCYZ film surfaces. The PCFC single cells on the 10:90 and 30:70 AFL anodes showed the maximum power densities in range of 0.8 - 3 mW/cm² at the operating temperatures of 400 - 700 °C. The low power densities obtained in this study were likely caused by the high resistance of the additional AFLs. The single cells with 50:50 AFL could not be measured due to leakage of the fuels and oxidants through pin-holes in the BCZY films.

Department : Materials Science..... Student's Signature

Field of Study : Ceramic Technology..... Advisor's Signature

Academic Year : 2011.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์ การสนับสนุนความช่วยเหลือทั้งในด้านวิชาการและการดำเนินการวิจัย จากท่านทั้งหลายและหน่วยงานต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง ดังนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งกรุณาให้ความรู้ คำปรึกษา คำแนะนำ ความช่วยเหลือ ข้อคิดเห็นต่างๆ ตลอดจนแนวทางในการดำเนินการวิจัยและการแก้ไขปัญหาตลอดระยะเวลาในการทำวิจัยด้วยดีตลอดมา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ หัวหน้าภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนากร วาสนาเพียรพงศ์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือในการวิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรนภา สุจริตวรกุล ดร.เสมอแซ่ จงธรรมานุรักษ์ คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์และคณาจารย์ทุกท่าน ที่กรุณาเสียสละเวลาอันมีค่ามาให้ความรู้ คำชี้แนะเกี่ยวกับแนวทางในงานวิจัยและแก้ไขข้อบกพร่องของรูปเล่มวิทยานิพนธ์ให้ถูกต้องและสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ดร.สุมิตรา จรสโรจน์กุลและคุณประนุดา จิวากานนท์ นักวิจัยศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงและเตาเผาชิ้นงาน

คุณกนกวรรณ วรฤทธิวิญญูวงศ์ ฝ่ายขาย บริษัท Ferro Cerdec (Thailand) Co.,Ltd. ที่อนุเคราะห์ Process Temperature Control Ring (PTCR) ที่ใช้ในงานวิจัย

คุณกิตติชัย สมรูป ที่ให้ความช่วยเหลือตลอดจนคำแนะนำในการวิจัย คุณธนากร เทพามาตย์ คุณณัฐชัย โภญจนาท เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ SEM และคุณวีรพงศ์ ครพนม เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ XRD ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ

หน่วยปฏิบัติการวิจัยเซรามิกขั้นสูง ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเคมีฯ ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง ที่ให้ทุนสนับสนุนด้านการศึกษา งานวิจัย และการนำเสนอผลงาน

พี่ๆ น้องๆ เพื่อนๆ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่คอยเป็นกำลังใจและให้ความช่วยเหลือด้วยดีเสมอมา

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณพ่อแม่และครอบครัว ที่คอยอบรมสั่งสอน ให้การสนับสนุนและเป็นกำลังใจในการศึกษา

สารบัญ

| | หน้า |
|--|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย..... | ง |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... | จ |
| กิตติกรรมประกาศ..... | ฉ |
| สารบัญ..... | ช |
| สารบัญตาราง..... | ญ |
| สารบัญภาพ..... | ฎ |
| บทที่ 1 บทนำ..... | 1 |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา..... | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย..... | 3 |
| 1.3 ขอบเขตของการวิจัย..... | 3 |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... | 3 |
| บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 4 |
| 2.1 ลักษณะทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell)..... | 4 |
| 2.1.1 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว..... | 4 |
| 2.1.2 ชนิดและหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง..... | 5 |
| 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน (protonic ceramic fuel cell, PCFC)..... | 11 |
| 2.3 แบบเรียงซีเรียมเซอร์โคเนตโดยวิธีอิตเทรียม ($BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-6}$, BCZY)..... | 12 |
| 2.4 การขึ้นรูปฟิล์มบางโดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต (electrostatic spray deposition, ESD)..... | 13 |
| 2.5 ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง..... | 17 |
| 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 21 |
| บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย..... | 24 |
| 3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง..... | 24 |
| 3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง..... | 24 |
| 3.1.2 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง..... | 26 |
| 3.2 วิธีดำเนินการวิจัย..... | 28 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.2.1 | การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ การขึ้นรูปฟิล์ม BCZY ที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรองและการเตรียมสารตั้งต้น ชุด A และ B จากสารละลาย..... | 28 |
| 3.2.2 | การเตรียมแผ่นรอง..... | 33 |
| 3.2.3 | การขึ้นรูปเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน..... | 35 |
| 3.3 | การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของแต่ละส่วนประกอบของเซลล์และทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เดี่ยว..... | 36 |
| 3.3.1 | โครงสร้างจุลภาค..... | 36 |
| 3.3.2 | เฟส..... | 36 |
| 3.3.3 | ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว..... | 36 |
| 3.4 | แผนผังงานวิจัย..... | 38 |
| 3.4.1 | แผนผังการขึ้นรูปฟิล์ม BCZY ที่ใช้เป็น อิเล็กโทรไลต์โดยการพอกพูนแบบละออง ด้วยไฟฟ้าสถิต..... | 38 |
| 3.4.2 | แผนผังการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดชนิด NiO ผสม BCZY..... | 39 |
| 3.4.3 | แผนผังการขึ้นรูปเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน..... | 40 |
| บทที่ 4 | ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล..... | 41 |
| 4.1 | ผลของสัดส่วนตัวทำละลายที่มีผลต่อความสามารถในการละลายสารตั้งต้น..... | 41 |
| 4.2 | ผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วย ไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO ₂ /Si..... | 43 |
| 4.2.1 | ผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY เมื่อใช้สารละลาย A33:67 พอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO ₂ /Si..... | 43 |
| 4.2.2 | ผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY เมื่อใช้สารละลาย B40:60 พอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO ₂ /Si..... | 48 |
| 4.3 | ผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วย ไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรองแอโนด..... | 53 |
| 4.3.1 | ผลของการขึ้นรูปฟิล์มลงบนแผ่นรองแอโนด N-BCZY และ การปิดรูพรุนของแผ่น รองแอโนดด้วย ink vehicle..... | 53 |
| 4.3.2 | ผลของการเพิ่มจำนวนรอบในการพอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วย ไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรองแอโนด N-BCZY..... | 54 |
| 4.3.3 | ผลของการเพิ่มชั้นแผ่นรองแอโนดรูพรุนต่ำ..... | 56 |

| | | |
|---------|---|----|
| 4.4 | ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้า..... | 61 |
| 4.4.1 | ผลของประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิดเดียวกัน แต่อุณหภูมิการทดสอบต่างกัน..... | 61 |
| 4.4.2 | ผลของประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดต่างชนิดกัน แต่อุณหภูมิการทดสอบเดียวกัน..... | 67 |
| บทที่ 5 | สรุปผลการวิจัย อภิปรายผลและข้อเสนอแนะ..... | 69 |
| 5.1 | สรุปผลการวิจัย..... | 69 |
| 5.2 | ข้อเสนอแนะ..... | 70 |
| | รายการอ้างอิง..... | 71 |
| | ภาคผนวก..... | 75 |
| | ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์..... | 83 |

สารบัญตาราง

| | หน้า |
|--|------|
| ตารางที่ 2.1 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงแบ่งตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์..... | 6 |
| ตารางที่ 2.2 แรงดันผันกลับจากการคำนวณที่อุณหภูมิ 400 – 700 องศาเซลเซียส..... | 18 |
| ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมสารละลายสำหรับชั้นรูปอิเล็กโทรไลต์..... | 24 |
| ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแผ่นรองแอโนดชนิด NiO ผสม BCZY..... | 25 |
| ตารางที่ 3.3 สารเคมีที่ใช้ในการขึ้นรูปขั้วแคโทด | 26 |
| ตารางที่ 3.4 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมผง BCZY และแผ่นรองแอโนดชนิด NiO ผสม BCZY. | 26 |
| ตารางที่ 3.5 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต..... | 27 |
| ตารางที่ 3.6 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการเผาผนึก..... | 27 |
| ตารางที่ 3.7 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง..... | 28 |
| ตารางที่ 3.8 สัดส่วนของตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย | 29 |
| ตารางที่ 3.9 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO ₂ /Si ของสารละลายชุด A | 31 |
| ตารางที่ 3.10 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO ₂ /Si ของสารละลายชุด B | 31 |
| ตารางที่ 3.11 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อเฟสและโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตของสารละลาย A33:67 และ B40:60..... | 32 |
| ตารางที่ 4.1 แรงดันวงจรเปิดและกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ได้จากการคำนวณและการทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมี..... | 63 |

สารบัญภาพ

หน้า

| | |
|--|----|
| ภาพที่ 2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิดนำโปรตอน (H^+) | 8 |
| ภาพที่ 2.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีตัวนำเป็นออกซิเจนไอออน (O^{2-}) ... | 9 |
| ภาพที่ 2.3 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีตัวนำเป็นไอออนชนิดอื่นๆ | 10 |
| ภาพที่ 2.4 ภาพจำลองลักษณะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนำโปรตอน | 12 |
| ภาพที่ 2.5 โครงสร้างผลึกแบบ perovskite | 12 |
| ภาพที่ 2.6 ภาพจำลองการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตและส่วนประกอบของเครื่องมือ ... | 14 |
| ภาพที่ 2.7 ภาพจำลองการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตในโหมดต่างๆ | 15 |
| ภาพที่ 2.8 ภาพจำลองการแตกตัวของสารละลายจนกลายเป็นละออง (droplet) | 15 |
| ภาพที่ 2.9 ภาพจำลองของกระบวนการสร้างฟิล์มโดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต ... | 16 |
| ภาพที่ 2.10 ภาพจำลองของสัญญาณวิทยาของฟิล์มที่เกิดจากการขึ้นรูปโดยการพอกพูนแบบ ละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง | 16 |
| ภาพที่ 2.11 กราฟตัวอย่างแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันวงจรปิด แรงดันวงจรเปิดและความ หนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในช่วง 0 – 2.4 แอมแปร์ต่อตาราง เซนติเมตร | 19 |
| ภาพที่ 2.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (I-V Characteristic curve) | 20 |
| ภาพที่ 2.13 ภาพตัดขวางของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว | 22 |
| ภาพที่ 3.1 ภาพจำลองการติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต | 30 |
| ภาพที่ 3.2 ภาพจำลองแผ่นรองแอโนดต่างชนิดกัน (a) ชนิด N-BCZY (b) ชนิด NB10:90/N- BCZY (c) ชนิด NB30:70/N-BCZY (d) ชนิด NB50:50/N-BCZY | 34 |
| ภาพที่ 3.3 ภาพจำลองแผ่นรองแอโนดชนิด N-BCZY ที่ผ่านการเผาผนึกและปิดรูพูนด้วย ink vehicle | 35 |
| ภาพที่ 3.4 ภาพจำลองเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน | 36 |
| ภาพที่ 3.5 เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเซลล์เดี่ยว (fuel cell test station) | 37 |
| ภาพที่ 3.6 แผนผังการขึ้นรูปฟิล์ม BCZY ที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์โดยการพอกพูนแบบละอองด้วย ไฟฟ้าสถิต | 38 |

ภาพที่ 3.7 แผนผังการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดชนิด NiO ผสม BCZY 39

ภาพที่ 3.8 แผนผังการขึ้นรูปเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน 40

ภาพที่ 4.1 ลักษณะของสารแขวนลอยและสารละลายที่ใช้สารตั้งต้นชุด A โดยสัดส่วนตัวทำละลายโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol ต่างกัน 42

ภาพที่ 4.2 ลักษณะของสารแขวนลอยและสารละลายที่ใช้สารตั้งต้นชุด B โดยสัดส่วนตัวทำละลายโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol ต่างกัน 42

ภาพที่ 4.3 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยมีความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองต่างกัน (a) 10 กิโลโวลต์ (b) 15 กิโลโวลต์ โดยใช้สารตั้งต้นชนิด A33:67 43

ภาพที่ 4.4 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยมีอุณหภูมิแผ่นรองต่างกัน (a) 200 องศาเซลเซียส (b) 250 องศาเซลเซียส (c) 300 องศาเซลเซียส (d) 350 องศาเซลเซียส โดยใช้สารตั้งต้นชนิด A33:67 44

ภาพที่ 4.5 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยมีอัตราการไหลของสารละลายต่างกัน (a) 1.4 มิลลิลิตร/ชั่วโมง (b) 2.8 มิลลิลิตร/ชั่วโมง (c) 4.2 มิลลิลิตร/ชั่วโมง โดยใช้สารตั้งต้นชนิด A33:67 45

ภาพที่ 4.6 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยมีระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองต่างกัน (a) 4 เซนติเมตร (b) 6 เซนติเมตร (c) 8 เซนติเมตร โดยใช้สารตั้งต้นชนิด A33:67 46

ภาพที่ 4.7 XRD pattern ของผงที่เตรียมจากสารละลาย A33:67 ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 950 - 1350 องศาเซลเซียส 47

ภาพที่ 4.8 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยมีความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองต่างกัน (a) 10 กิโลโวลต์ (b) 15 กิโลโวลต์ โดยใช้สารตั้งต้นชนิด B40:60 48

ภาพที่ 4.9 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยมีอุณหภูมิแผ่นรองต่างกัน (a) 200 องศาเซลเซียส (b) 250 องศาเซลเซียส (c) 300 องศาเซลเซียส (d) 350 องศาเซลเซียส โดยใช้สารตั้งต้นชนิด B40:60 49

ภาพที่ 4.10 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยมีอัตราการไหลของสารละลายต่างกัน (a) 1.4 มิลลิลิตร/ชั่วโมง (b) 2.8 มิลลิลิตร/ชั่วโมง (c) 4.2 มิลลิลิตร/ชั่วโมง โดยใช้สารตั้งต้นชนิด B40:60 50

ภาพที่ 4.11 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยมีระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองต่างกัน (a) 4 เซนติเมตร (b) 6 เซนติเมตร (c) 8 เซนติเมตร โดยใช้สารตั้งต้นชนิด B40:60 51

ภาพที่ 4.12 XRD pattern ของผงที่เตรียมจากสารละลาย B40:60 ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 950 - 1350 องศาเซลเซียส 52

ภาพที่ 4.13 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มหลังเผาที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ที่ขึ้นรูปลงบนแผ่นรองแอโนดต่างกัน (a) แผ่นรองแอโนด N-BCZY ที่ไม่ได้ผ่านการปิดรูพูน (b) แผ่นรองแอโนด N-BCZY ที่ผ่านการปิดรูพูนด้วย ink vehicle 53

ภาพที่ 4.14 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มหลังเผาที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ที่ขึ้นรูปลงบนแผ่นรองแอโนด N-BCZY โดยจำนวนรอบในการพอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตต่างกัน (a) 2 รอบ (b) 4 รอบ (c) 6 รอบ (d) 8 รอบ (e) 10 รอบ (f) 12 รอบ 55

ภาพที่ 4.15 ภาพตัดขวางฟิล์มหลังเผาที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ที่ขึ้นรูปลงบนแผ่นรองแอโนด N-BCZY โดยมีจำนวนรอบในการพอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต 10 รอบ..... 56

ภาพที่ 4.16 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่พอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตจำนวน 10 รอบ ลงบนของแผ่นรองแอโนดต่างชนิดกัน (a) ชนิด NB10:90/N-BCZY (b) ชนิด NB30:70/N-BCZY (c) ชนิด NB50:50/N-BCZY 57

ภาพที่ 4.17 ภาพตัดขวางของฟิล์มที่พอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตจำนวน 10 รอบ ลงบนของแผ่นรองแอโนดต่างชนิดกัน (a) ชนิด NB10:90/N-BCZY (b) ชนิด NB30:70/N-BCZY (c) ชนิด NB50:50/N-BCZY 57

ภาพที่ 4.18 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY ที่พอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนของแผ่นรองที่มีชั้นแอโนดรูพูนต่ำต่างชนิดกัน หลังเผาผนึกร่วมที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ยืนไฟนาน 10 ชั่วโมง (a) ชนิด NB10:90/N-BCZY (b) ชนิด NB30:70/N-BCZY (c) ชนิด NB50:50/N-BCZY 59

ภาพที่ 4.19 ภาพตัดขวางของฟิล์ม BCZY ที่พอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนของแผ่นรองแอโนดที่มีชั้นแอโนดรูพูนต่ำต่างชนิดกัน หลังเผาผนึกร่วมที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ยืนไฟนาน 10 ชั่วโมง (a) ชนิด NB10:90/N-BCZY (b) ชนิด NB30:70/N-BCZY (c) ชนิด NB50:50/N-BCZY 60

ภาพที่ 4.20 XRD pattern แบบมุมต่ำของฟิล์ม BCZY ที่ขึ้นรูปบนแผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90/N-BCZY หลังเผาผนึกร่วมที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ยืนไฟนาน 10 ชั่วโมง 60

ภาพที่ 4.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90/N-BCZY ในช่วงอุณหภูมิการทดสอบ 550 - 700 องศาเซลเซียส 63

| | |
|---|----|
| ภาพที่ 4.22 ภาพตัดขวางของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90/N-BCZY หลังการทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีในช่วงอุณหภูมิ 400 - 700 องศาเซลเซียส..... | 64 |
| ภาพที่ 4.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB30:70/N-BCZY ในช่วงอุณหภูมิการทดสอบ 550 - 700 องศาเซลเซียส | 65 |
| ภาพที่ 4.24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่ทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีที่อุณหภูมิ 550 ± 10 องศาเซลเซียส โดยใช้แผ่นรองแอโนดต่างชนิดกัน | 67 |
| ภาพที่ 4.25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่ทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีที่อุณหภูมิ 600 ± 10 องศาเซลเซียส โดยใช้แผ่นรองแอโนดต่างชนิดกัน | 68 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันความต้องการใช้พลังงานของมนุษย์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง มนุษย์อาศัยแหล่งพลังงานหลักจากเชื้อเพลิงฟอสซิล ได้แก่ น้ำมันดิบ ถ่านหินและแก๊สธรรมชาติ ซึ่งเป็นพลังงานเชื้อเพลิงที่ใช้แล้วหมดไปและยังก่อให้เกิดปัญหาการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จากการเผาไหม้ เกิดมลภาวะกับสิ่งแวดล้อมและนำไปสู่ปัญหาภาวะโลกร้อน จากสาเหตุดังกล่าวทำให้นักวิทยาศาสตร์หันมาศึกษาค้นคว้าวิจัยและพัฒนาพลังงานทางเลือกอื่น ๆ ที่สามารถผลิตพลังงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ เป็นพลังงานสะอาดและไม่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานชีวมวล พลังงานน้ำและพลังงานไฮโดรเจน เป็นต้น

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) คือ อุปกรณ์เปลี่ยนพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงและก๊าซออกซิเจนให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง โดยไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยวโดยทั่วไปประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้าสองขั้วคือ ขั้วแคโทดและขั้วแอโนด โดยมีอิเล็กโทรไลต์อยู่ตรงกลางระหว่างขั้วทั้งสอง เซลล์เชื้อเพลิงได้รับความสนใจจากนักวิทยาศาสตร์ในการค้นคว้าวิจัยกันอย่างแพร่หลายสำหรับการเป็นเครื่องผลิตพลังงานไฟฟ้าทางเลือกใหม่ในอนาคต เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงในการผลิตไฟฟ้าได้ โดยไม่เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมและไม่มีเสียงดังรบกวนขณะทำงาน^(1,29) ในทางทฤษฎีเซลล์เชื้อเพลิงสามารถใช้งานกับอุปกรณ์ทุกชนิดที่ใช้พลังงานไฟฟ้าในการทำงาน

เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (solid oxide fuel cell, SOFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดที่ใช้วัสดุเซรามิก อาทิเช่น เซอร์โคเนียออกไซด์โดยดัดด้วยอิตเทรีย ซีเรียออกไซด์โดยดัดด้วยแกโดลิเนียม เป็นต้น เป็นอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีอุณหภูมิการทำงานที่สูงมากจึงไม่จำเป็นต้องใช้โลหะแพลตินัมที่มีราคาแพงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลายชนิดและมีความทนทานต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี แต่เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งมีข้อด้อย คือ ต้องเสียเวลาในการอุ่นเครื่องก่อนใช้งานให้มีอุณหภูมิสูงถึง 700 - 1000 องศาเซลเซียส และการทำงานที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดปัญหาในการสรรหาวัสดุที่เหมาะสมมาเป็นส่วนประกอบต่างๆ ในเซลล์เชื้อเพลิง เช่น วัสดุกันแก๊สรั่ว จึงทำให้มีงานวิจัยจำนวนมากพยายามลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลง เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน (protonic ceramic fuel cell, PCFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่สามารถนำโปรตอนได้ที่อุณหภูมิระดับกลาง⁽²⁻³⁾ (400 - 700 องศาเซลเซียส) จึงเป็นทางเลือกหนึ่งในการแก้ปัญหาข้างต้น

เนื่องจากมีอิเล็กโทรไลต์เป็นวัสดุเซรามิกออกไซด์ซึ่งมีสภาพนำโปรตอนได้ดีในช่วงอุณหภูมิระดับกลาง ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้เลือกเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ในการศึกษาการขึ้นรูปและทดสอบประสิทธิภาพการทำงาน

การเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนมีอยู่หลายวิธีด้วยกัน อาทิ เช่น การลดความหนาของอิเล็กโทรไลต์โดยการขึ้นรูปเป็นฟิล์มบาง ซึ่งจะช่วยลดความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์ลงได้ วิธีการขึ้นรูปฟิล์มบางบนแผ่นรองรับมีอยู่หลายวิธีด้วยกัน เช่น electroplating การตกเคลือบด้วยไอแบบไฟฟ้าเคมี (electrochemical vapor deposition, EVD) การตกเคลือบด้วยไอเคมี (chemical vapor deposition, CVD) การตกสะสมชั้นอะตอม (atomic layer deposition, ALD) และการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต (electrostatic spray deposition, ESD) ข้อดีของวิธีการขึ้นรูปโดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต คือ สามารถสร้างฟิล์มที่มีขนาดบางและความหนาสม่ำเสมอได้ทั้งในระดับไมโครเมตรและนาโนเมตร มีประสิทธิภาพสูง สามารถควบคุมสัณฐานของฟิล์มได้และใช้อุปกรณ์ที่มีราคาถูก การขึ้นรูปโดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตสามารถควบคุมให้ได้ฟิล์มที่มีโครงสร้างสัณฐานแตกต่างกันได้ง่ายโดยการปรับตัวแปรต่างๆ ได้แก่ ความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างหัวฉีดกับแผ่นรองรับ อัตราการไหลของสารตั้งต้น ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองรับ และเวลาที่ใช้ในการพอกพูนแบบละออง⁽⁴⁾

งานวิจัยนี้ได้ทำการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรองรับแอโนด โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแบเรียมซีเรียมเซอร์โคเนตเจือด้วยอิตเทรียม ได้แก่ ชนิดของสารตั้งต้น ชนิดและสัดส่วนของสารละลาย อัตราการไหลของสารละลาย ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองรับ อุณหภูมิแผ่นรองรับ ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองรับและเวลาที่ใช้ในการพอกพูนแบบละออง แล้วใช้แพลตฟอร์มเพสต์เป็นขั้วแคโทดเพื่อประกอบเป็นเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว จากนั้นนำเซลล์เชื้อเพลิงไปทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิระดับกลาง (400 - 700 องศาเซลเซียส)

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการขึ้นรูปแบบเรียมซีเรียมเซอร์โคเนตโดยดัดด้วยอิตเทรียม โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต

1.2.2 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ใช้แบบเรียมซีเรียมเซอร์โคเนตโดยดัดด้วยอิตเทรียมเป็นอิเล็กโทรไลต์ในช่วงอุณหภูมิระดับกลาง

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแบบเรียมซีเรียมเซอร์โคเนตโดยดัดด้วยอิตเทรียม ได้แก่ ชนิดของสารตั้งต้น ชนิดและสัดส่วนของตัวทำละลาย อัตราการไหลของสารละลาย ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรอง อุณหภูมิแผ่นรอง ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองและเวลาที่ใช้ในการพอกพูนแบบละออง

1.3.2 ศึกษาประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้แบบเรียมซีเรียมเซอร์โคเนตโดยดัดด้วยอิตเทรียมเป็นอิเล็กโทรไลต์แบบเซลล์เดี่ยวในช่วงอุณหภูมิระดับกลาง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ใช้แบบเรียมซีเรียมเซอร์โคเนตโดยดัดด้วยอิตเทรียมเป็นอิเล็กโทรไลต์ที่สามารถทำงานได้ในช่วงอุณหภูมิระดับกลาง

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ลักษณะทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell)

เซลล์เชื้อเพลิง คือ อุปกรณ์เปลี่ยนพลังงานเคมีที่มีในเชื้อเพลิงเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงโดยผ่านกระบวนการไฟฟ้าเคมี แต่ไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้จึงไม่มีการปล่อยก๊าซเสีย เช่น SO_x และ NO_x ซึ่งเป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม โดยทั่วไปเซลล์เชื้อเพลิงมีหลักการทำงานคล้ายกับแบตเตอรี่ แต่มีข้อแตกต่างกันตรงที่เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่อง ตราบที่ยังมีการป้อนเชื้อเพลิง เช่น ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซธรรมชาติ มีเทน เอทานอล เมทานอล และตัวออกซิเดนต์ เช่น ก๊าซออกซิเจน เข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้รับความสนใจสำหรับการเป็นเครื่องผลิตพลังงานไฟฟ้าทางเลือกใหม่ในอนาคต คือ เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตไฟฟ้าได้โดยไม่เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมและไม่มีเสียงดังรบกวนขณะทำงาน⁽¹⁾ ในทางทฤษฎี เซลล์เชื้อเพลิงสามารถใช้งานกับอุปกรณ์ทุกชนิดที่ใช้พลังงานไฟฟ้าในการทำงาน เซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยวโดยทั่วไปประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้าสองขั้วคือ ขั้วแคโทดและขั้วแอโนด โดยมีอิเล็กโทรไลต์อยู่ตรงกลางระหว่างขั้วทั้งสอง

2.1.1 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยวโดยทั่วไปประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้าสองขั้ว คือ ขั้วแคโทด (Cathode) และขั้วแอโนด (Anode) โดยมีอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) อยู่ตรงกลางระหว่างขั้วทั้งสอง โดยแต่ละส่วนประกอบต้องมีคุณสมบัติที่สำคัญคือ

2.1.1.1 คุณสมบัติของขั้วแอโนดและแคโทด

คุณสมบัติของขั้วแอโนดและแคโทดที่สำคัญคือ

1. สามารถนำอิเล็กตรอนได้ดี
2. ต้องเป็นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (แอโนด) หรือรีดักชัน (แคโทด)
3. มีความเสถียรทางเคมีในบรรยากาศออกซิเดชัน (แอโนด) หรือรีดักชัน (แคโทด)
4. มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับส่วนอื่นของเซลล์

- มีรูพรุนเพื่อที่จะให้แก๊สสามารถผ่านเข้าไปทำปฏิกิริยาได้

2.1.1.2 คุณสมบัติของอิเล็กโทรไลต์

คุณสมบัติของอิเล็กโทรไลต์ที่สำคัญคือ

- ไม่นำอิเล็กตรอน
- สามารถนำไอออนบวก เช่น H^+ หรือไอออนลบ เช่น O^{2-} CO_3^{2-} ได้ดี
- มีความเสถียรทางเคมีทั้งในบรรยากาศออกซิเดชันและรีดักชัน
- มีความหนาแน่นและไม่มีรูพรุนเพื่อที่จะไม่ให้เกิดเดินทางผ่านได้
- มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับส่วนอื่นของเซลล์

2.1.2 ชนิดและหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

2.1.2.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงมีอยู่หลายรูปแบบด้วยกัน โดยมีลักษณะการทำงานที่แตกต่างกันตามชนิดอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 5 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 2.1⁽⁵⁾ ได้แก่

- เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)
- เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ (alkaline fuel cell, AFC)
- เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid fuel cell, PAFC)
- เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอเนตหลอมเหลว (molten carbonate fuel cell, MCFC)
- เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ชนิดของแข็ง (solid oxide fuel cell, SOFC)

ตารางที่ 2.1 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงแบ่งตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์

| ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง | PEMFC | AFC | PAFC | MCFC | SOFC |
|----------------------------------|--|---|--|--|--|
| อิเล็กโทรไลต์ | พอลิเมอร์ | โพแทสเซียม-ไฮดรอกไซด์ (KOH) | กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) | โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) | ของแข็งทำจากสารประกอบเซรามิก |
| ไอออน | H^+ | OH^- | H^+ | CO_3^{2-} | O^{2-} |
| อุณหภูมิที่ทำงาน ($^{\circ}C$) | 60 - 80 | 90 - 100 | 175 - 200 | 600 - 800 | 600 - 1000 |
| ตัวเร่งปฏิกิริยา | Pt | Pt | Pt | Ni | Perovskite (ceramic) |
| เชื้อเพลิง | H_2 , CH_3OH | H_2 | H_2 | H_2 , CH_4 | H_2 , CH_4 , CO |
| ข้อดี | - ไม่ต้องใช้เวลาอุ่นเครื่อง - ใช้อุณหภูมิต่ำ - ไม่มีปัญหาการสึกกร่อนของอิเล็กโทรไลต์ | - ปฏิกิริยาที่แอโนดเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว | - ประสิทธิภาพ 85% - ใช้ H_2 ที่มีสิ่งเจือปนเป็นเชื้อเพลิงได้ | - ประสิทธิภาพสูง - ปรับชนิดของเชื้อเพลิงได้หลายแบบ | - ประสิทธิภาพสูง - ตัวเร่งปฏิกิริยาราคาถูก |
| ข้อเสีย | - ไวต่อเชื้อเพลิงที่มีสิ่งปนเปื้อน | - ให้เกิด CO_2 เป็นผลิตภัณฑ์ | - ใช้ Pt ซึ่งมีราคาแพง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา - ให้กระแสไฟฟ้าน้อย - ขนาดใหญ่ | - ใช้อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการสึกกร่อนและสารประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงเสียไป | - ใช้อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการสึกกร่อนและสารประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงเสียไป |

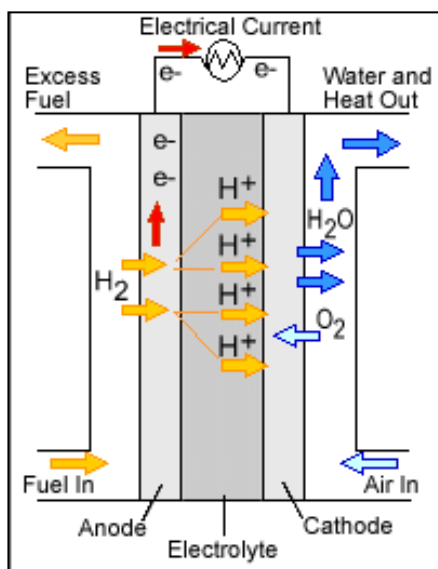
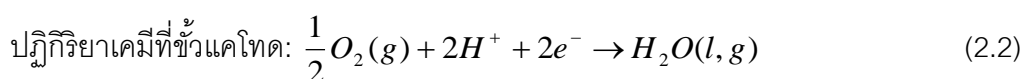
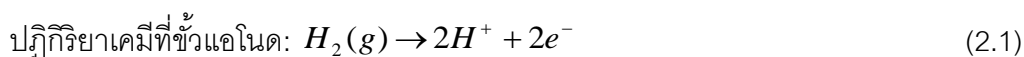
2.1.2.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิแดนท์ คือ เชื้อเพลิงไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าสู่ขั้วแอโนดเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ในขณะที่แก๊สออกซิเจนถูกป้อนเข้าสู่ขั้วแคโทดเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นส่งผลทำให้เกิดเป็นกระแสไฟฟ้าที่สามารถต่อเข้าวงจรภายนอกที่เชื่อมต่อระหว่างขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ผลผลิตสุทธิที่ได้จากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง คือ น้ำ ความร้อนและพลังงานไฟฟ้าเท่านั้น ซึ่งหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งได้ตามชนิดของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ออกเป็น 3 ประเภท คือ

1. หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิดนำโปรตอน (H^+)
2. หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิดนำออกซิเจนไอออน (O^{2-})
3. หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิดนำไอออนชนิดอื่นๆ เช่น CO_3^{2-}

1. หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิดนำโปรตอน (H^+)

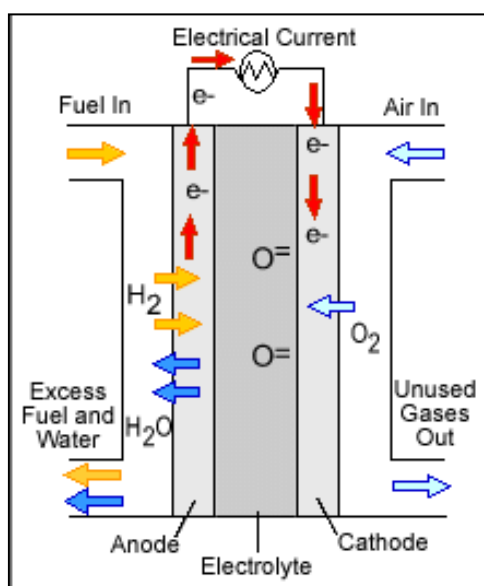
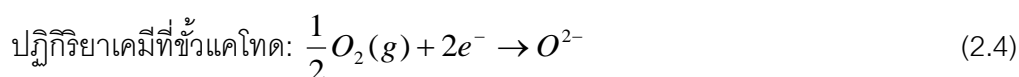
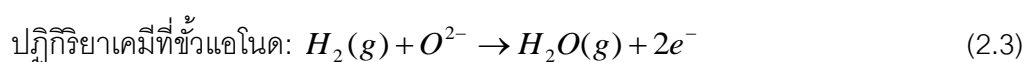
เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิดนำโปรตอน (H^+) ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) และเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid fuel cell, PAFC) เป็นต้น มีหลักการทำงานดังภาพที่ 2.1 โดยเชื้อเพลิงไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าสู่ขั้วแอโนด ในขณะที่แก๊สออกซิเจนจะถูกป้อนเข้าสู่ขั้วแคโทด แก๊สไฮโดรเจนจะแตกตัวเป็นโปรตอน (H^+) และอิเล็กตรอน ดังปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสมการ 2.1 ในขณะที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านวงจรภายนอกไปยังขั้วแคโทดเพื่อรีดิวซ์แก๊สออกซิเจน ออกซิเจนจะทำปฏิกิริยากับโปรตอนเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์มายังขั้วแคโทดเกิดเป็นน้ำ ดังปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสมการ 2.2



ภาพที่ 2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิดนำโปรตอน (H^+)⁽⁵⁾

2. หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิดนำออกซิเจนไอออน (O^{2-})

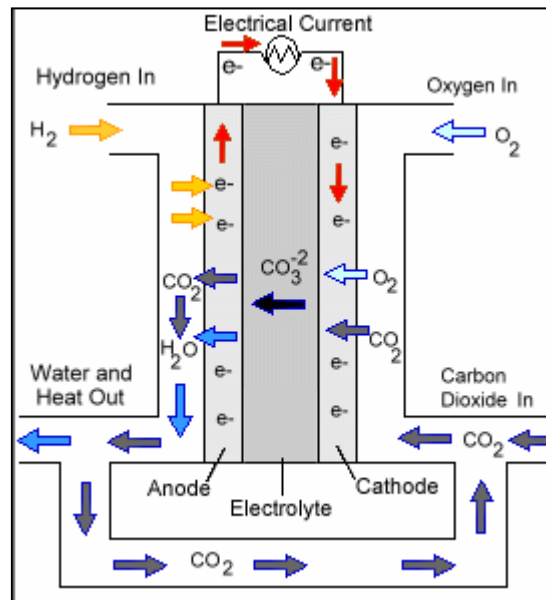
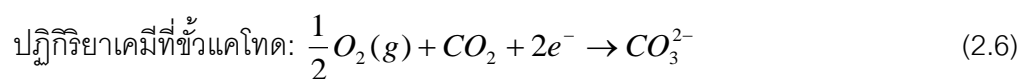
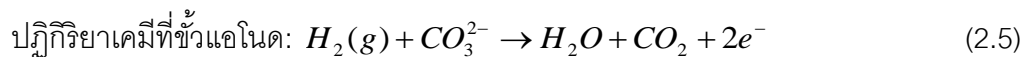
เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิดนำออกซิเจนไอออน (O^{2-}) ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ชนิดของแข็ง (solid oxide fuel cell, SOFC) ซึ่งมีหลักการทำงานดังภาพที่ 2.2 โดยเชื้อเพลิงไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าสู่ขั้วแอโนด ในขณะที่แก๊สออกซิเจนจะถูกป้อนเข้าสู่ขั้วแคโทด และรับอิเล็กตรอนที่มาจากขั้วแอโนดแตกตัวเป็นออกซิเจนไอออน (O^{2-}) ดังปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสมการ 2.4 ออกซิเจนไอออนจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์เข้าไปทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนด โดยมีอิเล็กตรอนและน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ดังปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสมการ 2.3



ภาพที่ 2.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิดนำเป็นออกซิเจนไอออน (O^{2-})⁽⁵⁾

3. หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิดนำไอออนชนิดอื่นๆ

เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิดนำไอออนชนิดอื่นๆ อาทิ เช่น เซลล์เชื้อเพลิงชนิดคาร์บอเนตหลอมเหลว (molten carbonate fuel cell, MCFC) เป็นต้น มีหลักการทำงานดังภาพที่ 2.3 โดยไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าสู่ขั้วแอโนด ในขณะที่แก๊สออกซิเจนผสมคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกป้อนเข้าสู่ขั้วแคโทด ที่ขั้วแอโนดแก๊สไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับคาร์บอเนตไอออน (CO_3^{2-}) ได้นำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่นำกลับมาใช้ได้ใหม่และอิเล็กตรอน ดังปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสมการ 2.5 อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านวงจรภายนอกผลิตกระแสไฟฟ้า เคลื่อนที่ต่อไปที่ขั้วแคโทดทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เกิดคาร์บอเนตไอออนกลับไปทดแทนคาร์บอเนตไอออนที่ใช้ในปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด ดังปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสมการ 2.6



ภาพที่ 2.3 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่อิเล็กโทรไลต์มีตัวนำเป็นไอออนชนิดอื่นๆ⁽⁵⁾

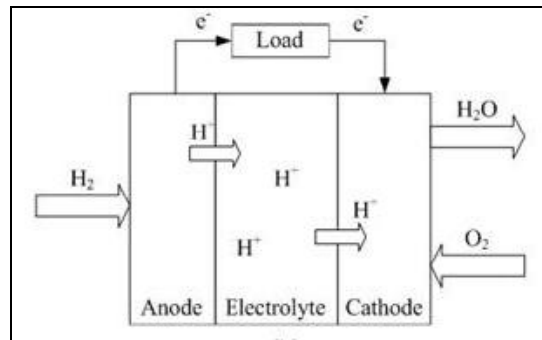
2.2 เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน (protonic ceramic fuel cell, PCFC)

โดยทั่วไปเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้วัสดุเซรามิกเป็นอิเล็กโทรไลต์สามารถแบ่งได้ 2 ประเภท คือ เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เซรามิกชนิดนำออกซิเจนไอออน ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ชนิดของแข็ง และ เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เซรามิกชนิดนำโปรตอน ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ชนิดของแข็ง เป็นเซลล์เชื้อเพลิงประเภทหนึ่งที่ใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพสูง ใช้วัสดุเซรามิก อาทิเช่น แบเรียมเซอริโคเนตโดปด้วยอิตเทรียม⁽⁶⁻⁷⁾ ซีเรียมออกไซด์โดปด้วยแกโดลิเนียม⁽⁸⁾ เป็นต้น เป็นอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิสูงจึงไม่จำเป็นต้องใช้โลหะแพลตินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลายชนิดและมีความทนทานต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี แต่เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ชนิดของแข็งมีข้อด้อย คือ ต้องเสียเวลาในการอุ่นเครื่องก่อนใช้งานให้มีอุณหภูมิสูงถึง 600 - 1000 องศาเซลเซียส และจากการทำงานที่อุณหภูมิสูง เซลล์เชื้อเพลิงอาจเกิดการแตกหักเนื่องจากเกิดความเค้นภายในหรือเกิดการขยายตัวทางความร้อนของวัสดุภายในเซลล์ นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จำเป็นต้องใช้วัสดุที่สามารถทนอุณหภูมิสูงได้ ทำให้เกิดปัญหาในการสรรหาวัสดุที่เหมาะสมมาเป็นส่วนประกอบต่างๆ ในเซลล์เชื้อเพลิง เช่น วัสดุกันแก๊สรั่ว⁽¹⁾ จึงทำให้มีงานวิจัยจำนวนมากพยายามลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลงมาในช่วงอุณหภูมิระดับกลาง

เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน คือ เซลล์เชื้อเพลิงที่มีอิเล็กโทรไลต์เป็นวัสดุเซรามิกออกไซด์ที่สามารถนำโปรตอนได้ที่อุณหภูมิระดับกลาง⁽²⁻³⁾ (400 - 700 องศาเซลเซียส) จึงเป็นทางเลือกหนึ่งในการแก้ปัญหาของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ชนิดของแข็ง เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนมีอิเล็กโทรไลต์เป็นวัสดุเซรามิกเช่นเดียวกับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ชนิดของแข็ง แต่มีหลักการทำงานคล้ายคลึงกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ดังภาพที่ 2.4 เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนสามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิระดับกลาง เนื่องจากมีอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นวัสดุเซรามิกที่มีโครงสร้างผลึกแบบ perovskite (ABO_3) เช่น แบเรียมซีเรตโดปด้วยอิตเทรียม (Y_2O_3 -doped $BaCeO_3$)⁽⁹⁾ ซึ่งมีสภาพการนำโปรตอนได้ดีในช่วงอุณหภูมิระดับกลาง แต่แบเรียมซีเรตโดปด้วยอิตเทรียมมีข้อเสีย คือ มีความเสถียรทางเคมีต่ำ เพราะสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำและทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์เกิดเป็นแบเรียมไฮดรอกไซด์และซีเรียมออกไซด์^(2, 9, 22) ทำให้เกิดปัญหาในการนำไปใช้งาน จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การผสมเซอริโคเนตซึ่งมีความเสถียรทางเคมีสูงเข้าไปในโครงสร้างของแบเรียมซีเรตจะช่วยทำให้วัสดุมีความเสถียรทางเคมีเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ แบเรียมซีเรตและแบเรียมเซอริโคเนตยังง่ายต่อการเกิดเป็น solid solution อีกด้วย^(10, 24-27) จากงานวิจัยต่างๆ ที่ศึกษาพบว่าแบเรียมซีเรียมเซอริโคเนตโดปด้วยอิตเทรียมเป็น

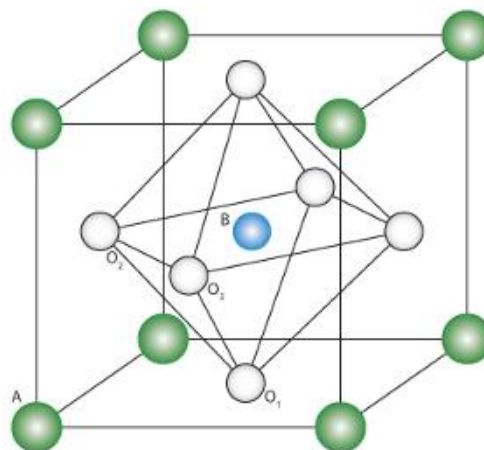
วัสดุเซรามิกที่มีค่าสภาพการนำโปรตอนสูงและมีความเสถียรทางเคมีในช่วงอุณหภูมิระดับกลาง งานวิจัยนี้จึงใช้แบเรียมซีเรียมเซอร์โคเนตโดปด้วยอิตเทรียมเป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน



ภาพที่ 2.4 ภาพจำลองลักษณะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนำโปรตอน

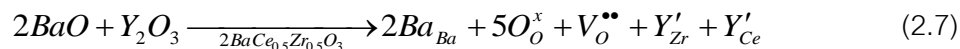
2.3 แบเรียมซีเรียมเซอร์โคเนตโดปด้วยอิตเทรียม ($\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.6}$, BCZY)

BCZY เป็นวัสดุเซรามิกที่มีโครงสร้างผลึกแบบ perovskite ดังแสดงในภาพที่ 2.5 เช่นเดียวกับ BaCeO_3 และ BaZrO_3 ซึ่งมี lattice parameter ใกล้เคียงกัน⁽²⁸⁾ มีสูตรทางเคมี คือ ABO_3 โดยที่ A site จะแทนที่ด้วย Ba ส่วน B site จะแทนที่ด้วย Zr^{4+} หรือ Ce^{4+} แทรกอยู่ในช่องว่างแบบออกตะฮีดรอล (octahedral) และไอออนของ Ba^{2+} และ O^{2-} อยู่ในโครงสร้างแบบ face-centered cubic (FCC)⁽³⁵⁾



ภาพที่ 2.5 โครงสร้างผลึกแบบ perovskite⁽¹²⁾

เมื่อไอออนของ Y^{3+} เข้าไปแทนที่ไอออนของ Zr^{4+} และ Ce^{4+} ทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนขึ้น (oxygen vacancy) เกิดการนำโปรตอนที่ดี ดังตัวอย่างในสมการที่ 2.7



2.4 การขึ้นรูปฟิล์มบางโดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต (electrostatic spray deposition, ESD)

การเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนนั้น มีอยู่หลายวิธีด้วยกัน อาทิเช่น การลดความหนาของอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งจะช่วยลดความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์ลงได้ งานวิจัยนี้จึงศึกษาการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ชนิด BCZY เป็นฟิล์มบาง

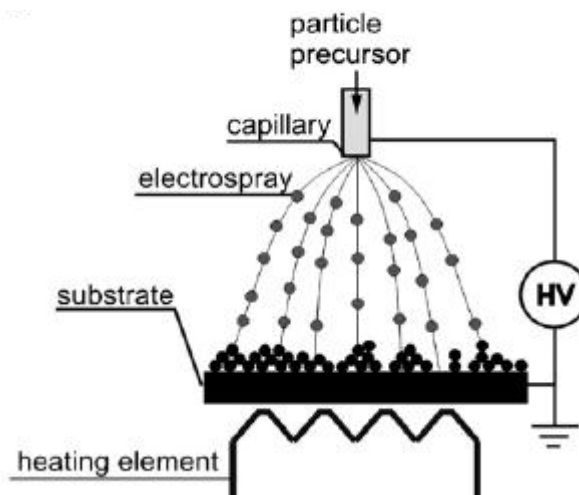
A. Jaworek และ A.T. Sobczyk⁽⁴⁾ ได้อธิบายว่ามีวิธีการขึ้นรูปฟิล์มบางบนแผ่นรองอยู่หลายวิธีด้วยกัน เช่น electroplating การตกเคลือบด้วยไอแบบไฟฟ้าเคมี (electrochemical vapor deposition, EVD) การตกเคลือบด้วยไอเคมี (chemical vapor deposition, CVD) การตกสะสมชั้นอะตอม (atomic layer deposition, ALD) และการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต (electrostatic spray deposition, ESD) นอกจากนี้ยังได้อธิบายถึงข้อดีของวิธีการขึ้นรูปโดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตไว้^(4, 30-33) คือ

1. สามารถสร้างฟิล์มที่มีขนาดบางและความหนาสม่ำเสมอได้ในระดับไมโครเมตรและนาโนเมตร
2. มีประสิทธิภาพสูง
3. สามารถควบคุมสัณฐานของฟิล์มได้
4. ใช้อุปกรณ์ที่มีราคาถูก

มีส่วนประกอบของเครื่องมือที่ใช้ในการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตอยู่ 3 ส่วน ดังภาพที่ 2.6 คือ

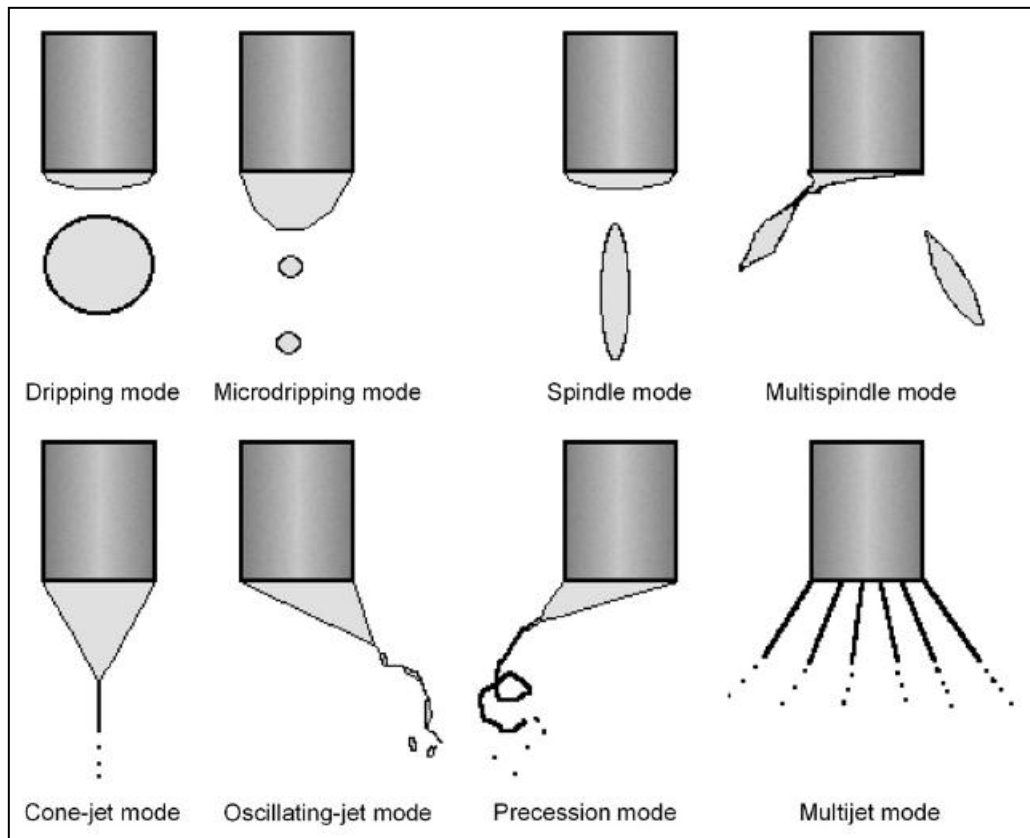
- (1) ส่วนของหัวเข็มและสารละลายที่ตั้งต้น
- (2) ส่วนที่ให้ความต่างศักย์
- (3) ส่วนที่ให้ความร้อน

การพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตสามารถใช้ขึ้นรูปฟิล์มบางที่มีโครงสร้างพื้นฐานแตกต่างกันได้ง่ายโดยการปรับตัวแปรต่างๆ ได้แก่ ความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างหัวฉีดกับแผ่นรอง อัตราการไหลของสารตั้งต้น ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรอง เวลาที่ใช้ในการพอกพูนแบบละอองและชนิดของสารละลายตั้งต้น

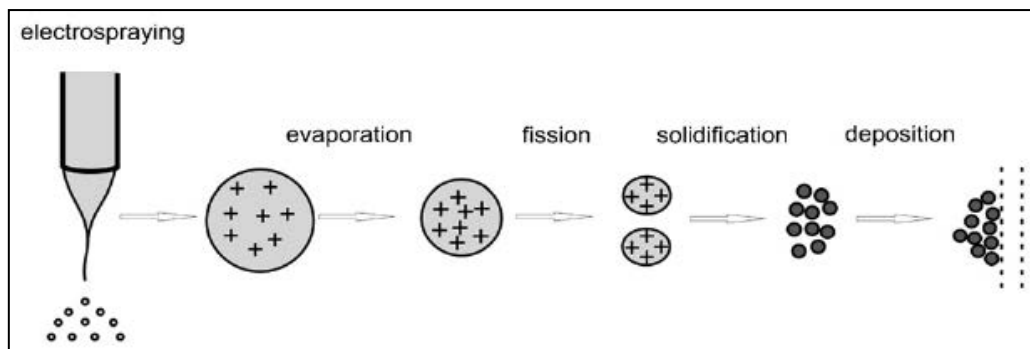


ภาพที่ 2.6 ภาพจำลองการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตและส่วนประกอบของเครื่องมือ⁽⁴⁾

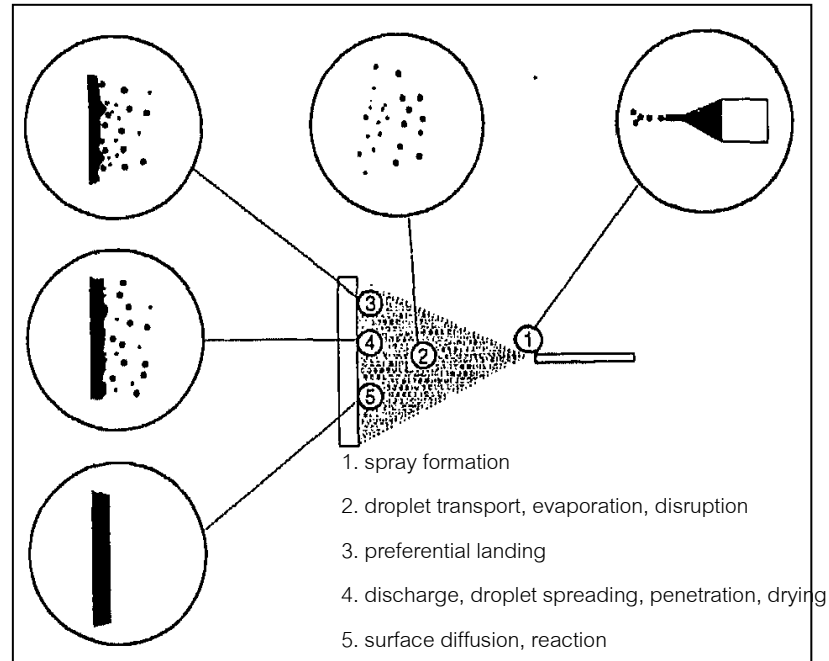
การพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตนั้นมียุ่หลายโหมดด้วยกัน ลักษณะของละอองที่แตกตัวออกมาในแต่ละโหมดก็มีความแตกต่างกัน โดยในงานวิจัยนี้ทำการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตในโหมด Taylor cone-jet ดังแสดงในภาพที่ 2.7 ซึ่งมีข้อดีคือ สามารถสร้างละอองที่มีขนาดเดียวกัน (monosized droplets) ได้ในระดับไมโครเมตร ซึ่งหลักการของการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต สามารถอธิบายได้ดังแสดงในภาพที่ 2.8 และ 2.9 คือ เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าระหว่างหัวฉีดกับแผ่นรอง โดยต่อขั้วบวกเข้ากับหัวฉีดและขั้วลบเข้ากับแผ่นรอง ทำให้สารละลายเกิดประจุบวกจำนวนมากแล้วผลักกันจนแตกตัวออกเป็นละออง (droplet) โดยละอองจะตกลงบนแผ่นรองที่ได้รับความร้อนและมีประจุลบ เกิดแผ่กระจายและระเหยของตัวทำละลายจนเกิดเป็นฟิล์มที่พอกพูนบนแผ่นรอง



ภาพที่ 2.7 ภาพจำลองการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตในโหมดต่างๆ⁽⁴⁾



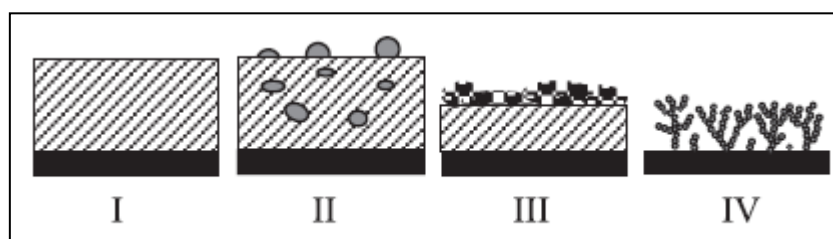
ภาพที่ 2.8 ภาพจำลองการแตกตัวของสารละลายจนกลายเป็นละออง (droplet)⁽⁴⁾



ภาพที่ 2.9 ภาพจำลองของกระบวนการสร้างฟิล์มโดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต⁽¹³⁾

ซึ่งลักษณะวิถยาของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง มีอยู่ 4 แบบ ดังแสดงในภาพที่ 2.10 คือ

- I. ฟิล์มที่มีความเรียบและหนาแน่นสูง (dense film)
- II. ฟิล์มที่มีความหนาแน่นสูงแต่มีอนุภาคเกาะอยู่ที่ผิวฟิล์ม (dense film with incorporated particles)
- III. ฟิล์มที่ผิวชั้นบนมีความพรุนตัวแต่ชั้นล่างมีความหนาแน่นสูง (porous top layer with dense bottom layer)
- IV. ฟิล์มที่มีความหนาแน่นต่ำและมีรูพรุนจำนวนมาก (fractal-like porous structure)



ภาพที่ 2.10 ภาพจำลองของลักษณะวิถยาของฟิล์มที่เกิดจากการขึ้นรูปโดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง⁽¹⁴⁾

2.5 ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นสามารถศึกษาได้จากค่าแรงดันวงจรมเปิด (open circuit voltage, OCV) และค่าแรงดันหรือความต่างศักย์วงจรมปิด (close circuit voltage) ที่วัดได้ขณะให้เชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนซ์ แรงดันวงจรมเปิด คือ ความต่างศักย์ของวงจรมเมื่อไม่มีการดึงกระแสไฟฟ้า ส่วนค่าแรงดันวงจรมปิด คือ ความต่างศักย์ของวงจรมเมื่อมีการดึงกระแสไฟฟ้า ค่าที่วัดได้สามารถนำมาคำนวณเป็นความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density) ดังแสดงในสมการที่ 2.8 และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์ (power density) ดังแสดงในสมการที่ 2.9 ได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าของเซลล์ ดังตัวอย่างในภาพที่ 2.11 ซึ่งจากการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถวิเคราะห์ประสิทธิภาพการทำงานได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (I-V Characteristic curve) ดังภาพที่ 2.12

$$\text{ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density)} = \frac{I}{A} \quad (2.8)$$

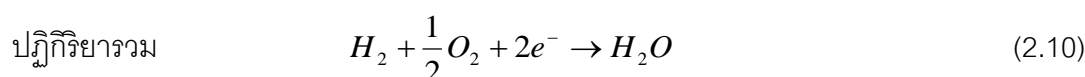
$$\text{ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์ (power density)} = \frac{IV}{A} \quad (2.9)$$

โดยที่ I คือ กระแสไฟฟ้า (current, A)

V คือ ความต่างศักย์ของเซลล์ (voltage, V)

และ A คือ พื้นที่ในการทำปฏิกิริยาของเซลล์ (active area, cm^2)

ปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ฮีโดรเจนและออกซิเจนนำโปรตอนที่ยึดกับอิเล็กตรอนและแคโทดแสดงดังสมการที่ 2.1 และ 2.2 ตามลำดับ โดยมีปฏิกิริยารวม แสดงดังสมการที่ 2.10 ซึ่งในทางทฤษฎีสามารถคำนวณแรงดันผันกลับ (reversible voltage, E หรือ theoretical electromotive force, EMF) ของเซลล์เชื้อเพลิงจากสมการที่ 2.11 และ 2.12⁽¹⁵⁾



$$\text{แรงดันผันกลับ (} E_{rev} \text{)} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (2.11)$$

แรงดันผันกลับ ณ อุณหภูมิต่างๆ
$$E_T = E^\circ + \frac{\Delta s^\wedge}{nF}(T - T.) \quad (2.12)$$

โดยที่ E_{rev} คือ แรงดันผันกลับ

ΔG คือ พลังงานเสรีของกิบส์

n คือ จำนวนโมลของอิเล็กตรอน

F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96485.34 C/mole)

E_T คือ แรงดันผันกลับทางทฤษฎีที่ได้จากการคำนวณ ณ อุณหภูมิต่างๆ

E° คือ แรงดันผันกลับทางทฤษฎี มีค่า 1.23 โวลต์

Δs^\wedge คือ เอนโทรปีของระบบ มีค่า -44.43 J/(mol.K) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิด H_2-O_2

T คือ อุณหภูมิใดๆ (K)

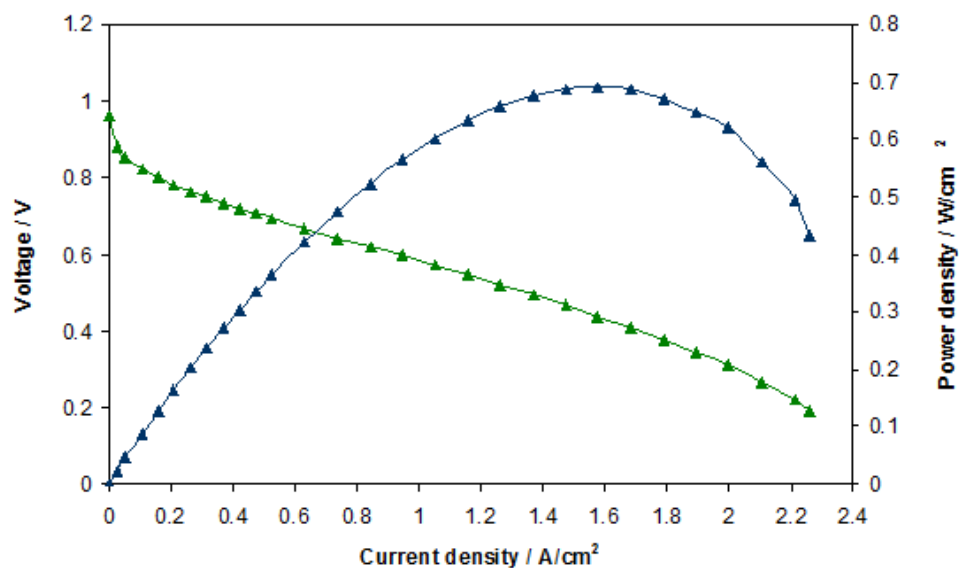
$T.$ คือ อุณหภูมิห้อง (298 K)

ตารางที่ 2.2 แรงดันผันกลับจากการคำนวณที่อุณหภูมิ 400 – 700 องศาเซลเซียส

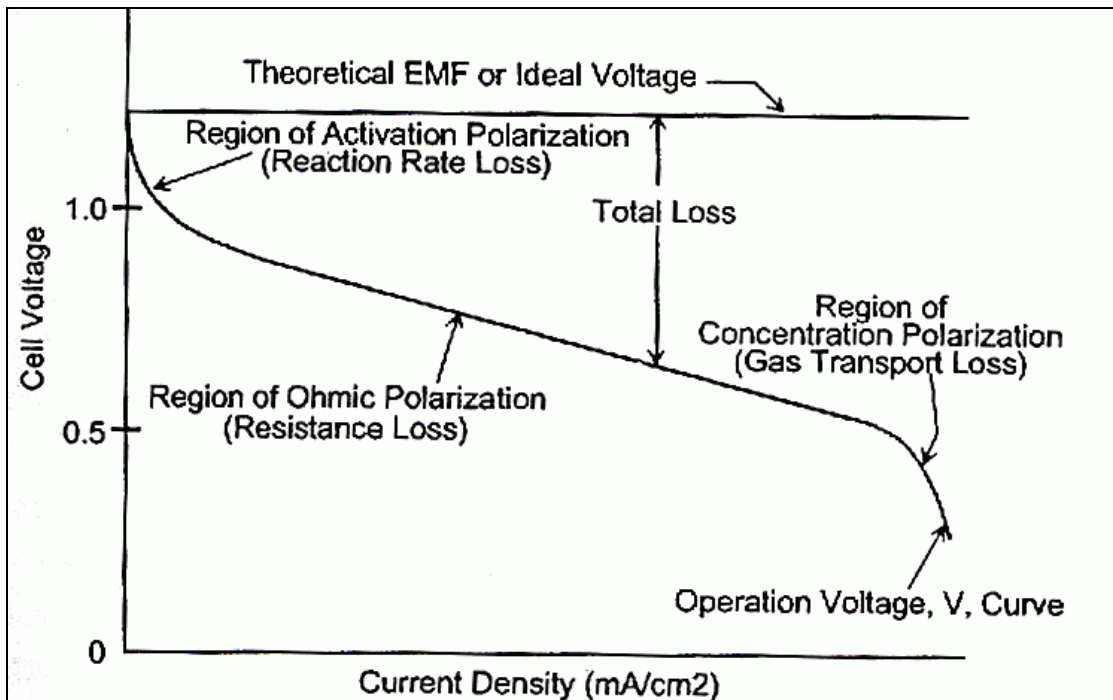
| อุณหภูมิ (°C) | แรงดันวงจรเปิดจากการคำนวณ (V) |
|---------------|-------------------------------|
| 400 | 1.144 |
| 500 | 1.121 |
| 550 | 1.109 |
| 600 | 1.097 |
| 700 | 1.074 |

ในทางทฤษฎี ความสัมพันธ์ของแรงดันวงจรเปิดของเซลล์เชื้อเพลิงและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าควรจะเป็นค่าคงที่โดยแรงดันวงจรเปิดควรมีค่าเท่ากับแรงดันผันกลับ แต่เนื่องจากข้อจำกัดในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงทำให้ความสามารถในการทำงานลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากสาเหตุสำคัญ⁽¹⁶⁾ คือ

1. การสูญเสียพลังงานภายในระบบเนื่องจากการทำปฏิกิริยาเคมี เรียกว่า activation losses
2. การสูญเสียพลังงานภายในระบบเนื่องจากความต้านทานภายในของอิเล็กโทรไลต์ ทำให้ความสามารถในการนำอิเล็กตรอนและโปรตอนต่ำลง เรียกว่า resistance losses หรือ ohmic losses
3. การสูญเสียพลังงานภายในระบบเนื่องจากอัตราการแพร่ของแก๊สเข้าไปทำปฏิกิริยาไม่เพียงพอ ทำให้การเกิดปฏิกิริยาน้อยลง เรียกว่า gas transport losses หรือ concentration losses



ภาพที่ 2.11 กราฟตัวอย่างแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันวงจรถัด แรงดันวงจรถัดและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในช่วง 0 – 2.4 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร⁽¹⁷⁾



ภาพที่ 2.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (I-V Characteristic curve) ⁽¹⁶⁾

ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าน้อยกว่าความต่างศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎี ซึ่งในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนกับแก๊สออกซิเจนจะได้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎี ประมาณ 1.23 โวลต์ ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แท้จริงของเซลล์เชื้อเพลิงจะสามารถเขียนได้โดยการนำเอาค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าทางเทอร์โมไดนามิกส์ของเซลล์เชื้อเพลิงลบออกด้วยค่าการสูญเสียของแรงดันไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจริงในระบบ ดังสมการที่ 2.12

$$V_{cell} = E_{thermo} - V_{act,cell} - V_{ohm,cell} - V_{conc,cell} \quad (2.12)$$

| | | |
|--------|-----------------|---|
| โดยที่ | V_{cell} | คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แท้จริงของเซลล์เชื้อเพลิง |
| | E_{thermo} | คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าทางเทอร์โมไดนามิกส์ของเซลล์เชื้อเพลิง |
| | $V_{act,cell}$ | คือ activation losses ของเซลล์เชื้อเพลิง |
| | $V_{ohm,cell}$ | คือ ohmic losses ของเซลล์เชื้อเพลิง |
| | $V_{conc,cell}$ | คือ concentration losses ของเซลล์เชื้อเพลิง |

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

H. Iwahara⁽¹⁸⁾ ได้ทำการทดลองพบว่า วัสดุเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบ perovskite (ABO_3) เช่น แบเรียมซีเรตโดปด้วยอิตเทรียม มีค่าการนำโปรตอนสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุที่นำโปรตอนด้วยกัน อาทิเช่น แคลเซียมเซอร์โคเนตโดปด้วยอินเดียม ซามาเรียมเซอร์โคเนตโดปด้วยอิตเทรียม

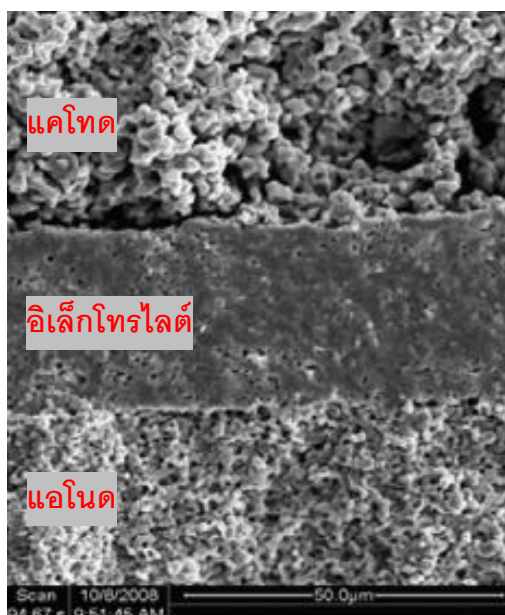
N. Taniguchi และคณะ⁽⁹⁾ ได้ทำการทดลองพบว่า วัสดุเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบ perovskite (ABO_3) เช่น แบเรียมซีเรตโดปด้วยอิตเทรียม มีความเสถียรทางเคมีต่ำ เพราะสามารถเกิดปฏิกิริยากับน้ำและสลายตัวเป็นแบเรียมไฮดรอกไซด์และซีเรียมออกไซด์

E. Fabbri และคณะ⁽¹⁰⁾ ได้ทำการทดลองพบว่า การผสมแบเรียมเซอร์โคเนตซึ่งมีความเสถียรทางเคมีสูงเข้าไปในโครงสร้างของแบเรียมซีเรตจะช่วยให้วัสดุมีความเสถียรทางเคมีเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ แบเรียมซีเรตและแบเรียมเซอร์โคเนตยังง่ายต่อการเกิดเป็นสารละลายของแข็งอีกด้วย

R.V. Kumar และคณะ⁽¹⁹⁾ ได้ทำการทดลองพบว่า ตัวโดป (In, Y, Gd, Sm) ที่โดปในแบเรียมซีเรตและแบเรียมเซอร์โคเนตที่เกิดเป็นสารละลายของแข็ง ($BaCe_{0.45}Zr_{0.45}M_{0.1}O_{3-\delta}$, $M=In, Y, Gd, Sm$) นั้น ให้ค่าสภาพการนำ (conductivity) ที่ต่างกัน โดยพบว่า การโดปด้วยอิตเทรียมนั้น ให้ค่าสภาพการนำสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวโดปอื่นๆ

Y. Guo และคณะ⁽¹¹⁾ ได้ทำการศึกษาสัดส่วนของเซอร์โคเนียมที่ใส่ในแบเรียมซีเรตโดปด้วยอิตเทรียม ($BaZr_yCe_{0.8-y}Y_{0.2}O_{3-\delta}$, BZCY_y) มีผลต่อค่าการนำโปรตอนด้วยและพบว่า BZCY_y จะเกิดการสลายตัวเป็นแบเรียมคาร์บอเนตเมื่อ $y \leq 0.3$ และโครงสร้างแบบ perovskite จะปรากฏที่ $y \geq 0.4$ นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบค่า y ที่ 0.0, 0.4 และ 0.8 พบว่าค่าสภาพการนำโปรตอนเรียงลำดับจากมากสุดไปหาน้อยสุด คือ ที่ $y = 0.0, 0.4$ และ 0.8 ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า สัดส่วนที่ดีที่สุดในการทดลองนี้ คือ $BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ เพราะเป็นสัดส่วนที่ค่าสภาพการนำโปรตอนมากที่สุดโดยที่ยังคงโครงสร้างแบบ perovskite อยู่ ซึ่งในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาในส่วนของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้แอนไอออนชนิดที่มีสัดส่วนของ NiO ต่อ BCZY_{0.4} เท่ากับ 60 ต่อ 40 โดยน้ำหนัก และใช้ $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) เป็นแคโทด โดยผงของ BSCF และ BZCY เตรียมด้วยวิธี EDTA-citrate complexing sol-gel ขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยวโดยเริ่มจากการขึ้นรูปแอนไอออนด้วยวิธีอัดแบบทิศทางเดียวเป็นเม็ดกลมแบนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตรแล้วจึงชั่งผง BZCY_{0.4} ที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ 0.03 กรัม เกลบบนเม็ดแอนไอออนแล้วอัดอีกครั้งร่วมกัน (co-pressing) ใช้ความดัน 300 เมกกะพาสคัล แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส เป็นไฟนาน 5 ชั่วโมง จากนั้นจึงเตรียมแคโทดโดยนำผง BSCF มาผสมกับกลีเซอรอล ไอโซโพรพิลและ

เอทธิลีนไกลคอลแล้วบดมิลล์ร่วมกันจนกลายเป็น BSCF slurry จากนั้นจึงป้าย BSCF slurry ลงบนผิวอิเล็กโทรไลต์ที่อัดเป็นเม็ดร่วมกับแอโนด โดยมี active area 0.48 ตารางเซนติเมตร จากนั้นจึงเผาเซลล์เดี่ยวที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ยืนไฟนาน 2 ชั่วโมง จากการทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เดี่ยว (ภาพที่ 2.13) ที่ใช้อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนที่มีน้ำ 3 เปอร์เซ็นต์ 40 มิลลิลิตร/นาที พบว่าแรงดันวงจรถัดอยู่ที่ 1.075 โวลต์ โดยความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์อยู่ที่ 140 – 180 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร ในช่วง 550 - 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



ภาพที่ 2.13 ภาพตัดขวางของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว⁽¹¹⁾

P. Sawant และคณะ⁽²⁰⁾ ได้ทำการทดลองพบว่าสัดส่วนของเซอร์โคเนียมที่ใส่ในแบเรียมซีเรตโดปด้วยอิตเทรียม ($\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-6}$, BCZY_x) โดยที่ $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ และ 0.8 มีผลต่อความเสถียรทางเคมีและค่าการนำโปรตอน โดยสัดส่วนที่ $x \geq 0.4$ มีความเสถียรทางเคมี ยังคงโครงสร้างแบบ perovskite ไว้ได้โดยไม่เกิดปฏิกิริยากับน้ำแล้วสลายตัวเป็นแบเรียมไฮดรอกไซด์และไม่เกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แล้วสลายตัวเป็นแบเรียมคาร์บอเนต นอกจากนี้ค่าสภาพการนำโปรตอนจะลดลงเมื่อสัดส่วนของเซอร์โคเนียมมากขึ้น ดังนั้นสัดส่วนที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ชนิดนำโปรตอน คือ $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-6}$

K. Somroop และคณะ⁽²¹⁾ ได้ทำการทดลองขึ้นรูปแบเรียมเซอร์โคเนตโดปด้วยอิตเทรียม (BYZ) ด้วยวิธีการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si และแผ่นรอง

อิตเทรียมสเตรบิลไลท์เซอร์โคเนีย (YSZ) โดยสภาวะที่ใช้ศึกษา คือ ความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรอง 10 – 15 กิโลโวลต์ อุณหภูมิแผ่นรอง 200 - 350 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของสารละลายเป็น 1.4 - 4.2 มิลลิลิตร/ชั่วโมง ที่ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรอง 6 เซนติเมตร พบว่าได้ฟิล์มที่มีความหนาในช่วง 1-2 ไมโครเมตร โดยฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นและมีความเป็นเนื้อเดียวกัน จากการวิเคราะห์ผล XRD พบเฟสของ BYZ บนแผ่นรอง YSZ แต่ไม่พบเฟสของ BYZ บนแผ่นรอง SiO₂/Si เนื่องจาก BYZ มีโครงสร้างผลึกใกล้เคียงกับ YSZ มากกว่า

จากผลการทดลองของงานวิจัยข้างต้น งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษารูปร่างเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้ BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-δ} (BCZY) เป็นอิเล็กโทรไลต์โดยการพอกพูนแบบละลายด้วยไฟฟ้าสัติลงบนแผ่นรอง SiO₂/Si และแผ่นรอง NiO ผสม BCZY ในอัตราส่วน 60:40 โดยน้ำหนัก โดยใช้สภาวะการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์จากงานวิจัยของ K. Somroop และคณะ⁽²¹⁾

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการขึ้นรูปอิเล็กทรอนิกส์โพลีเมอร์โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรองแอโนดและแผ่นรอง SiO₂/Si โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY ได้แก่ ชนิดของสารละลายตั้งต้น อัตราการไหลของสารละลาย ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรอง คุณสมบัติแผ่นรอง ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองและเวลาที่ใช้ในการพอกพูนแบบละออง จากนั้นศึกษาการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวโดยใช้แพลตินัมเพสต์เป็นขั้วแคโทด แล้วทำการทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงในช่วงอุณหภูมิระดับกลาง (400 - 700 องศาเซลเซียส) โดยใช้เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell test station) ศึกษาโครงสร้างจุลภาคของแต่ละส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงด้วยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM) และศึกษาเฟสของแต่ละองค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD)

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองนี้สามารถจำแนกออกเป็น 3 ส่วน ตามส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว คือ อิเล็กโทรไลต์ แอโนดและแคโทด ดังแสดงในตารางที่ 3.1 - 3.3 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมสารละลายสำหรับขึ้นรูปอิเล็กทรอนิกส์โพลีเมอร์

| สารเคมี | สูตรเคมี | บริษัท | Cas no |
|--|--|---------|--------------|
| Barium chloride dihydrate, 99.999+% metals basis | BaCl ₂ ·2H ₂ O | Aldrich | 10326-27-9 |
| Barium acetate | Ba(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ | Ajax | 01AJ-B080-AR |
| Yttrium (III) chloride hexahydrate, 99.99% metals basis | YCl ₃ ·6H ₂ O | Aldrich | 10025-94-2 |
| Yttrium (III) acetate hydrate, 99.9% metals basis | Y(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ ·4H ₂ O | Aldrich | 304675-69-2 |

| | | | |
|---|-------------------------------|----------|-------------|
| Zirconium (IV) acetylacetonate, 98% | $Zr(C_5H_7O_2)_4$ | Aldrich | 17501-44-9 |
| Cerium(III) acetylacetonate hydrate | $Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$ | Aldrich | 206996-61-4 |
| Zinc oxide | ZnO | Inframat | 3N-0801 |
| Deionized water | H ₂ O | - | - |
| Diethylene glycol monobutyl ether, $\geq 99\%$ (Butyl carbitol) | $C_8H_{18}O_3$ | Aldrich | 112-34-5 |

ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแผ่นรองแอโนดชนิด NiO ผสม BCZY

| สารเคมี | สูตรเคมี | บริษัท | Cas no |
|---|-------------------------------|-----------------|-----------|
| Nickel(II) oxide 99.99% trace metals basis | NiO | Aldrich | 1313-99-1 |
| Nickel(II) oxide, 99.9%, nano powder (30 nm) | NiO | MTI Corporation | - |
| Barium carbonate, 99%, nano powder (<50 nm) | BaCO ₃ | MTI Corporation | - |
| Yttrium oxide, 99.99%, nano powder (20-40 nm) | Y ₂ O ₃ | MTI Corporation | - |
| Zirconium oxide, 99.99%, nano powder (20-30 nm) | ZrO ₂ | MTI Corporation | - |
| Cerium oxide, 99.9%, nano powder (30-50 nm) | CeO ₂ | MTI Corporation | - |
| Isopropyl alcohol (2-propanol), 99.5% Grade AR | $C_3H_8O_3$ | QRèC | 67-63-0 |
| Corn flour | $(C_6H_{10}O_5)_n$ | Knorr | 9005-25-8 |

ตารางที่ 3.3 สารเคมีที่ใช้ในการขึ้นรูปขั้วแคโทด

| สารเคมี | สูตรเคมี | บริษัท | Cas no |
|----------------|----------|---------|-----------|
| Platinum paste | Pt | Heraeus | CL11-6109 |

3.1.2 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองนี้แบ่งออกเป็น 4 ส่วน ตามการใช้งาน ได้แก่ วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมผง BCZY และแผ่นรองแอโนดชนิด NiO ผสม BCZY วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการพอกพูนแบบละเอียดด้วยไฟฟ้าสถิต วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการเผาผนึกและวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง ดังแสดงในตารางที่ 3.4 - 3.7 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.4 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมผง BCZY และแผ่นรองแอโนดชนิด NiO ผสม BCZY

| วัสดุอุปกรณ์ | รายละเอียด |
|--|--|
| ขวด high density polyethylene (HDPE) | 125 มิลลิลิตร |
| ลูกบิด 3 mol% yttria stabilized zirconia (YSZ) | เส้นผ่านศูนย์กลาง 3 และ 5 มิลลิเมตร |
| กระดาษขึงสาร | - |
| เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง | Sartorius, BP 221S |
| โมลด์สำหรับอัดเม็ด | เส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร |
| เครื่องอัดไฮดรอลิก | NPa, NT-100H, S28-89 |
| เครื่องสำหรับบอลมิลล์ | U.S. STONEWARE EAST PALESTING., OH 44413, Serial No. CZ-02002 |
| ตู้อบลมร้อน | BINDER, 9010-0082 FD 53, Serial No. 03-48639 |

ตารางที่ 3.5 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต

| วัสดุอุปกรณ์ | รายละเอียด |
|-----------------------------------|--|
| อะลูมิเนียมฟอยล์ | DIAMOND HEAVY DUTY 3.48 ตารางเมตร (7.62 เมตร x 45.7 เซนติเมตร) |
| สายยาง | เส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร |
| เข็มฉีดยา | NIPRO, 20G x 1", 0.9 x 25 มิลลิเมตร |
| หลอดฉีดยา | NIPRO, 10 มิลลิลิตร |
| เครื่องฉีดสารละลาย (syringe pump) | NE-300 "Just infusion" TM |
| เทอร์โมคัปเปิล | FLUKE 179, TRUE RMS MULTIMETER |
| เครื่องให้ความร้อน (hot plate) | Clifton CERASTIR, Serial No.1357 |
| เครื่องจ่ายไฟฟ้าแรงดันสูง | SPELLMAN, SL300 |

ตารางที่ 3.6 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการเผาผนึก

| วัสดุอุปกรณ์ | รายละเอียด |
|--------------------|--|
| Alumina crucible | Cylindrical shape, Rectangular shape |
| แผ่นรอง yttria | - |
| เตา | LINDBERG, LCC 125PC, Serial No. Z20D-193992-ZD |
| เตา (tube furnace) | MODEL: WF 10-34 SHIMAX MAC3D |
| เตา (tube furnace) | CARBOLITE Serial No. 12/96/3168 |

ตารางที่ 3.7 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

| วัสดุอุปกรณ์ | รายละเอียด |
|--|--|
| ซิลเวอร์เมช (silver current collecting mesh) | 40 เมช, เส้นผ่านศูนย์กลางของลวด 0.11 มิลลิเมตร, Item #: 321202 |
| ลวดซิลเวอร์ (silver wire) | เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.2 มิลลิเมตร, Cat. #73700 |

| | |
|--|---|
| เซรามิกซีล (ceramic seal) | Aremco Ceramabond™ 552 |
| แก๊สไฮโดรเจน | PRAXAIR, 99.99 เปอร์เซนต์ |
| แก๊สไนโตรเจน | PRAXAIR |
| แก๊สออกซิเจน | PRAXAIR |
| ตัวต้านทาน | 50 Ω - 10 M Ω |
| มัลติมิเตอร์ | FLUKE 189, TRUE RMS MULTIMETER |
| เตา (split tube furnace) | Carbolite 2461 |
| Process temperature control rings (PTCR) | FERRO, PTCR ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง |

3.2 วิธีดำเนินการวิจัย

3.2.1 การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ การขึ้นรูปฟิล์ม BCZY ที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรองและการเตรียมสารตั้งต้นชุด A และ B จากสารละลาย

3.2.1.1 การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์

การเตรียมสารละลายที่ใช้สำหรับขึ้นรูปฟิล์ม BCZY จะเตรียมจากสารตั้งต้นที่ใช้ แบ่งเป็น 2 ชุด คือ

(i) สารตั้งต้นชุด A ใช้สารเคมีที่ประกอบไปด้วย $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ และ $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ เตรียมให้มีความเข้มข้น 0.08 mol/L ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียม คือ ชั่งสารตั้งต้นตามปริมาณที่ได้คำนวณไว้ ทำการแยกละลายสารตั้งต้น โดยที่ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ละลายในน้ำปราศจากไอออน $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ และ $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ละลายใน butyl carbitol โดยมีสัดส่วนของตัวทำละลายที่ใช้แสดงในตารางที่ 3.8 จากนั้นนำไปกวนให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนสารเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วจึงนำมาเทกวนรวมกันอีกครั้งเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง

(ii) สารตั้งต้นชุด B ใช้สารเคมีที่ประกอบไปด้วย $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ และ $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ เตรียมให้มีความเข้มข้น 0.08 mol/L ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียม คือ ชั่งสารตั้งต้นตามปริมาณที่ได้คำนวณไว้ ทำการแยกละลายสารตั้งต้น โดยที่

$Ba(C_2H_3O_2)_2$ และ $Y(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$ ละลายในน้ำปราศจากไอออน $Zr(C_5H_7O_2)_4$ และ $Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$ ละลายใน butyl carbitol โดยมีสัดส่วนของตัวทำละลายที่ใช้แสดงในตาราง 3.8 จากนั้นนำไปกวนให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนสารเป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 40 - 50 องศาเซลเซียส แล้วจึงนำมาเทกวนรวมกันอีกครั้งเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 - 50 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 3.8 สัดส่วนของตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย

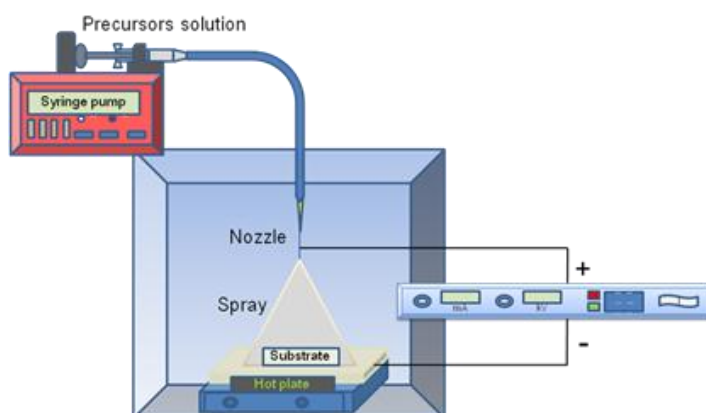
| ชุดของสารตั้งต้น | สารตั้งต้น | สัดส่วนตัวทำละลายโดยปริมาตร น้ำปราศจากไอออน:butyl carbitol |
|------------------|---|--|
| A100:0 | $BaCl_2 \cdot 2H_2O + YCl_3 \cdot 6H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4 + Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$ | 100:0 |
| A75:25 | $BaCl_2 \cdot 2H_2O + YCl_3 \cdot 6H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4 + Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$ | 75:25 |
| A67:33 | $BaCl_2 \cdot 2H_2O + YCl_3 \cdot 6H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4 + Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$ | 67:33 |
| A50:50 | $BaCl_2 \cdot 2H_2O + YCl_3 \cdot 6H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4 + Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$ | 50:50 |
| A33:67 | $BaCl_2 \cdot 2H_2O + YCl_3 \cdot 6H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4 + Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$ | 33:67 |
| B100:0 | $Ba(C_2H_3O_2)_2 + Y(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4 + Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$ | 100:0 |
| B80:20 | $Ba(C_2H_3O_2)_2 + Y(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4 + Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$ | 80:20 |
| B60:40 | $Ba(C_2H_3O_2)_2 + Y(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4 + Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$ | 60:40 |
| B40:60 | $Ba(C_2H_3O_2)_2 + Y(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4 + Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$ | 40:60 |

3.2.1.2 การขึ้นรูปฟิล์ม BCZY ที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์โดยการพอกพูนแบบ ละอองด้วยไฟฟ้าสถิต

การติดตั้งอุปกรณ์สำหรับขึ้นรูปฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต (ภาพที่ 3.1) มีขั้นตอนดังนี้

1. วางแผ่นรองบนเครื่องให้ความร้อนที่คลุมด้วยแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์
2. ปรับอุณหภูมิของเครื่องให้ความร้อนไปยังอุณหภูมิที่ใช้พอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต ในช่วง 200 - 350 องศาเซลเซียส โดยใช้เทอร์โมคัปเปิลวัดอุณหภูมิที่แผ่นรอง รอจนอุณหภูมิคงที่
3. บรรจूसารละลายอิเล็กโทรไลต์ในหลอดฉีดยาแล้วต่อหัวเข็มและติดตั้งเข้ากับเครื่องฉีดสารละลาย
4. ตั้งค่าอัตราการไหลของสารละลายของเครื่องฉีดสารละลายในช่วง 1.4 - 4.2 มิลลิลิตร/ชั่วโมง
5. วางแผ่นรองแล้วปรับระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองในช่วง 4 - 8 เซนติเมตร
6. ต่อขั้วบวกกับปลายเข็มและขั้วลบกับแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์
7. เปิดเครื่องจ่ายไฟฟ้าแรงดันสูงและปรับค่าความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มกับแผ่นรองในช่วง 10 - 15 กิโลโวลต์
8. กดปุ่มเริ่มการทำงานของเครื่องจ่ายไฟฟ้าแรงดันสูงและเครื่องฉีดสารละลาย

โดยมีสภาวะที่ใช้ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY ตามตารางที่ 3.9 - 3.11



ภาพที่ 3.1 ภาพจำลองการติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต

ตารางที่ 3.9 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO₂/Si ของสารละลายชุด A

| ตัวแปร | สภาวะ A1 | สภาวะ A2 | สภาวะ A3 | สภาวะ A4 |
|---|----------|--------------------|---------------|----------|
| ความต่างศักย์ (กิโลโวลต์) | 10, 15 | 10 | 10 | 10 |
| อุณหภูมิแผ่นรอง (องศาเซลเซียส) | 250 | 200, 250, 300, 350 | 350 | 350 |
| อัตราการไหลของสารละลาย (มิลลิลิตร/ชั่วโมง) | 2.8 | 2.8 | 1.4, 2.8, 4.2 | 1.4 |
| ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรอง (เซนติเมตร) | 6 | 6 | 6 | 4, 6, 8 |
| เวลาที่ใช้ (นาที) | 60 | 60 | 60 | 60 |

ตารางที่ 3.10 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO₂/Si ของสารละลายชุด B

| ตัวแปร | สภาวะ B1 | สภาวะ B2 | สภาวะ B3 | สภาวะ B4 |
|---|----------|--------------------|---------------|----------|
| ความต่างศักย์ (กิโลโวลต์) | 10, 15 | 10 | 10 | 10 |
| อุณหภูมิแผ่นรอง (องศาเซลเซียส) | 250 | 200, 250, 300, 350 | 250 | 250 |
| อัตราการไหลของสารละลาย (มิลลิลิตร/ชั่วโมง) | 2.8 | 2.8 | 1.4, 2.8, 4.2 | 2.8 |
| ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรอง (เซนติเมตร) | 6 | 6 | 6 | 4, 6, 8 |
| เวลาที่ใช้ (นาที) | 60 | 60 | 60 | 60 |

ตารางที่ 3.11 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อเฟสและโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตของสารละลาย A33:67 และ B40:60

| ตัวแปร | สภาวะ 1 | สภาวะ 2 | สภาวะ 3 | สภาวะ 4 |
|---|---------|---------|---------|------------------------|
| ความต่างศักย์ (กิโลโวลต์) | - | - | 10 | 10 |
| อุณหภูมิแผ่นรอง (องศาเซลเซียส) | 350 | 250 | 250 | 250 |
| อัตราการไหลของสารละลาย (มิลลิลิตร/ชั่วโมง) | 1.4 | 2.8 | 2.8 | 2.8 |
| ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรอง (เซนติเมตร) | 8 | 6 | 6 | 6 |
| เวลาที่ใช้ (นาที) | 120 | 120 | 120 | 30 |
| จำนวนรอบในการพอกพูน (รอบ) | 1 | 1 | 1 | 2, 4, 6 * 8, 10, 12 |

* เผาเนื้อรวมชิ้นงานที่ 900 องศาเซลเซียส ยืนไฟนาน 1 ชั่วโมง ในทุกรอบของการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต

3.2.1.3 การเตรียมสารตั้งต้นชุด A และ B จากสารละลายเพื่อศึกษาอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสม

การเตรียมสารตั้งต้นชุด A และ B จากสารละลายเพื่อศึกษาการเกิดเฟส ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ช่วง 950 -1350 องศาเซลเซียส มีขั้นตอนดังนี้

- นำสารละลายชุด A และ B มาทำการระเหยตัวทำละลายเพื่อให้ได้ผงของสารตั้งต้นชุด A และ B ตามลำดับ โดยใช้สภาวะ 1 และ 2 ในตารางที่ 3.11
- นำผงของสารตั้งต้นที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 950 – 1350 องศาเซลเซียส ยืนไฟนาน 10 ชั่วโมง ด้วยอัตราความร้อน 5 องศาเซลเซียส/นาที

3.2.2 การเตรียมแผ่นรอง

แผ่นรองที่ใช้ในการศึกษาในงานวิจัยนี้มี 2 ชนิด ได้แก่ แผ่นรอง SiO₂/Si (SiO₂/Si wafer) และแผ่นรองแอโนดชนิด NiO ผสม BCZY

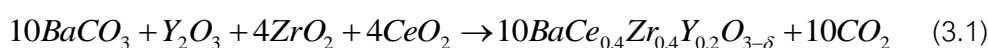
3.2.2.1 แผ่นรอง SiO₂/Si (SiO₂/Si wafer)

ในงานวิจัยนี้ทำการตัดแผ่นรองซิลิคอนชนิดที่มีชั้นของ SiO₂ หนา 700 นาโนเมตร เคลือบอยู่บนชั้น Si ให้มีขนาด 5x5 มิลลิเมตร และทำความสะอาดด้วย isopropanol เช็ดจนไม่มีคราบก่อนนำไปใช้ โดยแผ่นรอง SiO₂/Si ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้รับความอนุเคราะห์จาก ดร.พงศ์พันธ์ จินดาอุดม นักวิจัยศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC)

3.2.2.2 แผ่นรองแอโนดชนิด NiO ผสม BCZY

มีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

1. เตรียมผง BCZY โดยการชั่งสาร BaCO₃, Y₂O₃, ZrO₂ และ CeO₂ ตามสมการของการเกิดปฏิกิริยาเคมี (สมการที่ 3.1) ลงในขวด HDPE ที่ใส่ลูกบิด YSZ ขนาด 3 มิลลิเมตรหนัก 230 กรัม ผสมกับ isopropanol 75 มิลลิลิตร นำไปบดมิลล์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส จนแห้งแล้วเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ยืนไฟนาน 10 ชั่วโมง ด้วยอัตราความร้อน 5 องศาเซลเซียส/นาที



2. เตรียมผง NiO-BCZY-แป้ง (N-BCZY) โดยการชั่งสาร NiO และ BCZY อัตราส่วนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก 60:40 ตามลำดับ จากนั้นผสมแป้งข้าวโพด 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ลงในขวด HDPE ขนาด 125 มิลลิลิตร ที่ใส่ลูกบิด YSZ ขนาด 5 มิลลิเมตรหนัก 230 กรัม ผสมกับ isopropanol 75 มิลลิลิตร นำไปบดมิลล์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส จนแห้ง
3. เตรียมผง NiO-BCZY โดยการชั่งสาร NiO และ BCZY อัตราส่วน 10:90 30:70 และ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ จากนั้นผสม ZnO 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ลงในขวด HDPE ขนาด 125 มิลลิลิตร ที่ใส่ลูกบิด YSZ ขนาด 5 มิลลิเมตรหนัก 230 กรัม ผสม

กับ isopropanol 75 มิลลิลิตร นำไปบอลมิลล์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบที่ อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส จนแห้ง

4. ขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดเป็นเม็ดกลมแบนเส้นผ่าศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกแบบทิศทางเดียว (uniaxial pressing, NT-100H) ความดัน 20 MPa โดยแบ่งแอโนดเป็น 4 ชุด

(i) N-BCZY ดังแสดงในภาพที่ 3.2 a

(ii) ชั้นล่างเป็น N-BCZY

ชั้นบนเป็น NiO ผสม BCZY ในอัตราส่วน 10:90 โดยน้ำหนักผสมกับ ZnO 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (NB10:90) ดังแสดงในภาพที่ 3.2 b

โดยใช้อัตราส่วนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของชั้นล่างต่อชั้นบนเท่ากับ 86:14

(iii) ชั้นล่างเป็น N-BCZY

ชั้นบนเป็น NiO ผสม BCZY ในอัตราส่วน 30:70 โดยน้ำหนักผสมกับ ZnO 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (NB30:70) ดังแสดงในภาพที่ 3.2 c

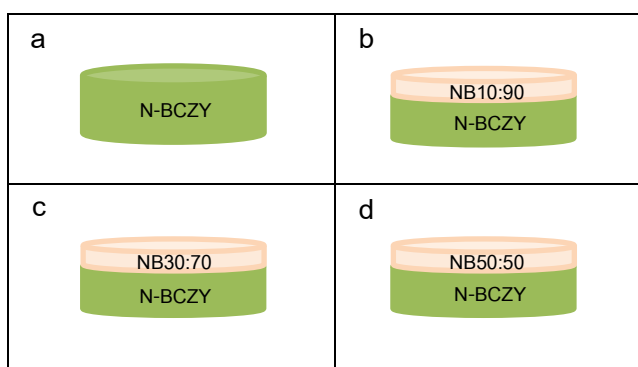
โดยใช้อัตราส่วนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของชั้นล่างต่อชั้นบนเท่ากับ 86:14

(iv) ชั้นล่างเป็น N-BCZY

ชั้นบนเป็น NiO ผสม BCZY ในอัตราส่วน 50:50 โดยน้ำหนักผสมกับ ZnO 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (NB50:50) ดังแสดงในภาพที่ 3.2 d

โดยใช้อัตราส่วนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของชั้นล่างต่อชั้นบนเท่ากับ 86:14

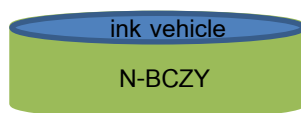
5. นำแอโนดที่ได้ไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ยืนไฟนาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราความร้อน 5 องศาเซลเซียส/นาที



ภาพที่ 3.2 ภาพจำลองแผ่นรองแอโนดต่างชนิดกัน (a) ชนิด N-BCZY (b) ชนิด NB10:90/N-BCZY (c) ชนิด NB30:70/N-BCZY (d) ชนิด NB50:50/N-BCZY

6. สำหรับการทดสอบการอุดรูปของแอโนด ให้หยด ink vehicle* บนแผ่นรองแอโนดชนิด N-BCZY ที่ผ่านการเผาผนึกบางแผ่น ทิ้งไว้ 1 คืน ดังแสดงในภาพที่ 3.3

หมายเหตุ * ink vehicle ที่หยดลงบนแผ่นรองแอโนดสามารถเผาไล่ออกไปได้ในขณะที่เผาผนึกที่อุณหภูมิสูง ink vehicle ประกอบไปด้วยตัวทำละลายและสารเติมแต่งต่างๆ โดย ink vehicle เป็นสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมให้ผงหรือพิกเมนต์สามารถยึดติดกับวัสดุต่างๆ ได้ ใน vehicle ส่วนใหญ่โดยทั่วไปมักจะใช้เรซินซึ่งเป็นสารพอลิเมอร์ต่างๆ เช่น acrylic resins, polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, polyamide resins, polyurethane resins, epoxy resins เป็นต้น

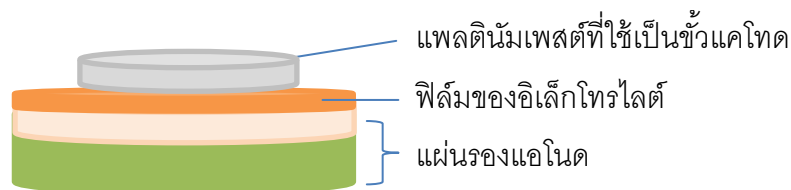


ภาพที่ 3.3 ภาพจำลองแผ่นรองแอโนดชนิด N-BCZY ที่ผ่านการเผาผนึกและปิดรูปด้วย ink vehicle

3.2.3 การขึ้นรูปเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน

การขึ้นรูปเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนทำได้โดยการนำแผ่นรองแอโนดที่ผ่านการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตและเผาผนึกที่อุณหภูมิสูง จนได้ฟิล์ม BCZY ที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ที่มีโครงสร้างจุลภาคที่เรียบ มีความหนาแน่นและไม่มีรูพรุน มีขั้นตอนดังนี้

1. ทาแพลตินัมเพสต์ซึ่งเป็นขี้แคโทดด้วยพู่กันลงบนอีกด้านของอิเล็กโทรไลต์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตร เพื่อประกอบเป็นเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว ดังแสดงในภาพที่ 3.4
2. นำเซลล์เดี่ยวอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที
3. นำเซลล์เดี่ยวไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 - 11 นาที
4. ตัดซิลเวอร์เมซและลวดซิลเวอร์ที่เซลล์เดี่ยวจากนั้นปิดผนึกเซลล์ด้วยเซรามิกซีล
5. นำไปทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิระดับกลาง (400 - 700 องศาเซลเซียส)



ภาพที่ 3.4 ภาพจำลองเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน

3.3 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของแต่ละส่วนประกอบของเซลล์และทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เดี่ยว

3.3.1 โครงสร้างจุลภาค

วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของแต่ละส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงด้วยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM 6400 ที่ความต่างศักย์ 20 kV

3.3.2 เฟส

วิเคราะห์เฟสด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8-Advance และรุ่น D8-Discover สำหรับวิเคราะห์เฟสของฟิล์มบาง โดยใช้ CuK_{α} (ความยาวคลื่น 1.5406 อังสตรอม) ความต่างศักย์ 40 กิโลโวลต์ และกระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมแปร์

3.3.3 ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว

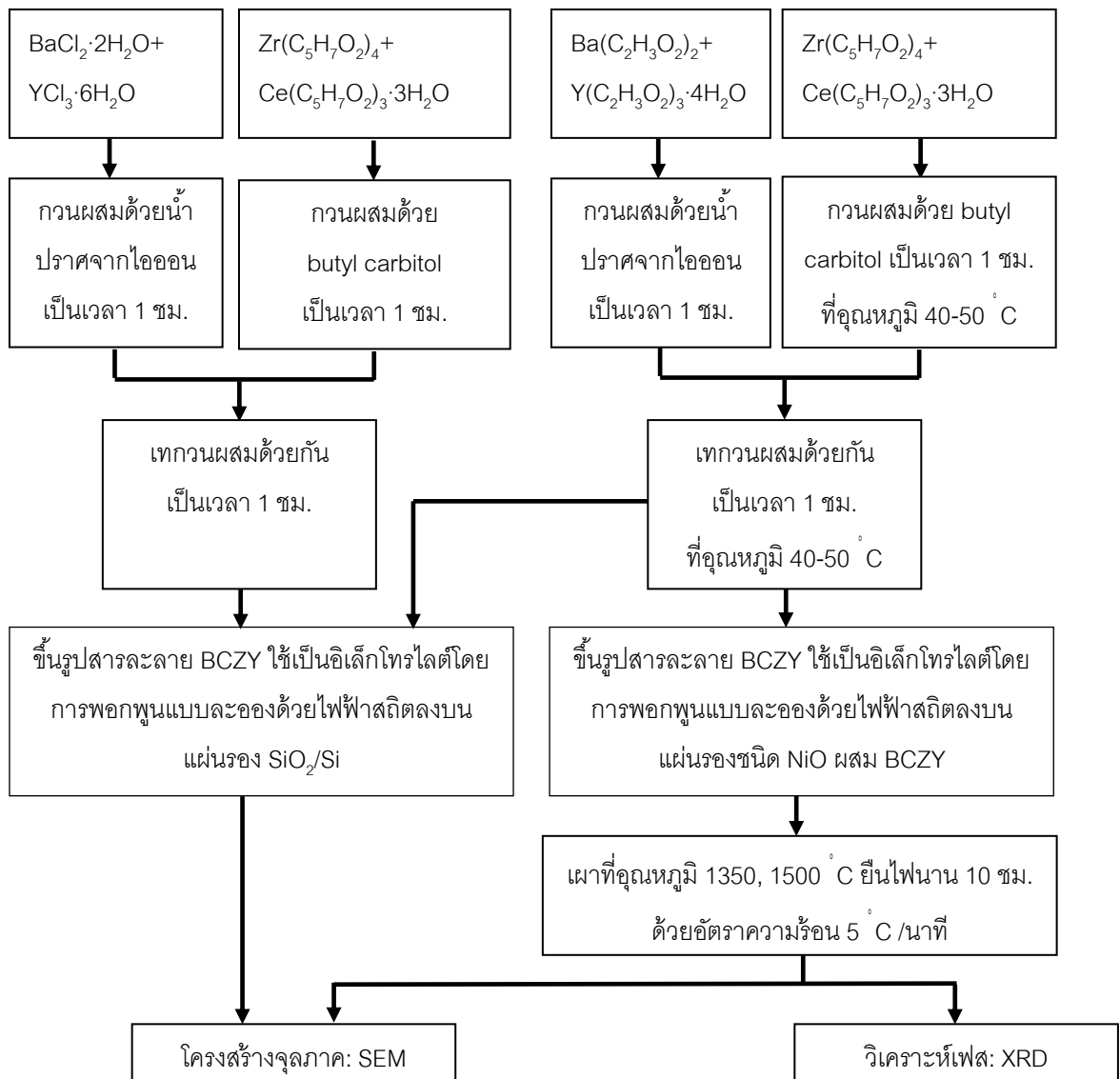
งานวิจัยนี้ทำการทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวในช่วงอุณหภูมิ 400 – 700 องศาเซลเซียส โดยใช้เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเซลล์เดี่ยว (fuel cell test station) ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จาก ดร.สุมิตรา จรสโรจน์กุล ดังแสดงในภาพที่ 3.5 โดยใช้อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 125 มิลลิลิตร/นาที และอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 100 มิลลิลิตร/นาที ทำการวัดค่าแรงดันวงจรมืดและวงจรมืดของเซลล์หรือความต่างศักย์ (open circuit voltage, close circuit voltage) และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density, J) ซึ่งสามารถนำไปคำนวณเป็นกำลังไฟฟ้าของเซลล์ (power density) ได้



ภาพที่ 3.5 เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเซลล์เดี่ยว (fuel cell test station)

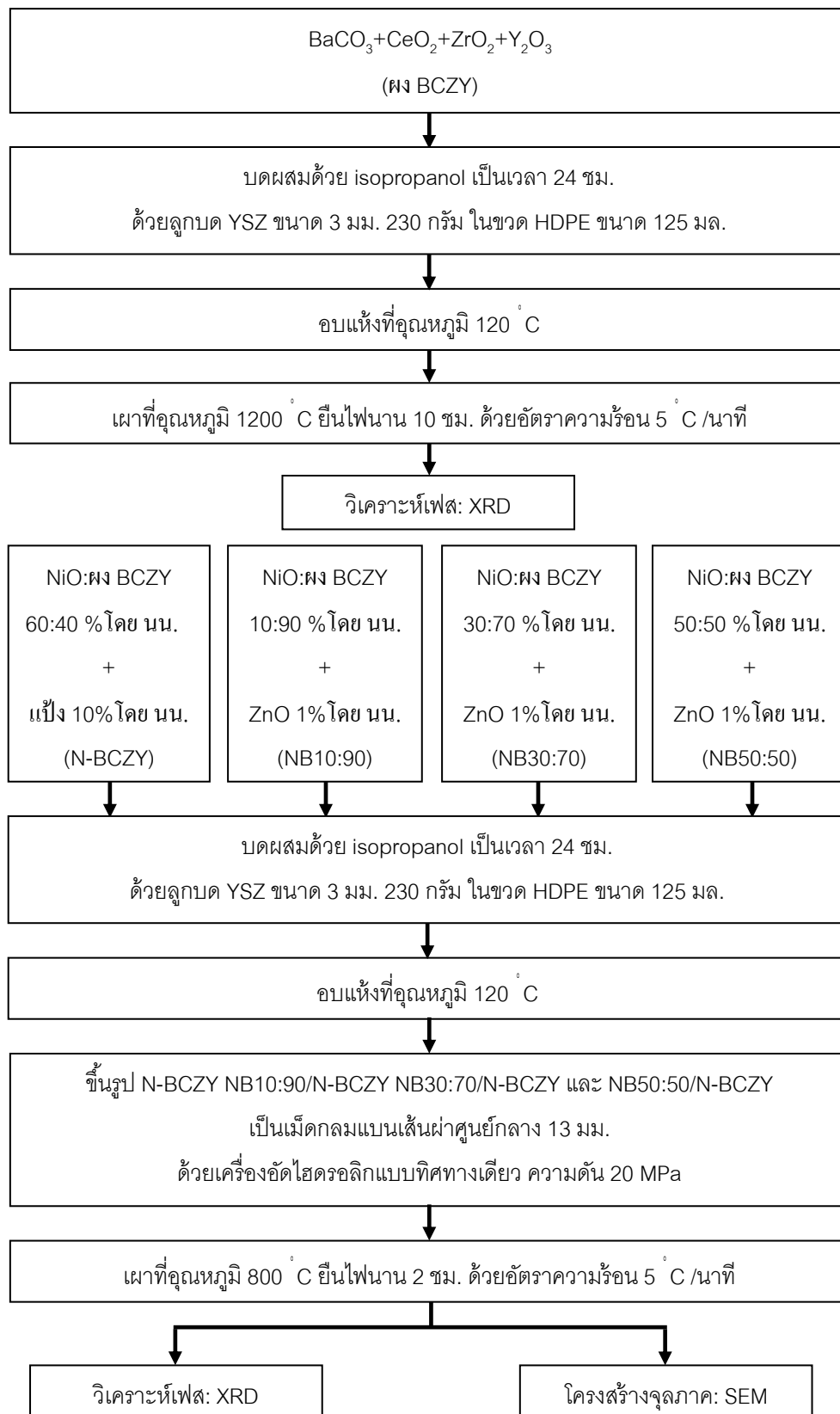
3.4 แผนผังงานวิจัย

3.4.1 แผนผังการขึ้นรูปฟิล์ม BCZY ที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์โดยการพอกพูนแบบ ละอองด้วยไฟฟ้าสถิต



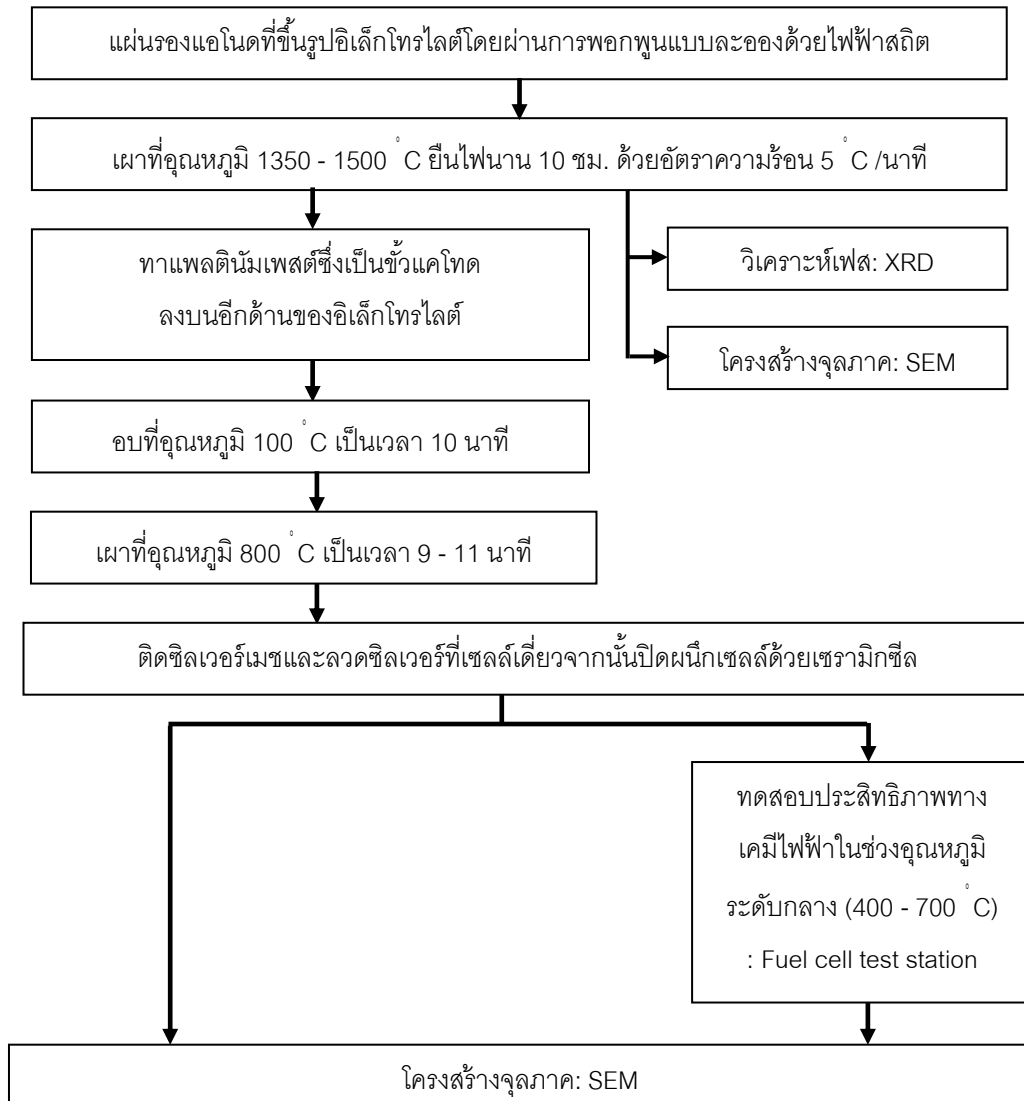
ภาพที่ 3.6 แผนผังการขึ้นรูปฟิล์ม BCZY ที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต

3.4.2 แผนผังการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดชนิด NiO ผสม BCZY



ภาพที่ 3.7 แผนผังการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดชนิด NiO ผสม BCZY

3.4.3 แผนผังการขึ้นรูปเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน



ภาพที่ 3.8 แผนผังการขึ้นรูปเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน

บทที่ 4

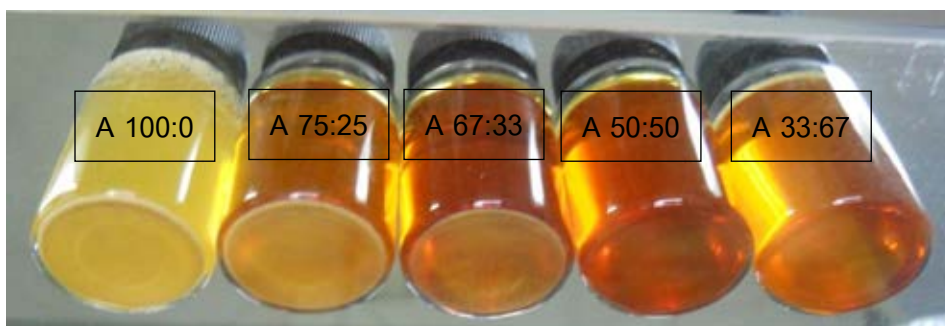
ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล

4.1 ผลของสัดส่วนของตัวทำละลายที่มีผลต่อความสามารถในการละลายสารตั้งต้น

ผลของสัดส่วนของตัวทำละลายที่มีผลต่อความสามารถในการละลายของสารตั้งต้นแสดงในภาพที่ 4.1 และ 4.2

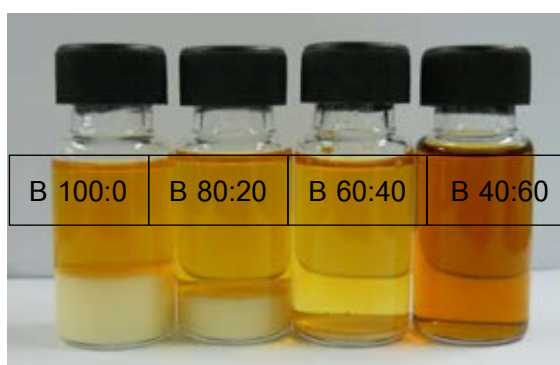
ในการเตรียมสารละลายที่ใช้สารตั้งต้นหลายชนิด นอกจากชนิดของตัวทำละลายผสมที่ใช้แล้ว สัดส่วนของตัวทำละลายที่ใช้ก็มีความสำคัญเช่นเดียวกัน จึงควรใช้สัดส่วนของตัวทำละลายผสมในปริมาณที่เหมาะสม จากการศึกษาพบว่าสารตั้งต้นแต่ละชนิดมีสภาพการละลายที่ต่างกัน จึงทำให้สัดส่วนของตัวทำละลายผสมที่ใช้ต่างกัน โดย $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ และ $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ สามารถละลายได้ดีในน้ำ ส่วน $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ และ $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์จึงละลายได้ดีใน butyl carbitol

ในสารตั้งต้นชุด A เมื่อทำการแยกละลายสารตั้งต้นในตัวทำละลายต่างชนิดกัน คือ (1) $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ละลายในน้ำปราศจากไอออน และ (2) $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ และ $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ละลายใน butyl carbitol แล้วนำสารละลายที่ได้ทั้ง 2 ส่วน ไปกวนให้เข้ากัน ด้วยเครื่องกวนสารชนิดแม่เหล็กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำมาเทกวนรวมกันอีกครั้งเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากภาพที่ 4.1 พบว่า สารตั้งต้นสามารถละลายได้ดีและไม่ตกตะกอนเป็นสารแขวนลอย หลังจากตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อสัดส่วนของตัวทำละลายโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol เท่ากับ 33:67 สารละลายที่ได้มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ไม่มีตะกอนเกิดขึ้น ส่วนสารตั้งต้นที่ใช้สัดส่วนของตัวทำละลายโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol เท่ากับ 100:0 75:25 67:33 และ 50:50 หลังจากตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าเกิดการตกตะกอนของสารตั้งต้นขึ้นจากการอิมตัวของสารละลาย ทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถละลายได้หมด เนื่องจากมีสัดส่วนของ butyl carbitol ที่น้อยเกินไป ดังนั้นเมื่อเพิ่มสัดส่วนของ butyl carbitol ให้มากขึ้น ตะกอนของสารตั้งต้นจึงมีปริมาณลดลง



ภาพที่ 4.1 ลักษณะของสารแขวนลอยและสารละลายที่ใช้สารตั้งต้นชุด A โดยมีสัดส่วนของตัวทำละลายโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol ต่างกัน

ในสารตั้งต้นชุด B เมื่อทำการแยกละลายสารตั้งต้นในตัวทำละลายต่างชนิดกัน คือ (1) $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ กับ $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ละลายในน้ำปราศจากไอออน และ (2) $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ กับ $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ละลายใน butyl carbitol แล้วนำสารละลายที่ได้ทั้ง 2 ส่วน ไปกวนให้เข้ากัน ด้วยเครื่องกวนสารชนิดแม่เหล็กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 - 50 องศาเซลเซียส จากนั้นจึงนำสารละลายทั้ง 2 ส่วน มาเทกวนรวมกันและกวนอีกครั้งเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 - 50 องศาเซลเซียส แล้วตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากภาพที่ 4.2 พบว่า สัดส่วนตัวทำละลายที่ทำให้ได้สารตั้งต้นสามารถละลายในตัวทำละลายได้หมด ได้สารละลายที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ไม่มีตะกอนเกิดขึ้น คือ สัดส่วนตัวทำละลายโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol เท่ากับ 40:60 ส่วนสารตั้งต้นที่ใช้สัดส่วนของตัวทำละลายโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol เท่ากับ 100:0 80:20 และ 60:40 หลังจากตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าเกิดการตกตะกอนของสารตั้งต้นขึ้นจากการอิมิตัวของสารละลาย เนื่องจากมีสัดส่วนของ butyl carbitol ที่น้อยเกินไป แต่เมื่อเพิ่มสัดส่วนของ butyl carbitol ให้มากขึ้น พบว่าตะกอนของสารตั้งต้นมีปริมาณลดลง เช่นเดียวกับกับผลการละลายของสารตั้งต้นชุด A



ภาพที่ 4.2 ลักษณะของสารแขวนลอยและสารละลายที่ใช้สารตั้งต้นชุด B โดยมีสัดส่วนของตัวทำละลายโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol ต่างกัน

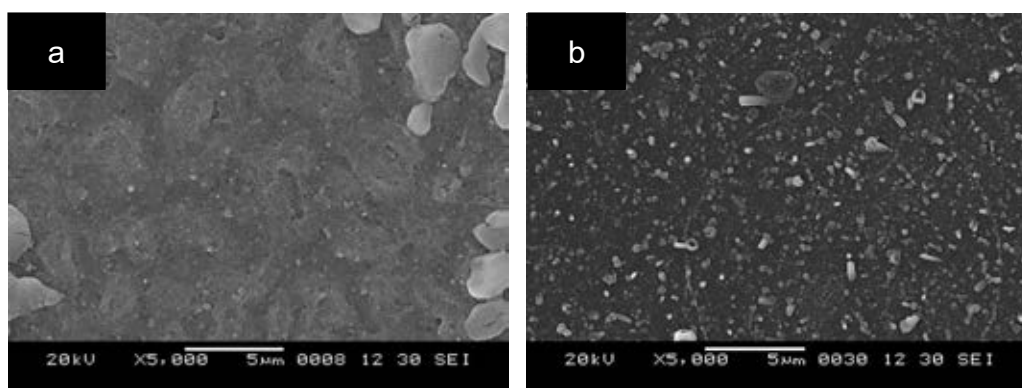
4.2 ผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si

4.2.1 ผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY เมื่อใช้สารละลาย A33:67 พอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si

4.2.1.1 ผลของความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มกับฐานรอง

ผลของความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มและฐานรองที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si โดยใช้สภาวะ A1 ในตารางที่ 3.9 แสดงในภาพที่ 4.3

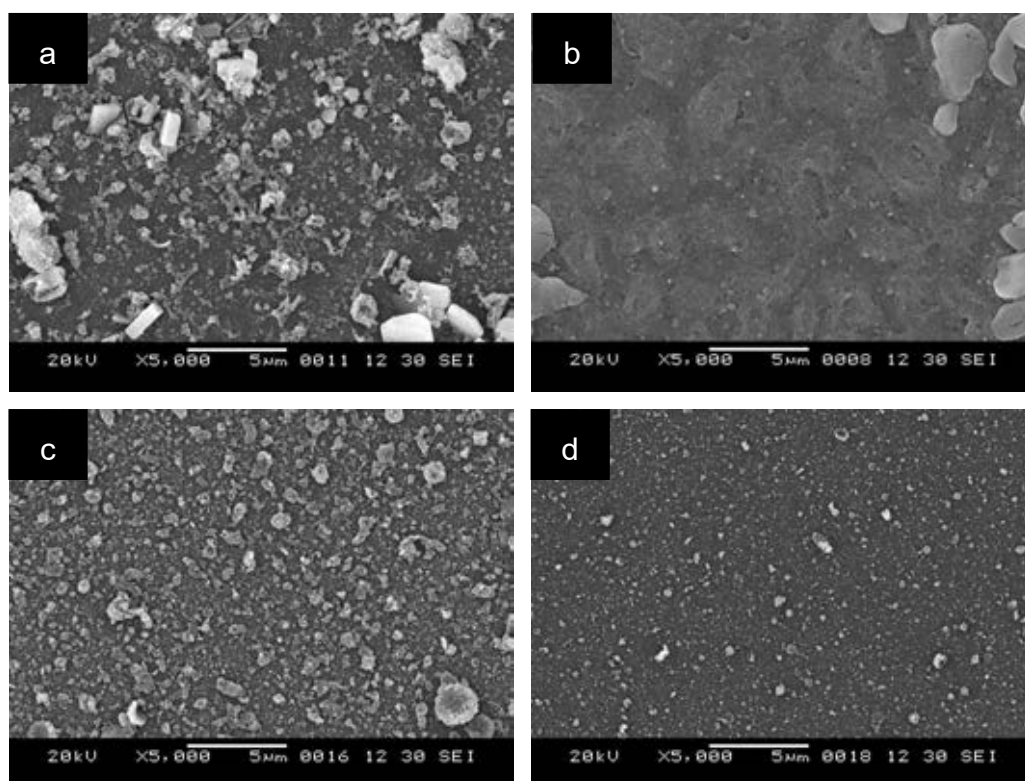
ที่ความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มและฐานรอง 10 กิโลโวลต์ ฟิล์มที่ได้มีลักษณะพื้นผิวเรียบ มีความหนาแน่นสูงและพบรูชนิดรูเข็มจำนวนเล็กน้อย เนื่องจากเมื่อให้ความต่างศักย์แล้ว ละอองของสารละลายจะแตกตัวออกเป็นละอองเกิดการแผ่กระจายลงบนแผ่นรอง โดยที่อัตราการระเหยของสารละลายมีความเหมาะสมกับความเร็วของละอองที่ตกลง ทำให้ฟิล์มที่เกิดขึ้นมีความหนาแน่นสูงและพื้นผิวเรียบ แต่เมื่อให้ความต่างศักย์เพิ่มขึ้นเป็น 15 กิโลโวลต์ ฟิล์มที่ได้มีลักษณะที่มีความหนาแน่นสูงแต่ก็พบการเกาะตัวของอนุภาคบนผิวของฟิล์ม เพราะฉะนั้นความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มและฐานรองที่เหมาะสมแก่การขึ้นรูปฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตจากสารตั้งต้นชนิด A33:67 จึงอยู่ที่ 10 กิโลโวลต์



ภาพที่ 4.3 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยมีความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มและฐานรองต่างกัน (a) 10 กิโลโวลต์ (b) 15 กิโลโวลต์ โดยใช้สารตั้งต้นชนิด A33:67

4.2.1.2 ผลของอุณหภูมิแผ่นรอง

ผลของอุณหภูมิแผ่นรองที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบ ละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si โดยใช้สภาวะ A2 ในตารางที่ 3.9 แสดงในภาพที่ 4.4 ที่อุณหภูมิแผ่นรอง 200 - 300 องศาเซลเซียส ฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นสูง แต่ก็พบอนุภาค agglomerate และรูพรุนชนิดเข็มบนผิวฟิล์ม เนื่องจากอุณหภูมิแผ่นรองที่ต่ำเกินไปทำให้อัตราการระเหยของตัวทำละลายในละอองของสารละลายช้า ละอองยังมีตัวทำละลายอยู่ในปริมาณมากและเกิดการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอบนแผ่นรอง แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแผ่นรองเป็น 350 องศาเซลเซียส พบว่าผิวของฟิล์มมีความหนาแน่นสูงและเรียบมากขึ้นแต่ก็ยังมึอนุภาคนาโนเล็กกระจายอยู่บนผิวเล็กน้อย ซึ่งคาดว่าเกิดจากอัตราการระเหยของตัวทำละลายในละอองของสารละลายที่ใกล้เคียงกับอัตราการพอกพูนของละออง ดังนั้นที่อุณหภูมิแผ่นรอง 350 องศาเซลเซียส จึงเหมาะสมแก่การขึ้นรูปฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตจากสารตั้งต้นชนิด A33:67

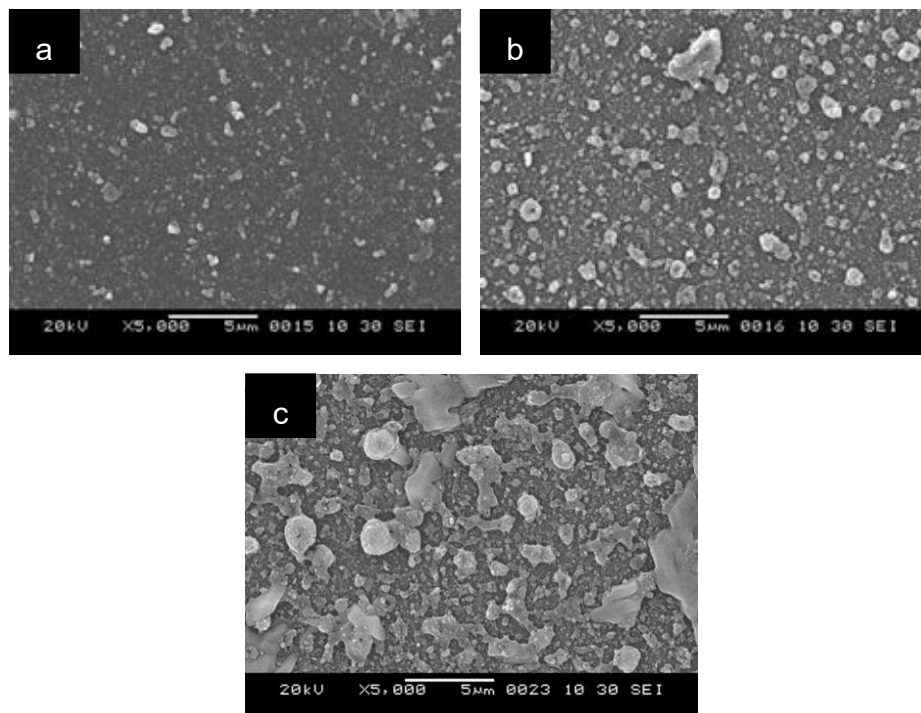


ภาพที่ 4.4 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยมีอุณหภูมิแผ่นรองต่างกัน (a) 200 องศาเซลเซียส (b) 250 องศาเซลเซียส (c) 300 องศาเซลเซียส (d) 350 องศาเซลเซียส โดยใช้สารตั้งต้นชนิด A33:67

4.2.1.3 ผลของอัตราการไหลของสารละลาย

ผลของอัตราการไหลของสารละลายที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si โดยใช้สภาวะ A3 ในตารางที่ 3.9 แสดงในภาพที่ 4.5

ที่อัตราการไหลของสารละลาย 1.4 มิลลิลิตร/ชั่วโมง ได้ลักษณะฟิล์มที่มีความหนาแน่นสูงและเรียบแต่ก็ยังมีอนุภาคขนาดเล็กอยู่บนผิวฟิล์มจำนวนเล็กน้อย แต่เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของสารละลายเป็น 2.8 - 4.2 มิลลิลิตร/ชั่วโมง ได้ลักษณะฟิล์มที่ไม่มีความสม่ำเสมอ ไม่เรียบและมีอนุภาคขนาดใหญ่อยู่บนผิวฟิล์ม เนื่องจากอัตราการไหลของสารละลายที่เร็วขึ้นทำให้อัตราการสร้างฟิล์มสูงเกินไป ตัวทำละลายในละอองสารละลายที่ตกลงมายังแผ่นรองระเหยไม่ทัน ทำให้เกิดอนุภาคขนาดใหญ่อยู่บนผิวฟิล์มจำนวนมาก ฟิล์มจึงขรุขระ ดังนั้นอัตราการไหลของสารละลายที่เหมาะสมแก่การขึ้นรูปฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตจากสารตั้งต้นชนิด A33:67 จึงอยู่ที่ 1.4 มิลลิลิตร/ชั่วโมง

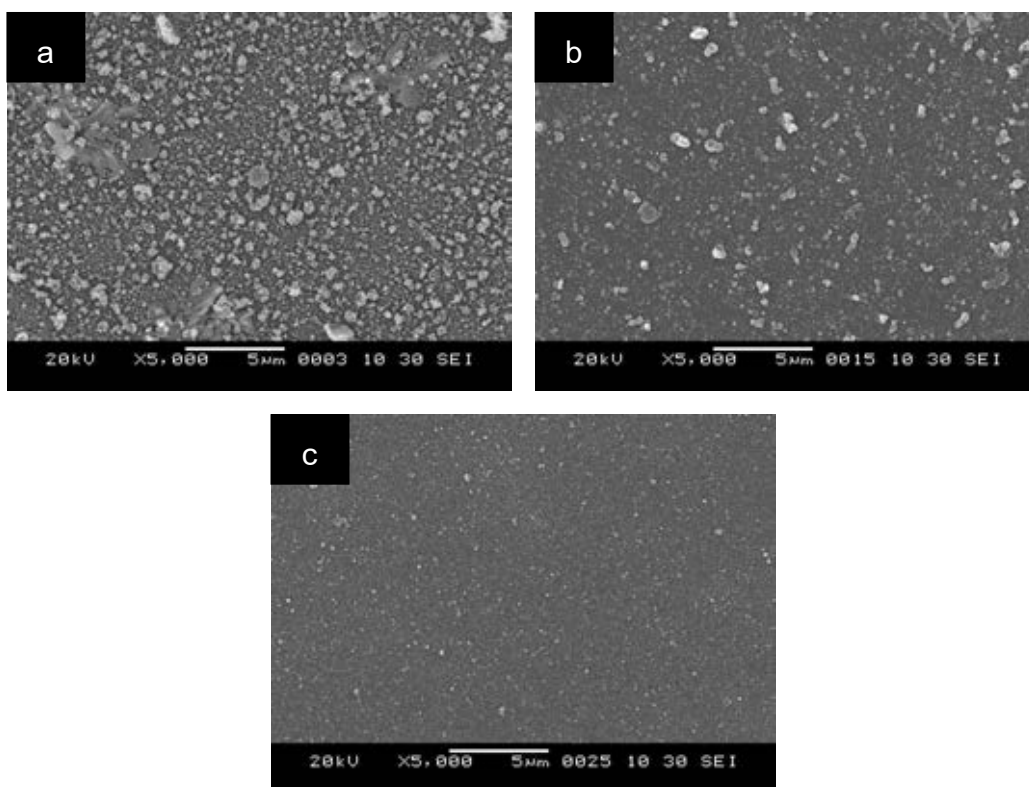


ภาพที่ 4.5 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยมีอัตราการไหลของสารละลายต่างกัน (a) 1.4 มิลลิลิตร/ชั่วโมง (b) 2.8 มิลลิลิตร/ชั่วโมง (c) 4.2 มิลลิลิตร/ชั่วโมง โดยใช้สารตั้งต้นชนิด A33:67

4.2.1.4 ผลของระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรอง

ผลของระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si โดยใช้สภาวะ A4 ในตารางที่ 3.9 แสดงในภาพที่ 4.6

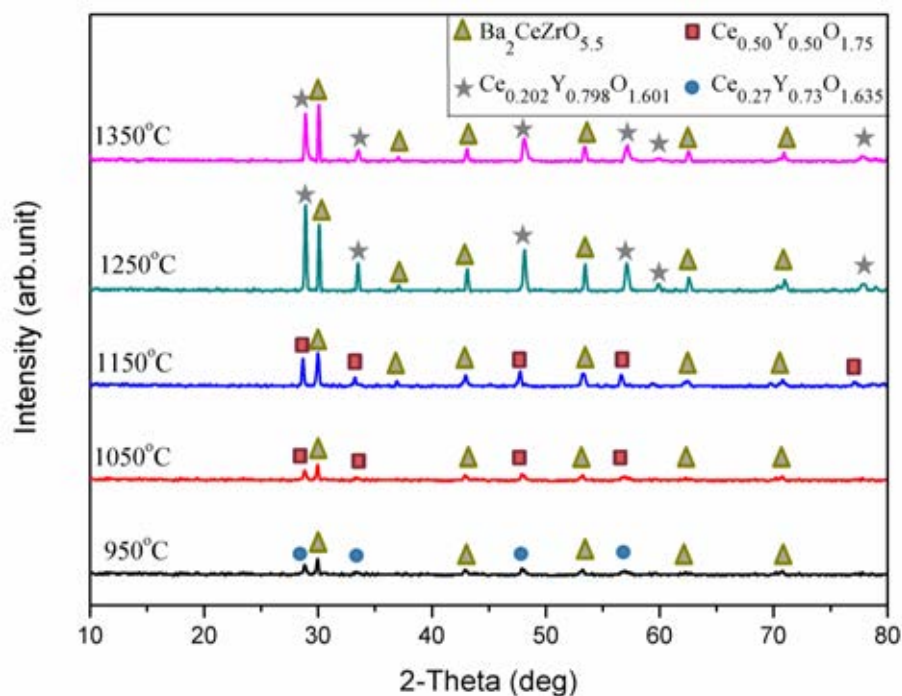
ที่ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรอง 4 - 6 เซนติเมตร ได้ฟิล์มที่มีลักษณะที่มีความหนาแน่น มีอนุภาคกระจายบนผิวฟิล์ม เนื่องจากระยะทางที่สั้นเกินไป ตัวทำละลายจึงไม่สามารถระเหยได้หมดก่อนที่ละอองตกลงสู่แผ่นรองจึงเกิดอนุภาคขนาดใหญ่กระจายตัวบนแผ่นรอง แต่เมื่อเพิ่มระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองเป็น 8 เซนติเมตร พบว่าอนุภาคที่กระจายบนผิวฟิล์มมีจำนวนลดน้อยลง ดังนั้นระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองที่เหมาะสมแก่การขึ้นรูปฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตจากสารตั้งต้นชนิด A33:67 จึงอยู่ที่ 8 เซนติเมตร



ภาพที่ 4.6 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยมีระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองต่างกัน (a) 4 เซนติเมตร (b) 6 เซนติเมตร (c) 8 เซนติเมตร โดยใช้สารตั้งต้นชนิด A33:67

4.2.1.5 ผลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีต่อเฟสของผงที่เตรียมจากสารละลาย A33:67

ผลการวิเคราะห์เฟสที่เกิดขึ้นในสารตั้งต้นเตรียมจากสารละลาย A33:67 ที่ช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 950 - 1350 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4.7) พบว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส พบเฟสของ $\text{Ce}_{0.27}\text{Y}_{0.73}\text{O}_{1.635}$ (JCPDS 01-083-0327) และ $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$ (JCPDS 00-048-0335) ปะปนกันอยู่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 1050-1150 องศาเซลเซียส พบเฟสของ $\text{Ce}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{O}_{1.75}$ (JCPDS 01-075-0178) และ $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$ โดยพีคของเฟส $\text{Ce}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{O}_{1.75}$ และ $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$ สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ไปจนถึง 1250 - 1350 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดเฟสของ $\text{Ce}_{0.202}\text{Y}_{0.798}\text{O}_{1.601}$ (JCPDS 01-083-0328) และ $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$ ปะปนกันอยู่ โดยที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงถึง 1350 องศาเซลเซียส สารตั้งต้นชุด A ก็ยังคงไม่สามารถเกิดแคลซิเนชันที่สมบูรณ์ได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้เปลี่ยนชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์มบาง BCZY จากสารตั้งต้นประเภทคลอไรด์ (ชุด A) ไปเป็นสารตั้งต้นประเภทอะซิเตต (ชุด B) เพื่อให้เกิดการแคลซิเนชันที่สมบูรณ์ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ไม่เกิน 1350 องศาเซลเซียสและเป็นการลดปัญหาแก๊สคลอรีนที่อาจจะเกิดขึ้นจากสารตั้งต้นประเภทคลอไรด์ระหว่างการเผาแคลไซน์อีกด้วย



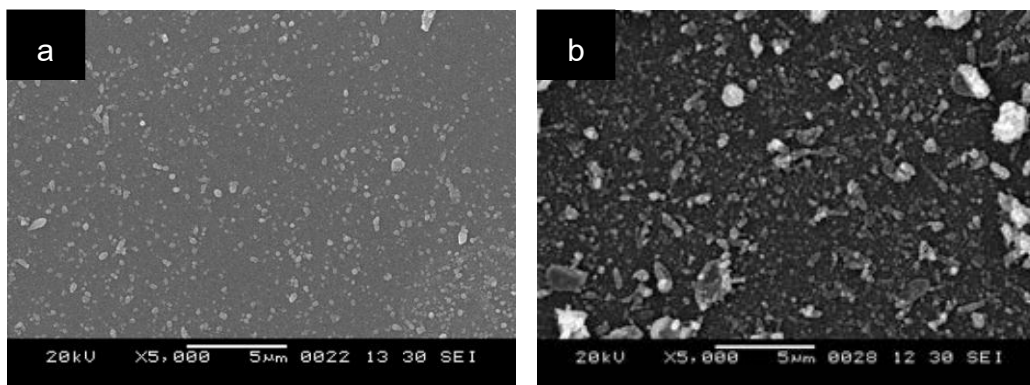
ภาพที่ 4.7 XRD pattern ของผงที่เตรียมจากสารละลาย A33:67 ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 950 - 1350 องศาเซลเซียส

4.2.2 ผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY เมื่อใช้สารละลาย B40:60 พอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si

4.2.2.1 ผลของความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มกับฐานรอง

ผลของความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มและฐานรองที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si โดยใช้สภาวะ B1 ในตารางที่ 3.10 แสดงในภาพที่ 4.8

ที่ความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มและฐานรอง 10 กิโลโวลต์ ฟิล์มที่ได้มีพื้นผิวเรียบ มีความหนาแน่นสูงและพบการเกาะตัวของอนุภาคนาขนาดเล็กบนผิวฟิล์มจำนวนเล็กน้อย เนื่องจากเมื่อให้ความต่างศักย์ หยดของสารละลายจะแตกตัวออกเป็นละอองเกิดการแผ่กระจายลงบนแผ่นรอง โดยที่อัตราการระเหยของสารละลายมีความเหมาะสมกับความเร็วของละอองที่ตกลงมาจากการให้ความต่างศักย์ที่เหมาะสม ทำให้ฟิล์มที่เกิดขึ้นมีความหนาแน่นสูงและพื้นผิวเรียบ แต่เมื่อให้ความต่างศักย์เพิ่มขึ้นเป็น 15 กิโลโวลต์ ได้ลักษณะฟิล์มที่มีความหนาแน่นแต่ก็พบการเกาะตัวของอนุภาคนาขนาดใหญ่บนผิวฟิล์มจำนวนมาก เพราะฉะนั้นความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มและฐานรองที่เหมาะสมแก่การขึ้นรูปฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตจากสารตั้งต้นชนิด B40:60 จึงอยู่ที่ 10 กิโลโวลต์

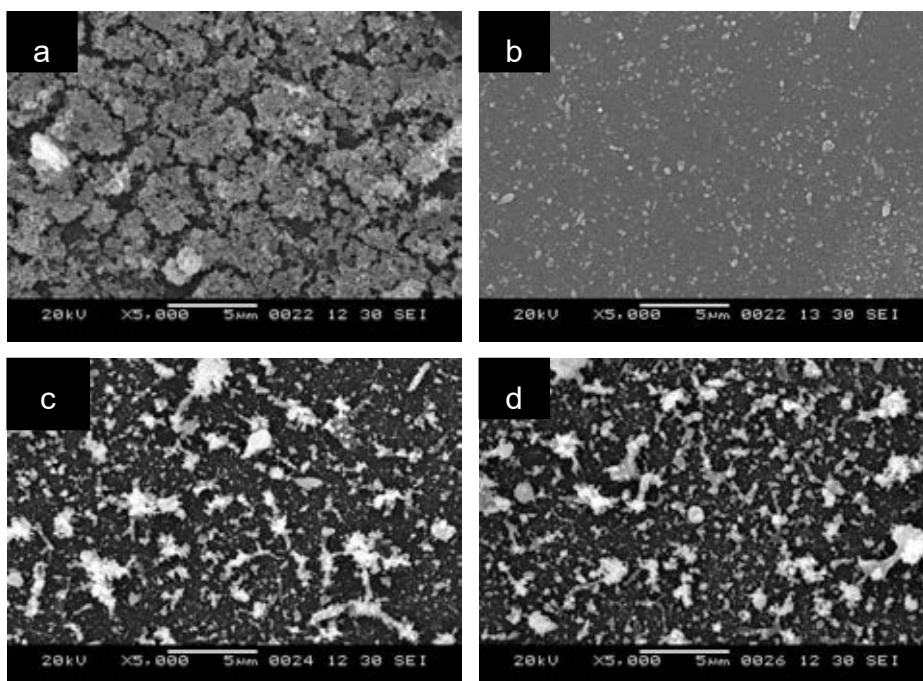


ภาพที่ 4.8 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยมีความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มและฐานรองต่างกัน (a) 10 กิโลโวลต์ (b) 15 กิโลโวลต์ โดยใช้สารตั้งต้นชนิด B40:60

4.2.2.2 ผลของอุณหภูมิแผ่นรอง

ผลของอุณหภูมิแผ่นรองที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสติดลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si โดยใช้สภาวะ B2 ในตารางที่ 3.10 แสดงในภาพที่ 4.9

ที่อุณหภูมิแผ่นรอง 200 องศาเซลเซียส ฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นต่ำ มีอนุภาคขนาดใหญ่รวมตัวบนผิวซึ่งเกิดจากอุณหภูมิแผ่นรองที่ต่ำเกินไป ตัวทำละลายมีอัตราการระเหยช้า ทำให้ละอองตกลงมาทับถมกันแล้วระเหยในภายหลังกลายเป็นอนุภาคขนาดใหญ่เกาะบนผิวฟิล์ม แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแผ่นรองเป็น 250 องศาเซลเซียส ฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นสูงและเรียบแต่ก็ยังมีอนุภาคขนาดเล็กกระจายอยู่เล็กน้อย เนื่องจากอัตราการระเหยของตัวทำละลายในละอองของสารละลายอาจใกล้เคียงกับอัตราการเกิดฟิล์ม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแผ่นรองเป็น 300 - 350 องศาเซลเซียส ลักษณะฟิล์มที่ได้ไม่มีความเป็นเนื้อเดียวกันและมีอนุภาคกระจายบนผิวฟิล์ม เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงเกินไป ทำให้อัตราการระเหยของตัวทำละลายสูง ทำให้ละอองสารละลายที่ตกลงมายังแผ่นรองนั้นแห้งก่อนที่จะถึงแผ่นรอง จึงเกิดเป็นอนุภาคกระจายบนผิวฟิล์ม ดังนั้นที่อุณหภูมิแผ่นรอง 250 องศาเซลเซียส จึงเหมาะสมแก่การขึ้นรูปฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสติดจากสารตั้งต้นชนิด B40:60

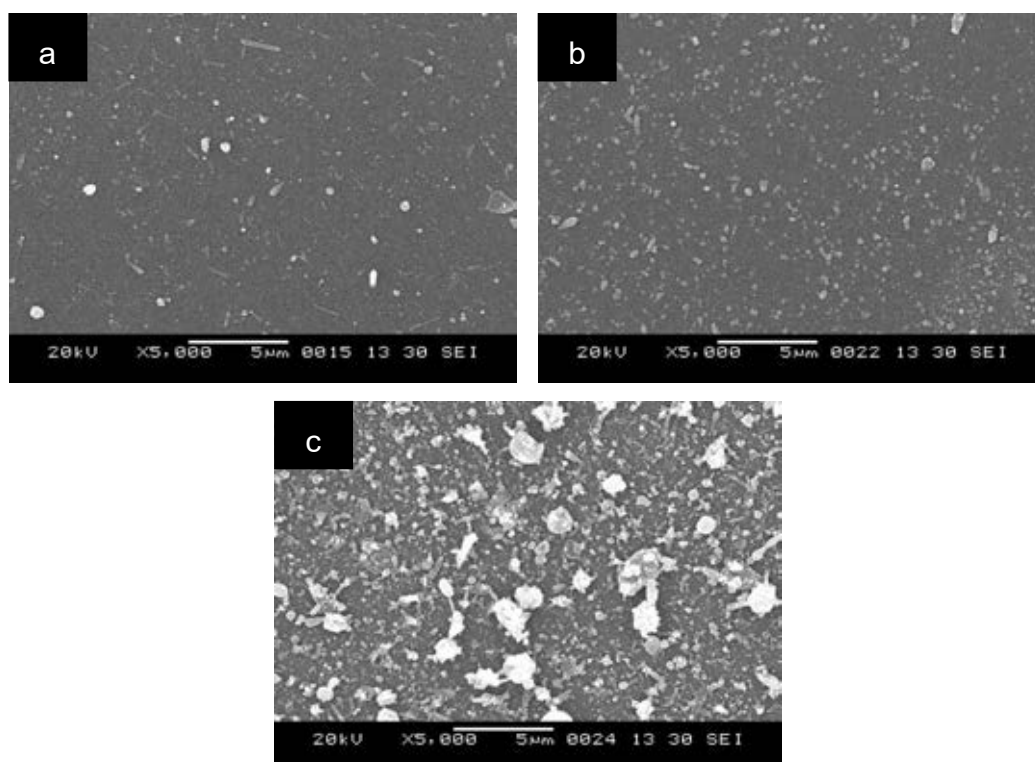


ภาพที่ 4.9 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยมีอุณหภูมิแผ่นรองต่างกัน (a) 200 องศาเซลเซียส (b) 250 องศาเซลเซียส (c) 300 องศาเซลเซียส (d) 350 องศาเซลเซียส โดยใช้สารตั้งต้นชนิด B40:60

4.2.2.3 ผลของอัตราการไหลของสารละลาย

ผลของอัตราการไหลของสารละลายที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si โดยใช้สภาวะ B3 ในตารางที่ 3.10 แสดงในภาพที่ 4.10

ที่อัตราการไหลของสารละลาย 1.4 มิลลิลิตร/ชั่วโมง ได้ฟิล์มที่มีความหนาแน่นสูงและเรียบแต่ก็ยังมีอนุภาคที่ขนาดไม่สม่ำเสมอกระจายอยู่บนผิวฟิล์ม เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของสารละลายเป็น 2.8 มิลลิลิตร/ชั่วโมง ได้ลักษณะฟิล์มที่มีความสม่ำเสมอ ความหนาแน่นสูง เรียบ และมีอนุภาคขนาดเล็กกระจายอยู่บนผิวฟิล์มจำนวนเล็กน้อยใกล้เคียงกับฟิล์มที่ใช้อัตราการไหลที่ 1.4 มิลลิลิตร/ชั่วโมง แต่เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของสารละลายเป็น 4.2 มิลลิลิตร/ชั่วโมง ได้ฟิล์มผิวขรุขระ ไม่สม่ำเสมอ เนื่องจากอัตราการไหลของสารละลายที่เร็วขึ้นทำให้ละอองของสารละลายมีขนาดใหญ่ขึ้นทำให้อัตราการสร้างฟิล์มเกิดขึ้นเร็วแต่อัตราการระเหยต่ำ ทำให้เกิดอนุภาคขนาดใหญ่อยู่บนผิวฟิล์มจำนวนมาก ฟิล์มจึงขรุขระ ดังนั้นอัตราการไหลของสารละลายที่เหมาะสมแก่การขึ้นรูปฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตจากสารตั้งต้นชนิด B40:60 จึงอยู่ที่ 2.8 มิลลิลิตร/ชั่วโมง

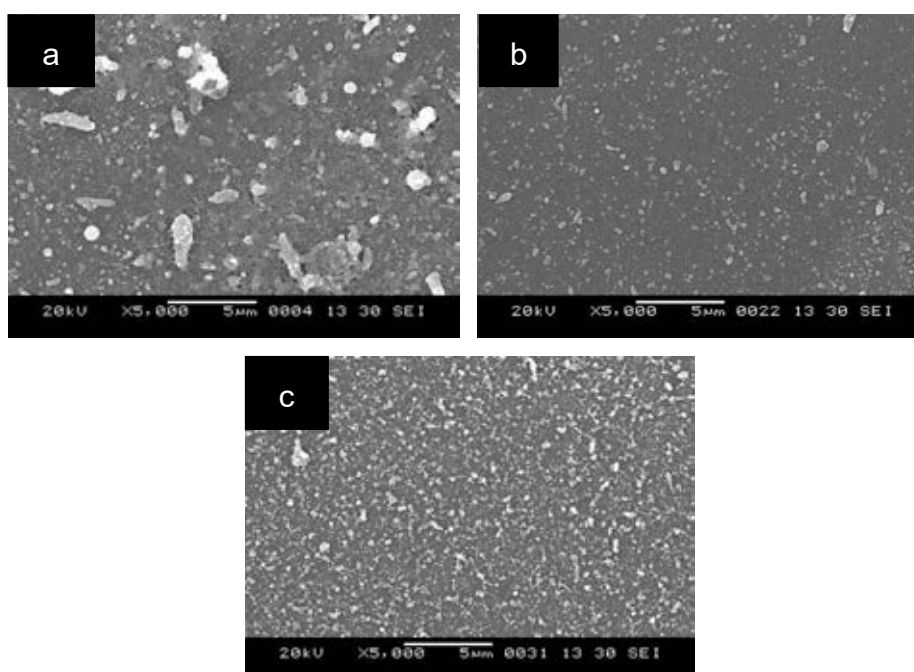


ภาพที่ 4.10 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยมีอัตราการไหลของสารละลายต่างกัน (a) 1.4 มิลลิลิตร/ชั่วโมง (b) 2.8 มิลลิลิตร/ชั่วโมง (c) 4.2 มิลลิลิตร/ชั่วโมง โดยใช้สารตั้งต้นชนิด B40:60

4.2.2.4 ผลของระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรอง

ผลของระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si โดยใช้สภาวะ B4 ในตารางที่ 3.10 แสดงในภาพที่ 4.11

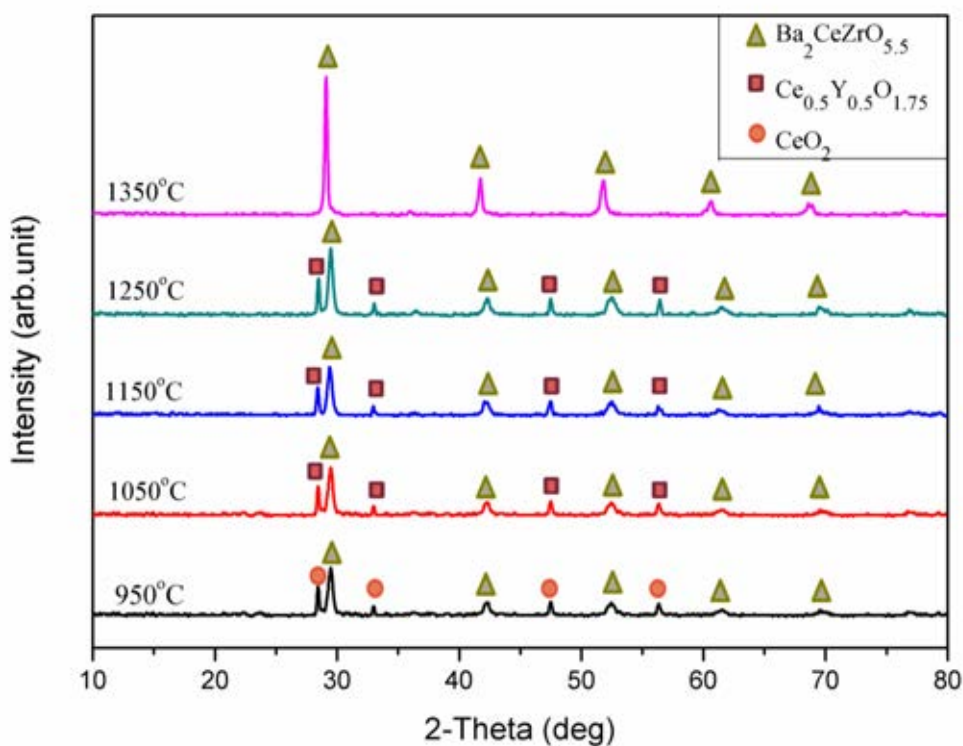
ที่ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรอง 4 เซนติเมตร ฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นสูงแต่มีอนุภาคกระจายบนผิวฟิล์ม เนื่องจากระยะทางที่สั้นเกินไป ตัวทำละลายจึงไม่สามารถระเหยได้หมดก่อนที่จะละอองตกลงสู่แผ่นรองจึงเกิดอนุภาคขนาดใหญ่กระจายตัวบนแผ่นรอง เมื่อเพิ่มระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองเป็น 6 เซนติเมตร พบว่าอนุภาคที่กระจายบนผิวฟิล์มมีจำนวนลดน้อยลง ฟิล์มมีความหนาแน่นสูง เรียบและไม่มีรูพรุน แต่เมื่อเพิ่มระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองเป็น 8 เซนติเมตร พบว่าฟิล์มมีความหนาแน่นสูง มีอนุภาคขนาดเล็กกระจายบนผิวฟิล์มจำนวนมาก เนื่องจากระยะทางที่ยาวเกินไปที่ละอองของสารละลายใช้ในการเดินทางมาถึงแผ่นรองทำให้ตัวทำละลายเกิดการระเหยก่อนที่จะตกลงมาถึงแผ่นรองจึงพบอนุภาคขนาดเล็กกระจายบนผิวฟิล์มจำนวนมาก ดังนั้นระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองที่เหมาะสมแก่การขึ้นรูปฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตจากสารตั้งต้นชนิด B40:60 จึงอยู่ที่ 6 เซนติเมตร



ภาพที่ 4.11 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยมีระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองต่างกัน (a) 4 เซนติเมตร (b) 6 เซนติเมตร (c) 8 เซนติเมตร โดยใช้สารตั้งต้นชนิด B40:60

4.2.2.5 ผลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีต่อเฟสของผงที่เตรียมจากสารละลาย B40:60

ผลการวิเคราะห์เฟสที่เกิดขึ้นในสารตั้งต้นเตรียมจากสารละลาย B40:60 ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ใน 950 - 1350 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4.12) พบว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส พบเฟสของ CeO_2 (JCPDS 03-065-2975) และ $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$ (JCPDS 00-048-0335) ปะปนกันอยู่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 1050-1250 องศาเซลเซียส พบเฟสของ $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ (JCPDS 01-075-0178) และ $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$ โดยพีคของเฟส $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$ สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ไปจนถึง 1350 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดเฟสของ $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$ เพียงเฟสเดียว ซึ่งเกิดจากการเกิดแคลไซน์ชั้นที่สมบูรณ์ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกอุณหภูมิการเผาแคลไซน์สำหรับการเผาฉนวนฟิล์มบางเพื่อให้เกิดเฟส $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$ ที่ 1350 - 1500 องศาเซลเซียส



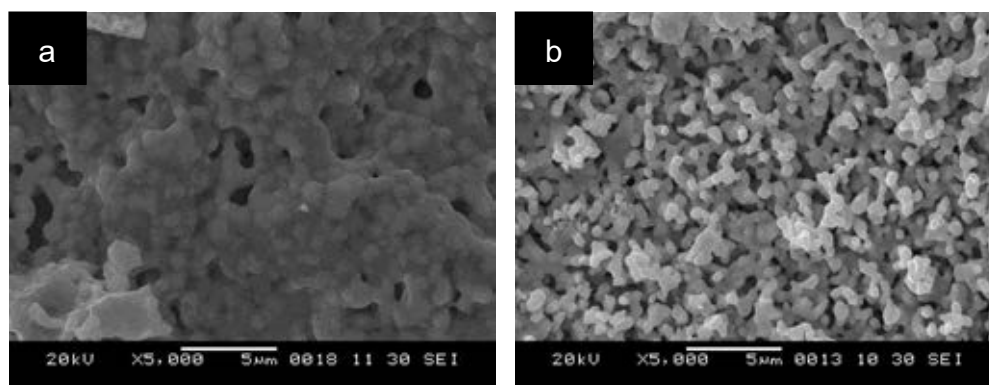
ภาพที่ 4.12 XRD pattern ของผงที่เตรียมจากสารละลาย B40:60 ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 950 - 1350 องศาเซลเซียส

4.3 ผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรองแอโนด

4.3.1 ผลของการขึ้นรูปฟิล์มลงบนแผ่นรองแอโนด N-BCZY และการปิดรูพรุนของแผ่นรองแอโนดด้วย ink vehicle

ผลของการขึ้นรูปฟิล์ม BCZY ลงบนแผ่นรองแอโนด N-BCZY และการปิดรูพรุนของแผ่นรองแอโนด N-BCZY ด้วย ink vehicle ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรองแอโนด N-BCZY โดยใช้สภาวะ 3 ในตารางที่ 3.11 แสดงในภาพที่ 4.13

ผลของการขึ้นรูปฟิล์ม BCZY ลงบนแผ่นรองแอโนด N-BCZY ที่ไม่ได้ผ่านการปิดรูพรุนและเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส พบว่าฟิล์มที่ได้มีรูพรุนและความหนาแน่นน้อย (ภาพที่ 4.13 a) จึงได้ทำการปิดรูพรุนของแผ่นรองแอโนด N-BCZY ด้วย ink vehicle เพื่อให้แผ่นรองมีพื้นผิวเรียบ ไม่มีรูพรุน ซึ่งผลของการปิดรูพรุนของแผ่นรองแอโนด N-BCZY ด้วย ink vehicle แล้วนำไปพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตและเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส พบว่าฟิล์มที่ได้มีความพรุนตัวสูงขึ้น (ภาพที่ 4.13 b) เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มที่ขึ้นรูปบนแผ่นรองแอโนด N-BCZY ที่ไม่ได้ผ่านการปิดรูพรุน (ภาพที่ 4.13 a) ซึ่งคาดว่าเกิดจากการสลายตัวของสารเคมีใน ink vehicle หลังเผาผนึกนี้ยังพบการแตกตัวของผิวแผ่นรองแอโนด N-BCZY หลังเคลือบผิวแผ่นรองแอโนดด้วย ink vehicle จึงอาจจะเป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ได้แผ่นรองแอโนด N-BCZY ที่มีพื้นผิวไม่เรียบ เมื่อนำแผ่นรองไปพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตและเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส จึงได้ฟิล์มที่มีรูพรุนมาก มีผิวขรุขระและไม่ต่อเนื่อง

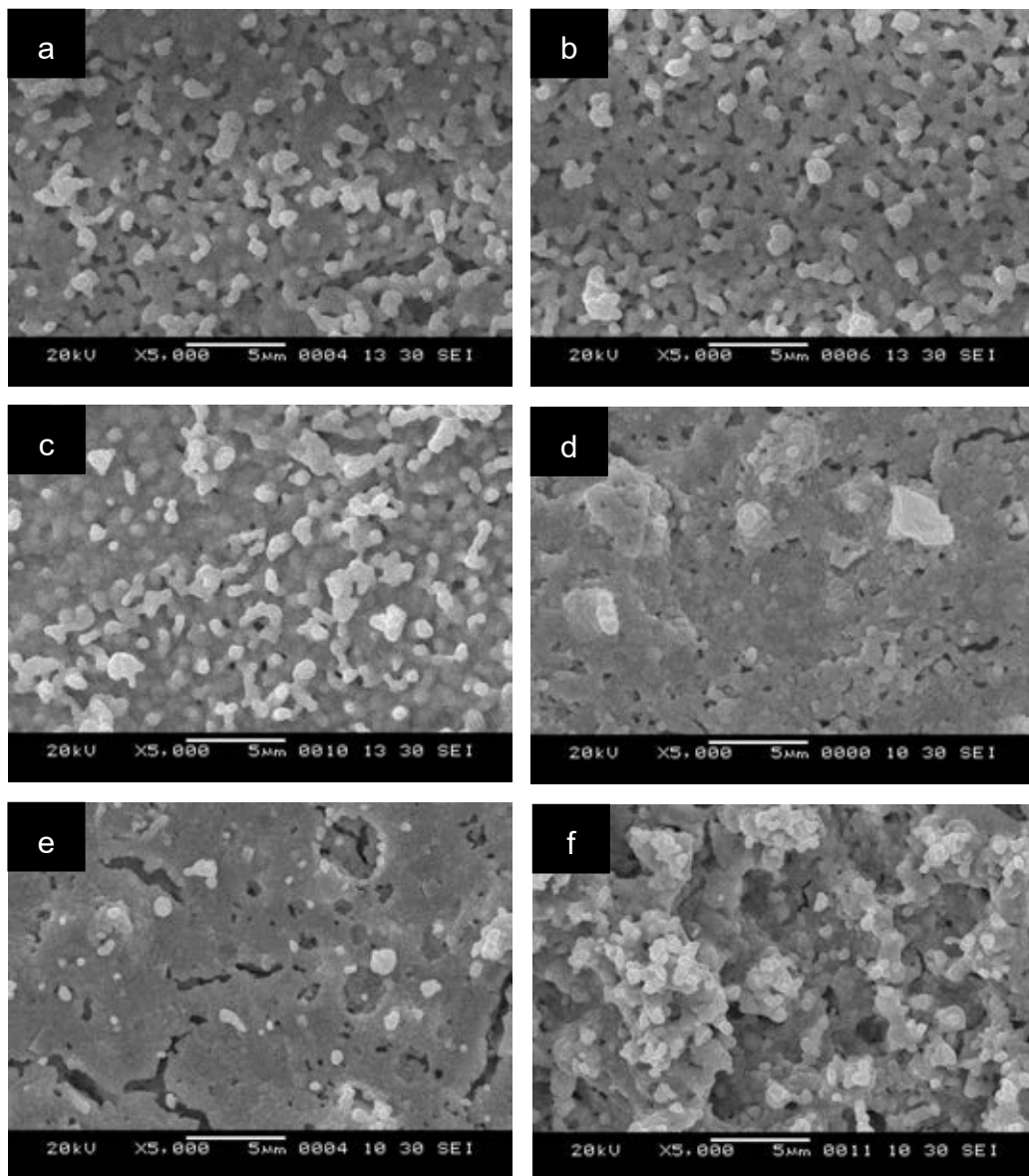


ภาพที่ 4.13 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มหลังเผาที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ที่ขึ้นรูปลงบนแผ่นรองแอโนดต่างกัน (a) แผ่นรองแอโนด N-BCZY ที่ไม่ได้ผ่านการปิดรูพรุน (b) แผ่นรองแอโนด N-BCZY ที่ผ่านการปิดรูพรุนด้วย ink vehicle

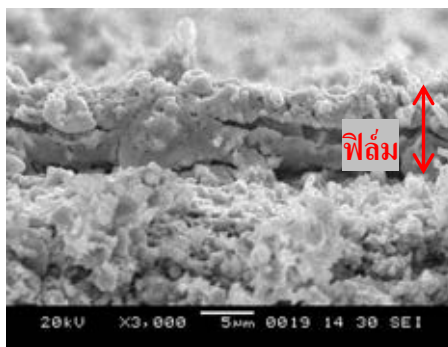
4.3.2 ผลของการเพิ่มจำนวนรอบในการพอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรองแอโนด N-BCZY

ผลของการเพิ่มจำนวนรอบในการพอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรองแอโนด N-BCZY ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยใช้สภาวะ 4 ในตารางที่ 3.11 แสดงในภาพที่ 4.14 และ 4.15

ในการเพิ่มจำนวนรอบในการพอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรองแอโนด N-BCZY เพื่อเป็นการปิดรูพรุนของฟิล์ม BCZY ซึ่งจากการเพิ่มจำนวนรอบของการพอกพูนแบบละอองเป็น 2 4 6 และ 8 รอบ พบว่าได้ฟิล์มที่ขรุขระ ไม่ต่อเนื่องและมีรูพรุนลดน้อยลงเมื่อจำนวนรอบมากขึ้นดังแสดงในภาพที่ 4.14 a - d ตามลำดับ เนื่องจากรูพรุนของแผ่นรองแอโนด N-BCZY ถูกปิดด้วยฟิล์มที่พอกพูนขึ้นในแต่ละรอบ ทำให้พื้นผิวแผ่นรองแอโนด N-BCZY มีรูพรุนลดน้อยลง ฟิล์มจึงมีรูพรุนน้อยลงแต่ก็ยังคงมีความขรุขระอยู่ เมื่อเพิ่มจำนวนรอบของการพอกพูนแบบละอองเป็น 10 รอบ พบว่าได้ฟิล์มที่มีความหนาแน่นสูงขึ้น มีความต่อเนื่องและมีความเรียบมากขึ้นแต่ก็ยังมีรูพรุนอยู่บนผิวฟิล์ม (ภาพที่ 4.14 e) เมื่อนำมาตัดขวางดูความหนาของฟิล์ม พบว่าฟิล์มมีความหนา 8-10 ไมโครเมตร และมีรอยแยกระหว่างชั้นฟิล์ม (ภาพที่ 4.15) แต่เมื่อเพิ่มจำนวนรอบเป็น 12 รอบ พบว่าได้ฟิล์มที่มีความต่อเนื่องและขรุขระมาก (ภาพที่ 4.14 f) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกจำนวนรอบในการพอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนของแผ่นรองแอโนด N-BCZY 10 รอบ เพื่อทำการศึกษากาการขึ้นรูปลงบนแผ่นรองแอโนดที่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่ำ



ภาพที่ 4.14 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มหลังเผาที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ที่ขึ้นรูปลงบนแผ่นรองแอโนด N-BCZY โดยจำนวนรอบในการพอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตต่างกัน (a) 2 รอบ (b) 4 รอบ (c) 6 รอบ (d) 8 รอบ (e) 10 รอบ (f) 12 รอบ



ภาพที่ 4.15 ภาพตัดขวางฟิล์มหลังเผาที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ที่ขึ้นรูปลงบนแผ่นรองแอโนด N-BCZY โดยมีจำนวนรอบในการพอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต 10 รอบ

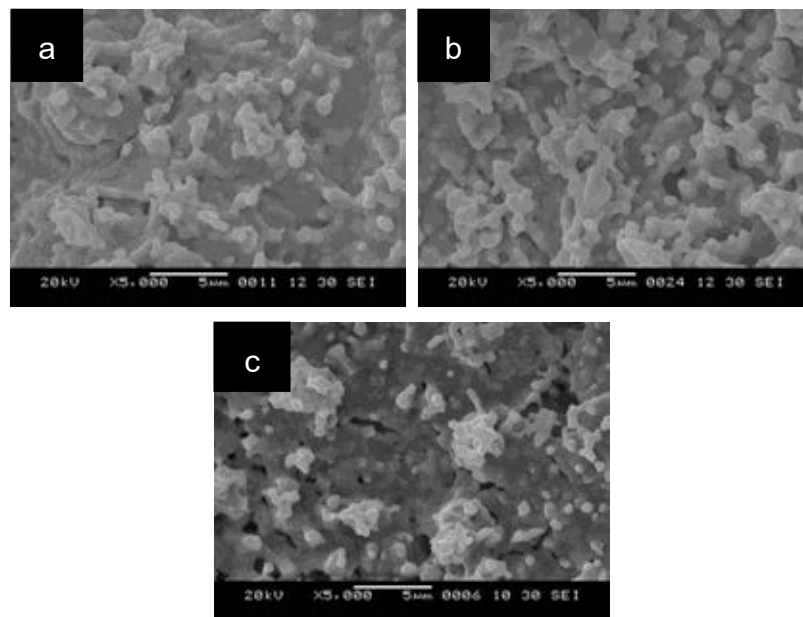
4.3.3 ผลของการเพิ่มขึ้นแผ่นรองแอโนดรูพรุนต่ำ

การเพิ่มขึ้นแอโนดรูพรุนต่ำลงบนแอโนด N-BCZY เป็นการปรับผิวของแผ่นรองให้มีความหนาแน่นมากขึ้นและมีรูพรุนน้อยลงเพื่อให้ฟิล์ม BCZY ที่พอกพูนลงมายังแผ่นรองเกิดการแผ่และกระจายตัวได้ดี มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นและมีรูพรุนน้อยลง

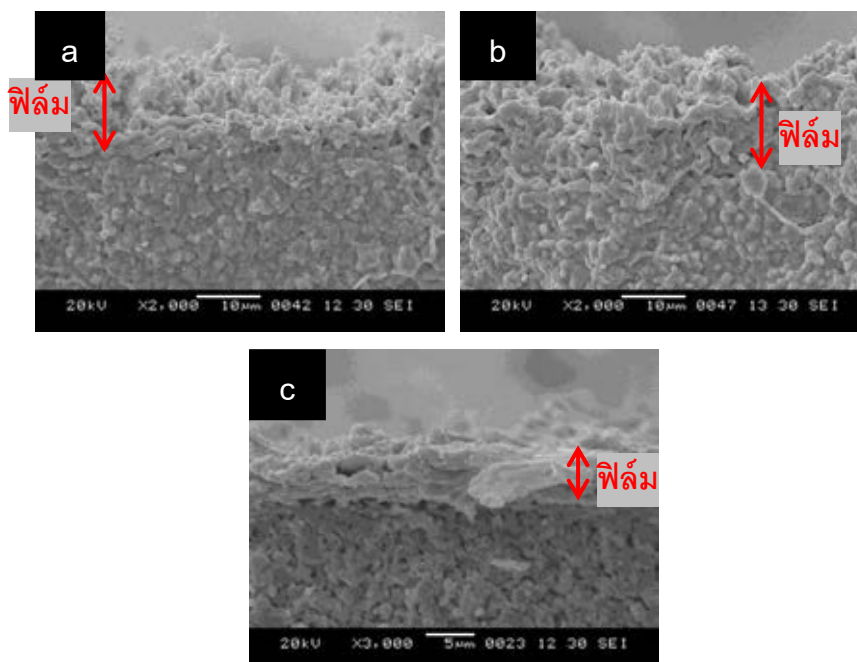
4.3.3.1 ผลของการพอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต จำนวน 10 รอบ ลงบนของแผ่นรองแอโนดที่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่ำต่างชนิดกัน

ผลของการพอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตจำนวน 10 รอบ ลงบนแผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90/N-BCZY NB30:70/N-BCZY และ NB50:50/N-BCZY โดยใช้สภาวะ 4 ในตารางที่ 3.11 แสดงในภาพที่ 4.16 และ 4.17

จากการพอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตจำนวน 10 รอบ ลงบนแผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90/N-BCZY NB30:70/N-BCZY และ NB50:50/N-BCZY พบว่าฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นต่างกัน โดยฟิล์มที่พอกพูนลงบนแผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90/N-BCZY มีความหนาแน่นสูงที่สุด มีรูพรุนน้อย (ภาพที่ 4.16 a) ส่วนฟิล์มที่พอกพูนลงบนแผ่นรองแอโนดชนิด NB50:50/N-BCZY มีความหนาแน่นน้อยที่สุด มีรูพรุนจำนวนมาก (ภาพที่ 4.16 c) เมื่อนำมาตัดขวางดูความเรียบของผิวฟิล์ม พบว่าผิวของฟิล์มที่พอกพูนลงบนแผ่นรองแอโนดทั้ง 3 ชนิด มีความขรุขระมาก ประกอบไปด้วยฟิล์มหลายชั้นและมีช่องว่างเกิดขึ้นระหว่างชั้น (ภาพที่ 4.17) จึงทำให้การเพิ่มจำนวนรอบในการพอกพูนแบบละอองเป็นฟิล์มหลายชั้น ไม่เหมาะสมสำหรับการขึ้นรูปฟิล์มที่ต้องการความเรียบและความหนาแน่นสูง



ภาพที่ 4.16 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่พอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตจำนวน 10 รอบ ลงบนของแผ่นรองแอโนดที่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่ำต่างชนิดกัน (a) ชนิด NB10:90/N-BCZY (b) ชนิด NB30:70/N-BCZY (c) ชนิด NB50:50/N-BCZY

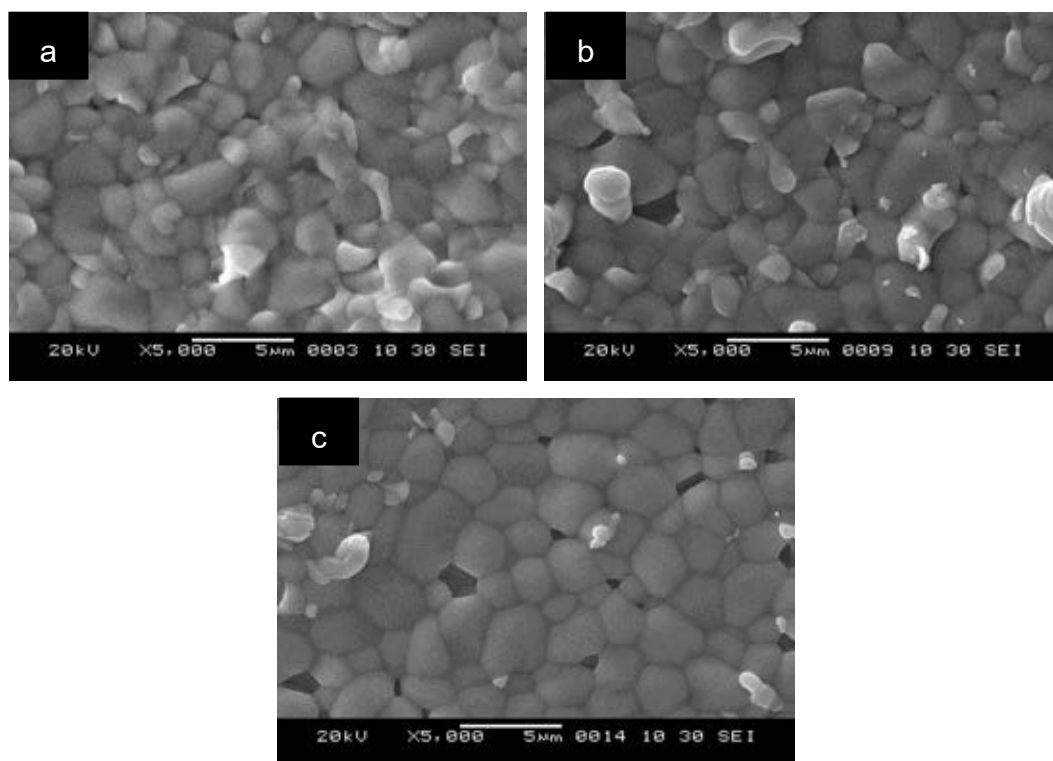


ภาพที่ 4.17 ภาพตัดขวางของฟิล์มที่พอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตจำนวน 10 รอบ ลงบนของแผ่นรองแอโนดที่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่ำต่างชนิดกัน (a) ชนิด NB10:90/N-BCZY (b) ชนิด NB30:70/N-BCZY (c) ชนิด NB50:50/N-BCZY หลังเผาผนึกร่วมที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ยี่นไฟนาน 10 ชั่วโมง

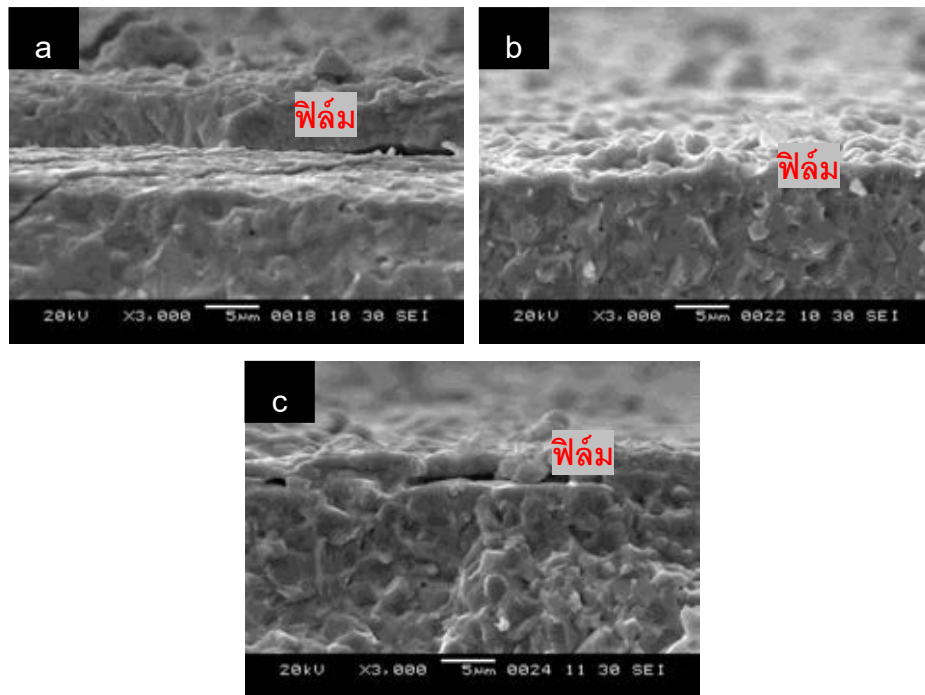
4.3.3.2 ผลของการพอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนของแผ่นรองแอโนดที่มีชั้นแอโนดรูพุนต่ำต่างชนิดกัน

ผลของการพอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนของแผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90/N-BCZY NB30:70/N-BCZY และ NB50:50/N-BCZY โดยใช้สภาวะ 3 ในตารางที่ 3.11 ดังแสดงในภาพที่ 4.18 - 4.20

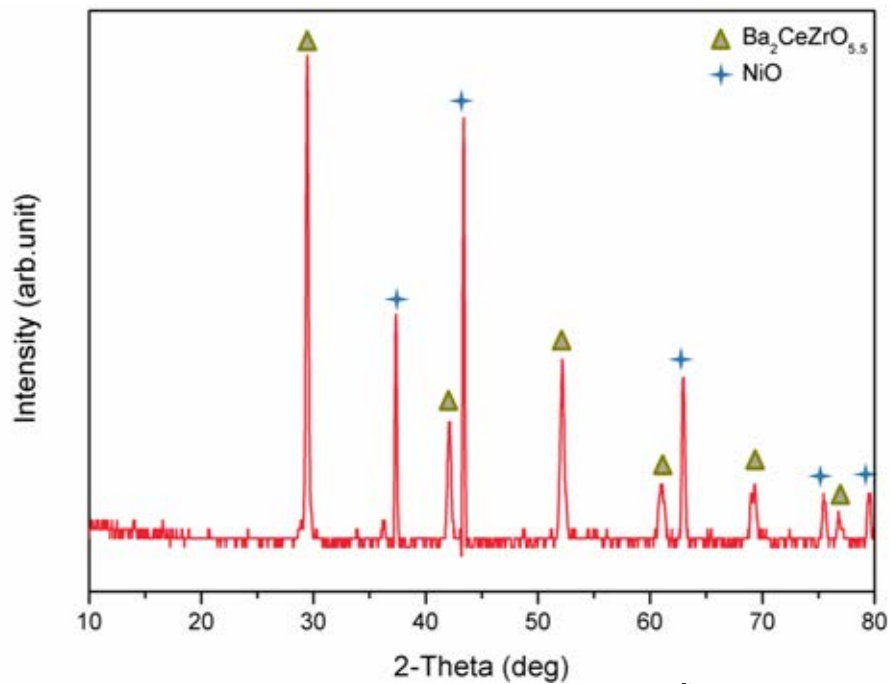
ลักษณะของฟิล์ม BCZY ที่ได้จากการขึ้นรูปบนแผ่นรองแอโนด N-BCZY ที่มีการเพิ่มชั้นแผ่นรองแอโนดรูพุนต่ำนั้น จำนวนรูพุนที่เกิดขึ้นที่ฟิล์มมีจำนวนเรียงลำดับจากน้อยไปมาก คือฟิล์มที่ได้จากการขึ้นรูปลงบนแผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90/N-BCZY < NB30:70/N-BCZY < NB50:50/N-BCZY ตามลำดับ จากภาพตัดขวาง พบว่าผิวฟิล์มที่ได้มีความเรียบ ความหนาแน่นสูงและมีความต่อเนื่อง ความหนาอยู่ในช่วง 3 - 10 ไมโครเมตร จากนั้นนำฟิล์ม BCZY ที่ได้ไปวิเคราะห์เฟส พบว่า ปรากฏพีคของเฟสของ $Ba_2CeZrO_{5.5}$ (JCPDS 00-048-0335) ซึ่งเป็นเฟสของ BCZY ที่อยู่ในโครงสร้างแบบ perovskite (ABO_3) ที่ต้องการและพบเฟสของ NiO (JCPDS 01-073-1519) ซึ่งเป็นเฟสของชั้นแผ่นรองแอโนด จากผลของการวิเคราะห์ที่ได้ทำให้งานวิจัยนี้ จึงเลือกฟิล์ม BCZY ที่ได้จากการขึ้นรูปบนแผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90/N-BCZY NB30:70/N-BCZY และ NB50:50/N-BCZY ไปขึ้นรูปเป็นเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวแล้วนำไปทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีที่อุณหภูมิระดับกลาง



ภาพที่ 4.18 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY ที่พอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสติดลงบนของแผ่นรองที่มีชั้นแอนโนดรูพอนต์ต่างชนิดกัน หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ยี่สิบไฟนาน 10 ชั่วโมง (a) ชนิด NB10:90/N-BCZY (b) ชนิด NB30:70/N-BCZY (c) ชนิด NB50:50/N-BCZY



ภาพที่ 4.19 ภาพตัดขวางของฟิล์ม BCZY ที่พอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้า สติตลงบนของแผ่นรองแอโนดที่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่ำต่างชนิดกัน หลังเผาผนึกร่วมที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ยี่นไฟนาน 10 ชั่วโมง (a) ชนิด NB10:90/N-BCZY (b) ชนิด NB30:70/N-BCZY (c) ชนิด NB50:50/N-BCZY



ภาพที่ 4.20 XRD pattern แบบมุมต่ำของฟิล์ม BCZY ที่ขึ้นรูปบนแผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90/N-BCZY หลังเผาผนึกร่วมที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ยี่นไฟนาน 10 ชั่วโมง

4.4 ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมี

เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่นำไปทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีมี 3 ชนิด ดังนี้

1. เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90/N-BCZY
2. เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB30:70/N-BCZY
3. เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB50:50/N-BCZY

เมื่อนำเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวทั้ง 3 ชนิด ไปทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีในช่วงอุณหภูมิ 400 - 700 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 125 มิลลิลิตร/นาที่ และอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 100 มิลลิลิตร/นาที่ พบว่าได้ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เดี่ยวแต่ละชนิดแตกต่างกันโดยทำการเปรียบเทียบชนิดของเซลล์เดี่ยวกับอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบ ดังนี้

4.4.1 ผลของประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิดเดียวกันแต่อุณหภูมิการทดสอบต่างกัน

4.4.1.1 เซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90/N-BCZY ในช่วงอุณหภูมิการทดสอบ 400 – 700 องศาเซลเซียส

เซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90/N-BCZY ในช่วงอุณหภูมิการทดสอบ 400 - 700 องศาเซลเซียส ได้กราฟ I-V ดังแสดงในภาพที่ 4.21 และตารางที่ 4.1

เมื่อนำเซลล์เดี่ยวไปทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีในช่วงอุณหภูมิ 400 - 700 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 550 ± 10 และ 600 ± 10 องศาเซลเซียส สามารถวัดแรงดันวงจรมืดและวงจรมืดของเซลล์ได้ โดยแรงดันวงจรมืดอยู่ที่ 0.438 และ 0.555 โวลต์ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งต่ำกว่าแรงดันผันกลับทางทฤษฎี โดยสามารถอธิบายได้จากสมการที่ 2.12 และเมื่อทำการวัดแรงดันวงจรมืดแล้วคำนวณเป็นความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า จากนั้นนำมาสร้างเป็นกราฟ I-V จากกราฟที่ได้แสดงให้เห็นถึงการเกิด activation losses ในช่วงกระแสไฟฟ้าต่ำและ ohmic losses ในช่วงกระแสไฟฟ้าสูง เนื่องมาจากข้อจำกัดในการทำงานของเซลล์ทำให้ความสามารถในการทำงานลดลง ซึ่งเกิดจากการสูญเสียภายในระบบเนื่องจากการทำปฏิกิริยาเคมีบนขั้วไฟฟ้า

ความต้านทานภายในของอิเล็กโทรไลต์และอิเล็กโทรด ทำให้ความสามารถในการนำอิเล็กตรอนและโปรตอนต่ำลง กล่าวคือเซลล์เกิดปฏิกิริยาเคมีที่ไม่สมบูรณ์และเมื่อเพิ่มขึ้นแอมโนดรูพูนต่ำที่มีความหนา 155 ไมโครเมตร ทำให้ความต้านทานของเซลล์สูงขึ้น อีกทั้งชั้นแอมโนดรูพูนต่ำที่เพิ่มเข้าไปนั้นมีสัดส่วนของ BCZY อยู่ถึง 90 เปอร์เซ็นต์ มีรูพูนน้อยมากทำให้อัตราการแพร่ของแก๊สเข้าไปทำปฏิกิริยาน้อยลง จึงส่งผลให้ได้ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์ค่อนข้างต่ำ โดยความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์อยู่ที่ 1 - 3 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร

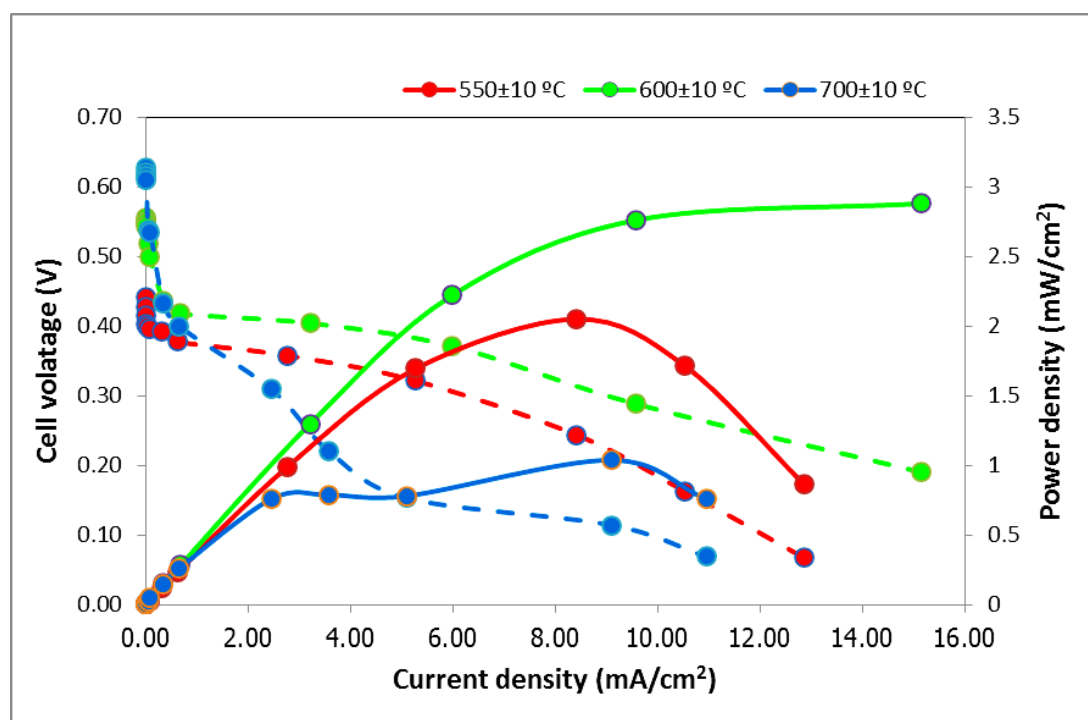
ผลการทดลองที่ได้ยังแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ทดสอบเพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4.21 อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทดสอบไปที่ 700 ± 10 องศาเซลเซียส แรงดันวงจรเปิดของเซลล์อยู่ที่ 0.627 โวลต์ มีความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าอยู่ที่ 1 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร ประสิทธิภาพของเซลล์ที่อุณหภูมินี้ลดลงเนื่องจากแพลตินัมที่ใช้เป็นขั้วแคโทดอาจเกิดการแยกชั้น ดังแสดงในภาพที่ 4.22 เนื่องจากแพลตินัมและฟิล์ม BCZY มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนไม่เท่ากัน ทำให้ผิวสัมผัสในการทำปฏิกิริยาน้อยลง จึงส่งผลให้กำลังไฟฟ้าของเซลล์ต่ำลง

เมื่อลดอุณหภูมิที่ใช้ทดสอบเซลล์มาอยู่ในช่วง 400 - 500 องศาเซลเซียส พบว่าแรงดันวงจรเปิดและวงจรปิดของเซลล์มีความไม่เสถียรและลดต่ำลงเข้าใกล้ 0 อย่างรวดเร็ว ซึ่งอาจเกิดจากความต้านทานที่สูงขึ้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ลดต่ำลงในช่วงอุณหภูมิต่ำทำให้ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีต่ำมากจนไม่สามารถวัดได้

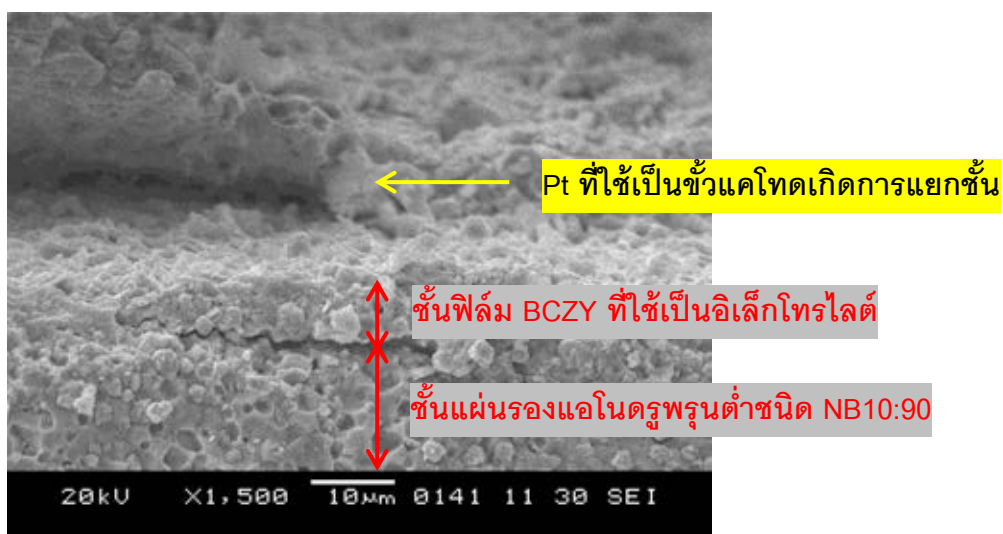
หมายเหตุ ในบางอุณหภูมิที่ใช้ทดสอบเซลล์ แรงดันวงจรปิดที่ได้มีความแปรปรวนจึงทำการปรับข้อมูลโดยใช้วิธี Savitzky-Golay Smoothing Filters (span = 5) ซึ่งเป็นการปรับข้อมูลเพียงเล็กน้อยโดยไม่ทำให้แนวโน้มของข้อมูลเปลี่ยนแปลงไป

ตารางที่ 4.1 แรงดันวงจรเปิดและกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบ เซลล์เดี่ยวที่ได้จากการคำนวณและการทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมี

| ชนิดของเซลล์เดี่ยว ที่ใช้แผ่นรองแอโนด ต่างชนิดกัน | อุณหภูมิที่ ทดสอบ ($^{\circ}\text{C}$) | แรงดันผันกลับ ทางทฤษฎี (V) | แรงดันวงจรเปิด จากการ ทดสอบ (V) | กำลังไฟฟ้า สูงสุด (mW/cm^2) |
|---|--|----------------------------------|---------------------------------------|---|
| NB10:90/N-BCZY | 550 ± 10 | 1.109 | 0.438 | 2.0493 |
| | 600 ± 10 | 1.097 | 0.555 | 3.0142 |
| | 700 ± 10 | 1.074 | 0.627 | 1.0366 |
| NB30:70/N-BCZY | 550 ± 10 | 1.109 | 0.339 | 0.8685 |
| | 600 ± 10 | 1.097 | 0.335 | 1.0128 |
| | 700 ± 10 | 1.074 | 0.345 | 1.0874 |



ภาพที่ 4.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90/N-BCZY ในช่วงอุณหภูมิการทดสอบ 550 - 700 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.22 ภาพตัดขวางของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอนไอออนชนิด NB10:90/N-BCZY หลังการทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีในช่วงอุณหภูมิ 400 - 700 องศาเซลเซียส

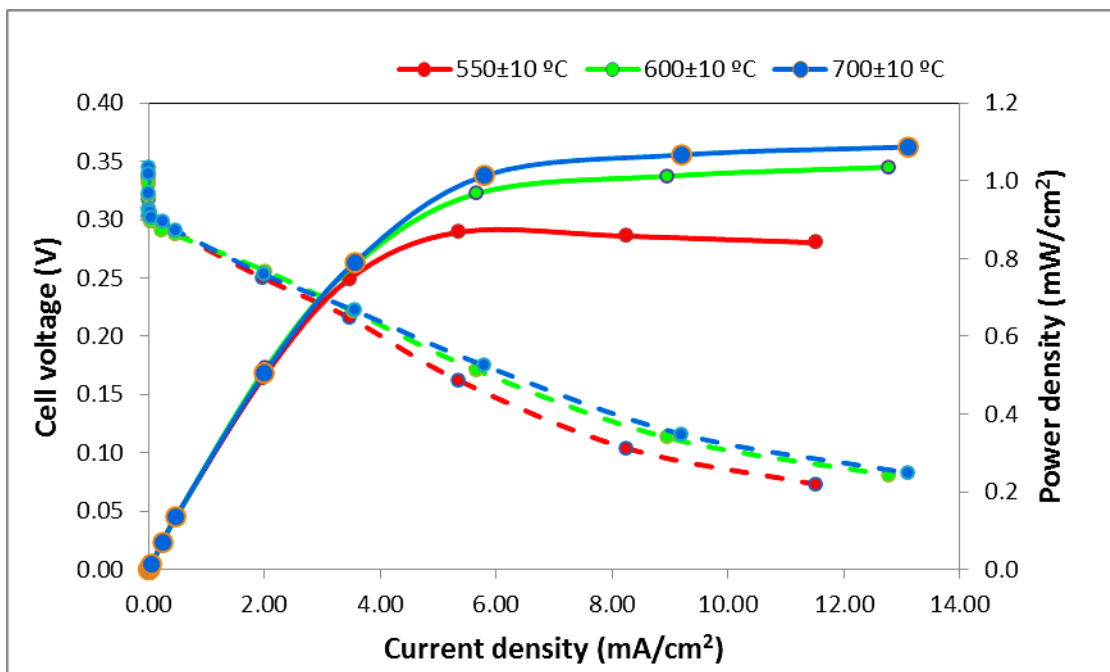
4.4.1.2 เซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอนไอออนชนิด NB30:70/N-BCZY ในช่วงอุณหภูมิการทดสอบ 400 - 700 องศาเซลเซียส

เซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอนไอออนชนิด NB30:70/N-BCZY ในช่วงอุณหภูมิการทดสอบ 400 - 700 องศาเซลเซียส ได้กราฟ I-V ดังแสดงในภาพที่ 4.23 และตารางที่ 4.1

เมื่อนำเซลล์เดี่ยวไปทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีในช่วงอุณหภูมิ 400 - 700 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิในช่วง 550 - 700 องศาเซลเซียส สามารถวัดแรงดันวงจรเปิดและวงจรปิดของเซลล์ได้ โดยที่อุณหภูมิ 550 600 และ 700 องศาเซลเซียส แรงดันวงจรเปิดอยู่ที่ 0.339 0.335 และ 0.345 โวลต์ ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งต่ำกว่าแรงดันวงจรเปิดตามทฤษฎี โดยสามารถอธิบายได้จากสมการที่ 2.12 จากกราฟ I-V ที่ได้เป็นเส้นตรง มีความชันลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทดสอบ (สมการ $V = IR$) แสดงว่าเซลล์มีความต้านทานลดลงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น นอกจากนี้กราฟ I-V ที่ได้แสดงให้เห็นถึงการเกิด activation losses ในช่วงกระแสไฟฟ้าต่ำและ ohmic losses ในช่วงกระแสไฟฟ้าระดับกลางถึงสูงของเซลล์ ซึ่งเกิดจากการสูญเสียภายในในระบบจากความล่าช้าในการเกิดปฏิกิริยาเคมีและความต้านทานภายในของอิเล็กโทรไลต์ ทำให้ความสามารถในการนำอิเล็กตรอนและโปรตอนต่ำลง กล่าวคือเซลล์มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ช้า ไม่สมบูรณ์และการเพิ่มขึ้นความต้านทานของเซลล์จากการเพิ่มขึ้นแอนไอออนรูพรุนต่ำที่มีความหนา 155 ไมโครเมตร ทำให้ความต้านทานของเซลล์สูงขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์ค่อนข้างต่ำ โดยความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์อยู่ที่ 0.8 - 1.1 มิลลิ

วัด/ตารางเซนติเมตร ในช่วง 550 - 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาที่กราฟความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (เส้นทึบ) พบว่ากราฟอาจจะยังไม่ถึงจุดสูงสุดและอาจจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการดึงกระแสไฟฟ้ามากขึ้น สำหรับผลของกราฟ I-V ในอุณหภูมิช่วง 600 - 700 องศาเซลเซียส ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์ที่ได้มีค่าใกล้เคียงกันมาก โดยมีความต้านทานรวมของเซลล์ที่ใกล้เคียงกัน

เมื่อลดอุณหภูมิที่ใช้ทดสอบเซลล์ลงมาอยู่ในช่วง 400 - 500 องศาเซลเซียส พบว่าแรงดันวงจรเปิดและวงจรปิดของเซลล์มีความไม่เสถียรและลดต่ำลงเข้าใกล้ 0 อย่างรวดเร็ว ซึ่งคาดว่าเกิดจากเหตุผลเดียวกับหัวข้อ 4.4.1.1



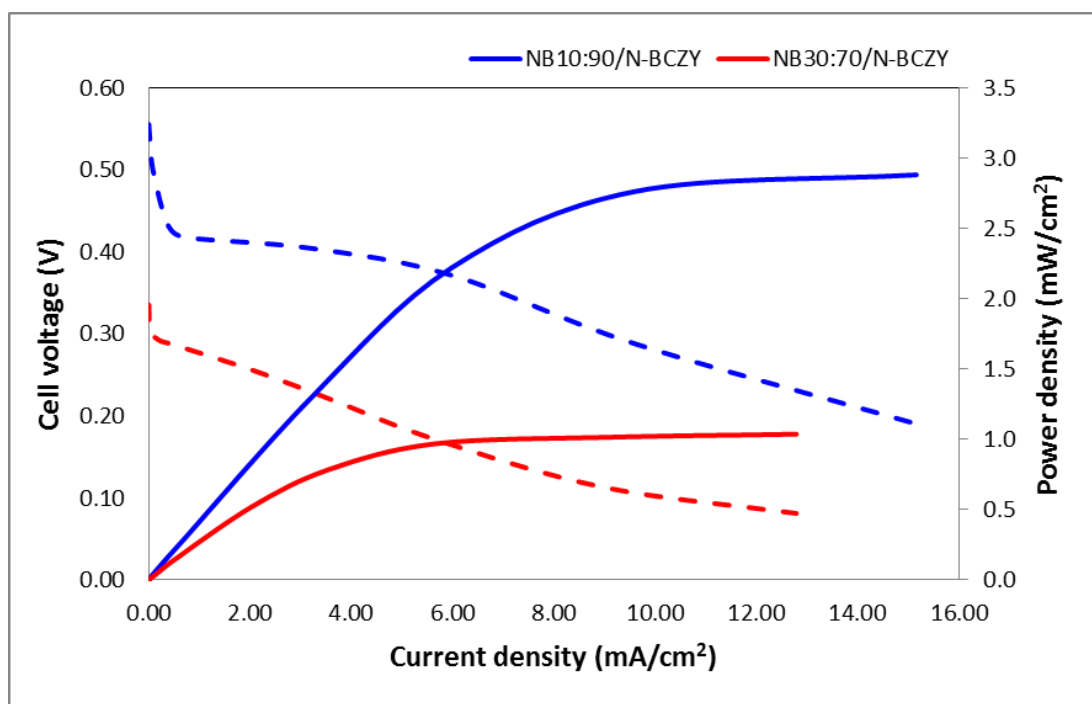
ภาพที่ 4.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB30:70/N-BCZY ในช่วงอุณหภูมิการทดสอบ 550 - 700 องศาเซลเซียส

4.4.1.3 เซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอนโอดชนิด NB50:50/N-BCZY ในช่วง อุณหภูมิการทดสอบ 400 - 700 องศาเซลเซียส

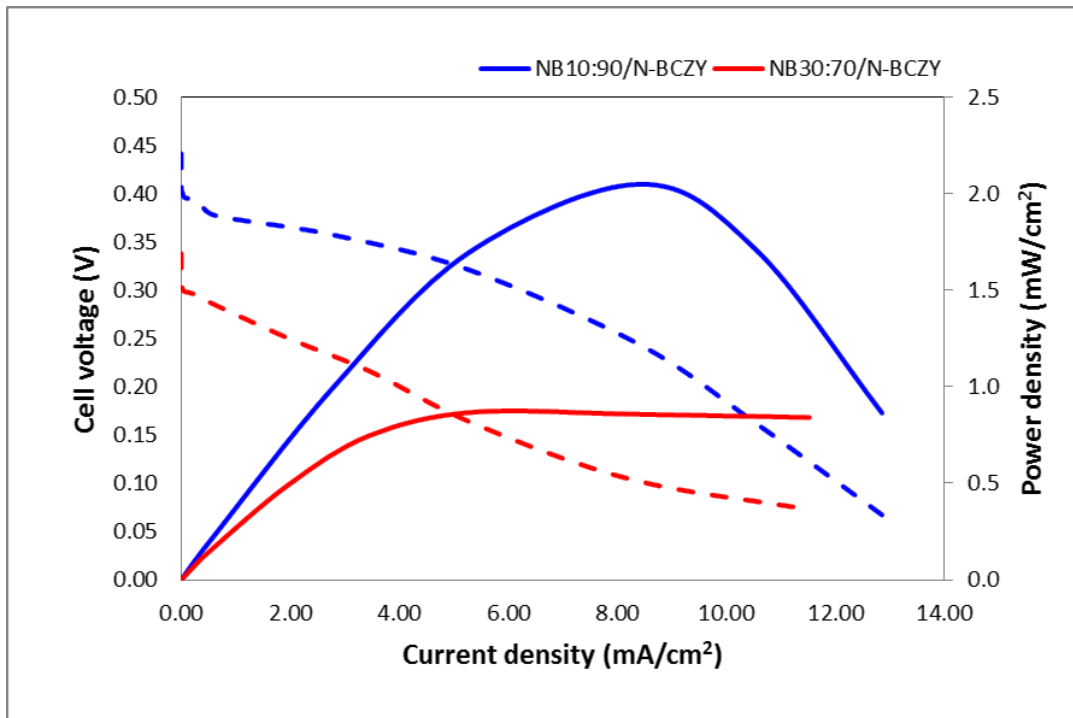
จากการทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอนโอดชนิด NB50:50/N-BCZY ในช่วงอุณหภูมิการทดสอบ 400 - 700 องศาเซลเซียส พบว่าไม่สามารถวัดแรงดันวงจรเปิดและวงจรปิดของเซลล์ได้ เนื่องจากแรงดันวงจรเปิดมีค่าไม่เสถียรและลดลงเข้าใกล้ 0 อย่างรวดเร็ว จากการพิจารณาผลที่เกิดขึ้นทำให้สรุปได้ว่าเซลล์เกิดการรั่วเนื่องจากชั้นของฟิล์ม BCZY ที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์นั้นมีรูพรุนทำให้เกิดการแพร่ของแก๊สจากด้านหนึ่งไปสู่อีกด้านหนึ่ง เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY ที่ขึ้นรูปลงบนแผ่นรองแอนโอดทั้ง 3 ชนิด ดังแสดงในภาพที่ 4.18 พบว่าฟิล์มมีรูพรุนอยู่มากคือฟิล์ม BCZY ที่ขึ้นรูปลงบนแผ่นรองแอนโอดชนิด NB50:50/N-BCZY จึงเป็นเหตุผลที่ทำให้ไม่สามารถทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์ได้

4.4.2 ผลของประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดต่างชนิดกันแต่อุณหภูมิการทดสอบเดียวกัน

เซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดต่างชนิดกันโดยทดสอบที่อุณหภูมิเดียวกัน พบว่าเซลล์ที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90/N-BCZY มีแรงดันวงจรเปิดมากกว่าเซลล์ที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB30:70/N-BCZY ดังแสดงในตารางที่ 4.1 เนื่องจากการที่อิเล็กโทรไลต์ของเซลล์ที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90/N-BCZY มีความหนาแน่นมากกว่าทำให้เกิดการรั่วของเชื้อเพลิงและออกซิแดนซ์ผ่านอิเล็กโทรไลต์น้อยกว่า ส่งผลให้แรงดันวงจรเปิดและวงจรปิดสูงกว่าเซลล์ที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB30:70/N-BCZY นอกจากนี้เซลล์ที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90/N-BCZY ยังมีความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์สูงกว่าเซลล์ที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB30:70/N-BCZY อีกด้วย ดังแสดงในภาพที่ 4.24 และ 4.25



ภาพที่ 4.24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่ทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีที่อุณหภูมิ 550 ± 10 องศาเซลเซียส โดยใช้แผ่นรองแอโนดต่างชนิดกัน



ภาพที่ 4.25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่ทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีที่อุณหภูมิ 600 ± 10 องศาเซลเซียส โดยใช้แผ่นรองแอโนดต่างชนิดกัน

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย อภิปรายผลและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ใช้ฟิล์ม BCZY เป็นอิเล็กโทรไลต์โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต โดยทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการขึ้นรูปฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si และแผ่นรองชนิด NiO ผสม BCZY รวมทั้งศึกษาประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เดี่ยวในช่วงอุณหภูมิระดับกลาง (400 – 700 องศาเซลเซียส) สำหรับงานวิจัยนี้สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

1. สารละลายสำหรับการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตของสารตั้งต้นชุด A สามารถเตรียมได้จากการผสมสารตั้งต้น $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ และ $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้สัดส่วนตัวทำละลายโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol เท่ากับ 33 ต่อ 67 และปัจจัยการขึ้นรูปที่ทำให้ได้ฟิล์มมีความหนาแน่นสูงและไม่มีรูพรุนเมื่อทำการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si ได้แก่ ความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองเท่ากับ 10 กิโลโวลต์ อุณหภูมิแผ่นรอง 350 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของสารละลายอยู่ที่ 1.4 มิลลิลิตร/ชั่วโมง และระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองเท่ากับ 8 เซนติเมตร แต่จากการศึกษาอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ของสารตั้งต้นที่ได้จากการระเหยสารละลายข้างต้นพบว่าเกิดการแคลไซน์ขึ้นที่ที่ไม่สมบูรณ์เมื่อใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงถึง 1350 องศาเซลเซียส ยืนไฟนาน 10 ชั่วโมง งานวิจัยนี้จึงทำการเปลี่ยนสารตั้งต้นที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์มบาง BCZY จากสารตั้งต้นประเภทคลอไรด์เป็นสารตั้งต้นประเภทอะซิเตต

2. สารละลายสำหรับการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตของสารตั้งต้นชุด B สามารถเตรียมได้จากการผสมสารตั้งต้น $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ และ $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้สัดส่วนตัวทำละลายโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol เท่ากับ 40 ต่อ 60 และปัจจัยการขึ้นรูปที่ทำให้ได้ฟิล์มมีความหนาแน่นสูงและไม่มีรูพรุนเมื่อทำการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si ได้แก่ ความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองเท่ากับ 10 กิโลโวลต์ อุณหภูมิแผ่นรอง 250 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของสารละลายอยู่ที่ 2.8 มิลลิลิตร/ชั่วโมง และระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองเท่ากับ 6 เซนติเมตร ซึ่งจากการศึกษาอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ของสารตั้งต้นที่ได้จากการระเหยสารละลายข้างต้นพบว่าเกิดการแคลไซน์ขึ้นที่สมบูรณ์ได้เมื่อใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 1350 องศาเซลเซียส

ยื่นไฟนาน 10 ชั่วโมง งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้สารตั้งต้นที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์มบาง BCZY จากสารตั้งต้นประเภทอะซิเตตลงบนแผ่นรองแอโนดเพื่อประกอบเป็นเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป

3. โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY ที่ขึ้นรูปโดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90/N-BCZY NB30:70/N-BCZY และ NB50:50/N-BCZY และเผาผนึกร่วมระหว่างแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ยื่นไฟนาน 10 ชั่วโมง พบว่ามีความเรียบ ความหนาแน่นค่อนข้างสูงและมีความต่อเนื่อง โดยมีความหนาอยู่ในช่วง 3 - 10 ไมโครเมตร อย่างไรก็ตามฟิล์มที่ได้ก็ยังประกอบไปด้วยรูพรุนขนาดเล็กกระจายบนผิวโดยเรียงลำดับจำนวนรูพรุนบนผิวดังนี้ $NB10:90/N-BCZY < NB30:70/N-BCZY < NB50:50/N-BCZY$

4. ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90/N-BCZY และ NB30:70/N-BCZY อยู่ที่ 1 - 3 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร และ 0.8 - 1.1 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ในช่วงอุณหภูมิการทดสอบ 400 - 700 องศาเซลเซียส ซึ่งเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB50:50/N-BCZY ไม่สามารถวัดแรงดันวงจรเปิดและวงจรถัดของเซลล์ได้ เนื่องจากเกิดการรั่วของเชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนซ์ผ่านรูพรุนในชั้นของฟิล์ม BCZY ที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์

5. ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ได้มีค่าต่ำมากเมื่อเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้านี้เนื่องจากชั้นของอิเล็กโทรไลต์ที่ได้มีความหนาแน่นน้อยกว่าจึงเกิดการรั่วของเชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนซ์ และการเพิ่มขึ้นแอโนดรูพรุนต่ำยังทำให้เซลล์มีความต้านทานสูงขึ้น นอกจากนี้ชั้นแคโทดที่ใช้เป็นแพลตินัมซึ่งมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนแตกต่างกับอิเล็กโทรไลต์จึงเกิดการแยกชั้นและรูพรุนของแอโนดและแคโทดมีความต่อเนื่องน้อยลงทำให้แก๊สเข้าทำปฏิกิริยาได้น้อยและมีการนำไฟฟ้าที่ต่ำลง

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรลดความหนาของชั้นแอโนดรูพรุนต่ำเพื่อเป็นการลดความต้านทานของเซลล์ลง
2. จากการทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงพบว่ายังมีอีกหลายแนวทางในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยวที่ขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ด้วยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตให้มีกำลังไฟฟ้าเพิ่มขึ้น อาทิเช่น การใช้แคโทดที่มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ใกล้เคียงกับอิเล็กโทรไลต์ และการปรับตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปให้เหมาะสม

รายการอ้างอิง

- (1) Kirubakaran, A., Jain, S., Nema, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. Renewable & Sustainable Energy Reviews 13 (2009): 2430-2440.
- (2) Xie, K., Yan, R., Chena, X., Dong, D., Wang, S., Liu, X., Meng, G. A new stable BaCeO₃-based proton conductor for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. Journal of Alloys and Compounds 472 (2009): 551–555.
- (3) Tao, Z., Zhu, Z., Wang, H., Liu, W. A stable BaCeO₃-based proton conductor for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources 195 (2010): 3481–3484.
- (4) Jaworek, A., Sobczyk, A. T. Electro spraying route to nanotechnology: An overview. Journal of Electrostatics 66 (2008): 197-219.
- (5) Types of Fuel Cells [Online]. Available from:
http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html
[2011, August, 31]
- (6) Babilo, P., Uda, T., Haile, S. M. Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity. Journal of Materials Research 22 (2007): 1322-1330.
- (7) Shim, J. H., Park, J. S., An, J., M.G, T., Kang, S., Prinz, F. B. Intermediate-Temperature Ceramic Fuel Cells with Thin Film Yttrium-Doped Barium Zirconate Electrolytes. Chemistry of materials 21 (2009): 3290–3296.
- (8) Zhang, T.S, J. MA, S.H. Chan, P. Kilner, J.A. Intermediate-temperature ionic conductivity of ceria-based solid solutions as a function of gadolinia and silica contents. Solid State Sciences 6 (2004): 565-572.
- (9) Taniguchi, N., Nishimura, Ch., Kato, J. Endurance against moisture for protonic conductors of perovskite-type ceramics and preparation of practical conductors. Solid State Ionics 145 (2001): 349–355.
- (10) Fabbri, E., Epifanio, A. D., Bartolomeo, E. D., Licocchia, S., Traversa, E. Tailoring the chemical stability of Ba(Ce_{0.8-x}Zr_x)Y_{0.2}O_{3-δ} protonic conductors for

- Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs). Solid State Ionics 179 (2008): 558-564.
- (11) Guo, Y., Lin, Y., Ran, R., Shao, Z. Zirconium doping effect on the performance of proton-conducting $\text{BaZr}_y\text{Ce}_{0.8-y}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 0.8$) for fuel cell applications. Journal of Power Sources 193 (2009): 400-407.
- (12) Perovskite structure [Online]. Available from:
http://tfy.tkk.fi/work/summerjobs_2010/epm.html [2011, September, 2]
- (13) Chen, C., Kelder, E. M., Put, P. J. J. M., Schoonman, J. Morphology control of thin LiCoO_2 films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique. Journal of Material and Chemistry 6(5) (1996): 765-771.
- (14) Perednisa, D., Wilhelmb, O., Pratsinisb, S. E., Gauckler, L. J. Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis. Thin Solid Films 474 (2005): 84– 95.
- (15) O'Hayre, R., Cha, S. W., Collella, W., Prinz, F. B. Fuel Cell Fundamentals. United States of America: John Wiley & Son, 2006.
- (16) Fuel Cell Guide [Online]. Available from:
<http://www.onehourpower.com/fuel-cell-guide/actual-performance.html>
 [2011, August, 30]
- (17) Polarization curve [Online]. Available from:
<http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-f04-fuel-cells-pem.htm> [2011, August, 30]
- (18) Iwahara, H. Technological challenges in the application of proton conducting ceramics. Solid State Ionics 77 (1995): 289-298.
- (19) Jingde, L., Ling, W., Dai, L., Hongxia, G., Kumar, R. V. Sintering, chemical stability and electrical conductivity of the perovskite proton conductors $\text{BaCe}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (M = In, Y, Gd, Sm). Journal of Alloys and Compounds 467 (2009): 376–382.
- (20) Sawant, P., Varma, S., Wani, B. N., Bharadwaj. S. R. Synthesis, stability and conductivity of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as electrolyte for proton conducting SOFC. International Journal of Hydrogen Energy 30 (2011): 1-9.

- (21) Somroop, K., Pornprasertsuk, R., Jinawath, S. Fabrication of Y_2O_3 -doped $BaZrO_3$ thin films by electrostatic spray deposition. Thin Solid Films 519 (2011): 6408–6412.
- (22) Ryu, K. H., Haile, S. M. Chemical stability and proton conductivity of doped $BaCeO_3$ – $BaZrO_3$ solid solutions. Solid State Ionics 125 (1999): 355–367
- (23) Matsumoto, H., Nomura, I., Okada, S., Ishihara, T. Intermediate-temperature solid oxide fuel cells using perovskite-type oxide based on barium cerate. Solid State Ionics 179 (2008): 1486–1489.
- (24) Azad, A. K., Irvine, J. T. S. High density and low temperature sintered proton conductor $BaCe_{0.5}Zr_{0.35}Sc_{0.1}Zn_{0.05}O_{3-\delta}$. Solid State Ionics 179 (2008): 678–682.
- (25) Yang, L., Zuo, C., Liu, M. High-performance anode-supported Solid Oxide Fuel Cells based on $Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-\delta}$ (BZCY) fabricated by a modified co-pressing process. Journal of Power Sources 195 (2010) 1845–1848.
- (26) He, F., Song, D., Peng, R., Meng, G., Yang, S. Electrode performance and analysis of reversible solid oxide fuel cells with proton conducting electrolyte of $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-\delta}$. Journal of Power Sources 195 (2010): 3359–3364.
- (27) Katahira, K., Kohchi, Y., Shimura, T., Iwahara, H. Protonic conduction in Zr-substituted $BaCeO_3$. Solid State Ionics 138 (2000): 91–98.
- (28) Yamanaka, S., Fujikane, M., Hamaguchi, T., Muta, H., Oyama, T., Matsudab, T., Kobayashib, S., Kurosaki, K. Thermophysical properties of $BaZrO_3$ and $BaCeO_3$. Journal of Alloys and Compounds 359 (2003): 109–113.
- (29) Fuel cells for electric power production [Online]. Available from: <http://www.benwiens.com/energy4.html#energy4.1> [2011, September, 3]
- (30) Jang, S., Hwang, I., Im, J., Park, I., Shin, D. Fabrication of nickel oxide-yttria stabilized zirconia films by electrostatic spray deposition. Journal of Ceramic processing Research 10 (2009): 798-802.
- (31) Stelzer, N. H. J., J.Schoonman. Synthesis of terbia-doped yttria-stabilized zirconia thin films by electrostatic spray deposition (ESD). Journal of Materials Synthesis and Processing 4 (1996): 1996.

- (32) Princivalle, A., Djurado, E. Nanostructured LSM/YSZ composite cathodes for IT-SOFC: A comprehensive microstructural study by electrostatic spray deposition. Solid State Ionics 179 (2008): 1921-1028.
- (33) Perednis, D., Wilhelm, O., Pratsinis, S. E., Gauckler, L. J. Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis. Thin Solid Films 474 (2005): 84-95.
- (34) Wang, Z.C., Kim K. B. Fabrication of YSZ thin films from suspension by electrostatic spray deposition. Materials Letters 62 (2008): 425-428.
- (35) Giannici, F., Longo, A., Deganello, F., Balerna, A. Arico, A. S., Martorana, A. Local environment of Barium, Cerium and Yttrium in $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ceramic protonic conductors. Solid State Ionics 178 (2007): 587-591.

ภาคผนวก

ตารางที่ 1 แสดงค่า 2θ , intensity และ hkl ของ NiO ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Center for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 01-073-1519

| Pattern : 01-073-1519 | | Radiation = 1.540598 | | Quality : Alternate | | |
|--|-------|-----------------------------|----------|---------------------|----------|----------|
| NiO | | <i>2θ</i> | <i>I</i> | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> |
| | | 37.335 | 676 | 1 | 1 | 1 |
| | | 43.381 | 999 | 2 | 0 | 0 |
| Nickel Oxide | | 63.024 | 431 | 2 | 2 | 0 |
| | | 75.598 | 143 | 3 | 1 | 1 |
| | | 79.606 | 103 | 2 | 2 | 2 |
| Lattice : Face-centered cubic | | Mol. weight = 74.70 | | | | |
| S.G. : Fm-3m (225) | | Volume [GD] = 72.43 | | | | |
| a = 4.16840 | | Dx = 6.850 | | | | |
| | Z = 4 | I/Cor = 4.74 | | | | |
| <p>ICSD collection code: 024014 Test from ICSD: No R value given. Test from ICSD: At least one TF missing. Data collection flag: Ambient.</p> | | | | | | |
| <p>Calms, R.W., Ott, E., J. Am. Chem. Soc., volume 55, page 527 (1933) Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)</p> | | | | | | |
| Radiation : CuK α 1 | | Filter : Not specified | | | | |
| Lambda : 1.54060 | | d-sp : Calculated spacings | | | | |
| SS/FOM : F5=1000(0.0000,5) | | | | | | |

ตารางที่ 2 แสดงค่า 2θ , intensity และ hkl ของ $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$ ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003JCPDS-International Center for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 00-048-0335

| Pattern : 00-048-0335 | | Radiation = 1.540598 | | Quality : Not indexed | | |
|--|-------|---|-----|-----------------------|-----|-----|
| $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$ | | 2θ | I | h | k | l |
| Barium Cerium Zirconium Oxide | | 17.880 | 5 | 1 | 1 | 1 |
| | | 29.396 | 100 | 2 | 2 | 0 |
| | | 34.660 | 8 | 3 | 1 | 1 |
| | | 36.267 | 6 | 2 | 2 | 2 |
| | | 42.112 | 28 | 4 | 0 | 0 |
| | | 47.411 | 6 | 4 | 2 | 0 |
| | | 52.262 | 32 | 4 | 2 | 2 |
| | | 56.215 | 4 | | | |
| | | 61.166 | 12 | 4 | 4 | 0 |
| | | 69.348 | 11 | 6 | 2 | 0 |
| | | 77.029 | 5 | 4 | 4 | 4 |
| | | 84.559 | 10 | 6 | 4 | 2 |
| | | 84.742 | 10 | | | |
| Lattice : Face-centered cubic S.G. : Fm-3m (225) | | Mol. weight = 594.00 Volume [Å ³] = 629.20 Dx = 6.270 Dm = 6.054 | | | | |
| a = 8.56900 | Z = 4 | | | | | |
| <p>Sample preparation: Prepared by solid state route from stoichiometric amounts of high purity (99.9%) Ce₂O₃, BaCO₃ and ZrO₂, followed by calcination at 1350 C for 72 hours in air with 3 intermediate grindings. The phase pure material was then sintered at 1600 C for 12 hours in air. Color: Yellow Unit cell: Reference reports: a=8.587. General comments: Cell parameter generated by least squares refinement. Data collection flag: Ambient.</p> | | | | | | |
| Koshy, J., Council of Scientific & Industrial Research, Thiruvananthapuram, India., Private Communication (1997) | | | | | | |
| Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F11= 20(0.0270,20) | | Filter : Beta d-sp : Diffractometer External standard : Si | | | | |

ตารางที่ 3 แสดงค่า 2θ , intensity และ hkl ของ $Y_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75}$ ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Center for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 01-075-0178

| Pattern : 01-075-0178 | | Radiation = 1.540598 | | Quality : Calculated | |
|--|-------|-----------------------------------|----------|----------------------|----------|
| $Y_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75}$ | | 2θ | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> |
| Yttrium Cerium Oxide | | 28.696 | 1 | 1 | 1 |
| | | 33.254 | 2 | 0 | 0 |
| | | 47.741 | 2 | 2 | 0 |
| | | 56.656 | 3 | 1 | 1 |
| | | 59.421 | 2 | 2 | 2 |
| | | 69.820 | 4 | 0 | 0 |
| | | 77.165 | 3 | 3 | 1 |
| | | 79.559 | 4 | 2 | 0 |
| | | 89.000 | 4 | 2 | 2 |
| Lattice : Face-centered cubic | | Mot. weight = 142.51 | | | |
| S.G. : Fm-3m (225) | | Volume [C ³] = 156.07 | | | |
| a = 5.38400 | | Dx = 6.065 | | | |
| | Z = 4 | I/Cor = 12.24 | | | |
| <p>ICSD collection code: 026812 Test from ICSD: No R value given. Test from ICSD: At least one TF missing. Data collection flag: Ambient.</p> | | | | | |
| <p>Brauer, G., Grading, H., Z. Anorg. Allg. Chem., volume 276, page 209 (1954) Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)</p> | | | | | |
| Radiation : CuK α 1 | | Filter : Not specified | | | |
| Lambda : 1.54060 | | d-sp : Calculated spacings | | | |
| SS/FOM : F9=1000(0.0001,9) | | | | | |

ตารางที่ 4 แสดงค่า 2θ , intensity และ hkl ของ CeO_2 ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Center for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 03-065-2975

| Pattern : 03-065-2975 | | Radiation = 1.540598 | | Quality : Calculated | | |
|--|-------|-----------------------------------|-----|----------------------|---|---|
| CeO ₂ | | 2 θ | I | h | k | l |
| | | 28.549 | 999 | 1 | 1 | 1 |
| | | 33.084 | 278 | 2 | 0 | 0 |
| | | 47.488 | 475 | 2 | 2 | 0 |
| Cerium Oxide | | 56.348 | 358 | 3 | 1 | 1 |
| | | 59.095 | 66 | 2 | 2 | 2 |
| | | 69.421 | 61 | 4 | 0 | 0 |
| | | 76.709 | 122 | 3 | 3 | 1 |
| | | 79.084 | 79 | 4 | 2 | 0 |
| | | 88.439 | 109 | 4 | 2 | 2 |
| | | 95.414 | 88 | 5 | 1 | 1 |
| | | 107.278 | 35 | 4 | 4 | 0 |
| | | 114.747 | 97 | 5 | 3 | 1 |
| | | 117.332 | 44 | 4 | 4 | 2 |
| | | 129.409 | 58 | 6 | 2 | 0 |
| | | 137.975 | 44 | 5 | 3 | 3 |
| | | 141.572 | 33 | 6 | 2 | 2 |
| Lattice : Face-centered cubic | | Mol. weight = 172.12 | | | | |
| S.G. : Fm-3m (225) | | Volume [C ³] = 158.43 | | | | |
| a = 5.41100 | | Dx = 7.216 | | | | |
| | Z = 4 | I/ICor = 14.91 | | | | |
| NIST M&A collection code: NAL3542 2648 | | | | | | |
| Temperature factor: IB=Ce,O | | | | | | |
| Data collection flag: Ambient. | | | | | | |
| J.D.McCullough, J. Am. Chem. Soc., volume 72, page 1386 (1950) | | | | | | |
| Calculated from NIST using POWD-12++ | | | | | | |
| Radiation : CuK α 1 | | Filter : Not specified | | | | |
| Lambda : 1.54060 | | d-sp : Calculated spacings | | | | |
| SS/FOM : F16=1000(0.0000,16) | | | | | | |

ตารางที่ 5 แสดงค่า 2θ , intensity และ hkl ของ α -SiO₂ ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Center for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 01-071-0785

| Pattern : 01-071-0785 | | Radiation = 1.540598 | | Quality : Alternate | | |
|---|--|-----------------------------------|----------|---------------------|----------|----------|
| α -SiO ₂ | | 2θ | <i>I</i> | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> |
| Silicon Oxide Cristobalite low | | 21.947 | 999 | 1 | 0 | 1 |
| | | 25.281 | 6 | 1 | 1 | 0 |
| | | 28.401 | 84 | 1 | 1 | 1 |
| | | 31.375 | 101 | 1 | 0 | 2 |
| | | 36.056 | 126 | 2 | 0 | 0 |
| | | 36.304 | 44 | 1 | 1 | 2 |
| | | 38.385 | 1 | 2 | 0 | 1 |
| | | 40.487 | 1 | 2 | 1 | 0 |
| | | 42.611 | 24 | 2 | 1 | 1 |
| | | 43.041 | 2 | 1 | 0 | 3 |
| | | 44.756 | 21 | 2 | 0 | 2 |
| | | 46.923 | 43 | 1 | 1 | 3 |
| | | 48.530 | 44 | 2 | 1 | 2 |
| | | 51.911 | 4 | 2 | 2 | 0 |
| | | 52.650 | 7 | 0 | 0 | 4 |
| | | 53.680 | 1 | 2 | 2 | 1 |
| | | 54.042 | 21 | 2 | 0 | 3 |
| | | 56.028 | 4 | 1 | 0 | 4 |
| | | 57.015 | 33 | 3 | 0 | 1 |
| | | 57.363 | 11 | 2 | 1 | 3 |
| | | 58.594 | 4 | 3 | 1 | 0 |
| | | 58.765 | 4 | 2 | 2 | 2 |
| | | 59.276 | 1 | 1 | 1 | 4 |
| | | 60.230 | 22 | 3 | 1 | 1 |
| | | 61.923 | 24 | 3 | 0 | 2 |
| | | 64.990 | 18 | 3 | 1 | 2 |
| | | 65.473 | 12 | 2 | 0 | 4 |
| | | 66.694 | 11 | 2 | 2 | 3 |
| | | 68.455 | 19 | 2 | 1 | 4 |
| | | 69.338 | 8 | 3 | 2 | 1 |
| | | 69.650 | 5 | 3 | 0 | 3 |
| | | 70.273 | 15 | 1 | 0 | 5 |
| | | 72.550 | 18 | 3 | 1 | 3 |
| | | 73.163 | 1 | 1 | 1 | 5 |
| | | 73.793 | 17 | 3 | 2 | 2 |
| | | 75.481 | 1 | 4 | 0 | 0 |
| | | 77.082 | 6 | 2 | 2 | 4 |
| | | 77.926 | 9 | 4 | 0 | 1 |
| | | 78.821 | 1 | 2 | 0 | 5 |
| | | 79.288 | 12 | 4 | 1 | 0 |
| | | 80.717 | 2 | 4 | 1 | 1 |
| | | 81.014 | 11 | 3 | 2 | 3 |
| | | 81.606 | 11 | 2 | 1 | 5 |
| | | 82.068 | 3 | 3 | 3 | 0 |
| | | 82.216 | 3 | 4 | 0 | 2 |
| | | 82.658 | 6 | 3 | 1 | 4 |
| | | 83.489 | 3 | 3 | 3 | 1 |
| | | 84.978 | 2 | 4 | 1 | 2 |
| | | 86.151 | 1 | 1 | 0 | 6 |
| | | 87.727 | 4 | 3 | 3 | 2 |
| | | 88.898 | 13 | 1 | 1 | 6 |
| | | 88.990 | 10 | 4 | 2 | 1 |
| | | 89.203 | 8 | 4 | 0 | 3 |
| | | 89.667 | 2 | 2 | 2 | 5 |
| Lattice : Tetragonal | | Mot. weight = 60.08 | | | | |
| S.G. : P41212 (92) | | Volume [C ₀] = 172.17 | | | | |
| a = 4.97800 | | Dx = 2.318 | | | | |
| c = 6.94800 | | I/Cor = 5.07 | | | | |
| Z = 4 | | | | | | |
| ICSD collection code: 009327 Remarks from ICSD/CSD: PICT. Temperature factor: ITF Remarks from ICSD/CSD: PICT. Sample source or locality: Specimen from Ellora, Hyderabad, India. Data collection flag: Ambient. | | | | | | |
| Dollase, W.A., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., volume 121, page 369 (1965) Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997) | | | | | | |
| Radiation : CuK α 1 | | Filter : Not specified | | | | |
| Lambda : 1.54060 | | d-sp : Calculated spacings | | | | |
| SS/FOM : F30=1000(0.0001,31) | | | | | | |

ตารางที่ 6 แสดงค่า 2θ , intensity และ hkl ของ $\text{Ce}_{0.202}\text{Y}_{0.798}\text{O}_{1.601}$ ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Center for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 01-083-0328

| Pattern : 01-083-0328 | | Radiation = 1.540598 | | Quality : Calculated | | |
|--|--|--|-----|--|---|---|
| <p>$\text{Ce}_{0.202}\text{Y}_{0.798}\text{O}_{1.601}$</p> <p>Cerium Yttrium Oxide</p> | | 2 θ | I | h | k | l |
| | | 16.591 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | | 20.356 | 71 | 0 | 0 | 0 |
| | | 23.547 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | | 28.463 | 994 | 0 | 0 | 0 |
| | | 31.310 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| | | 33.543 | 252 | 0 | 0 | 0 |
| | | 35.644 | 36 | 0 | 0 | 0 |
| | | 37.647 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| | | 38.554 | 35 | 0 | 0 | 0 |
| | | 41.399 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| | | 41.765 | 47 | 0 | 0 | 0 |
| | | 46.547 | 388 | 0 | 0 | 0 |
| | | 48.168 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | | 49.750 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| | | 51.285 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | | 52.806 | 26 | 0 | 0 | 0 |
| | | 54.290 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| | | 55.746 | 25 | 0 | 0 | 0 |
| | | 57.177 | 253 | 0 | 0 | 0 |
| | | 58.585 | 36 | 0 | 0 | 0 |
| | | 59.979 | 44 | 0 | 0 | 0 |
| | | 61.341 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| | | 62.692 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| | | 64.026 | 17 | 0 | 0 | 0 |
| | | 65.345 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| | | 66.225 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| | | 70.495 | 36 | 0 | 0 | 0 |
| | | 71.736 | 16 | 0 | 0 | 0 |
| | | 73.007 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| | | 74.290 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| | | 75.496 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | | 76.715 | 14 | 0 | 0 | 0 |
| | | 77.537 | 61 | 0 | 0 | 0 |
| | | 78.153 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | | 80.366 | 33 | 0 | 0 | 0 |
| | | 81.573 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| | | 82.777 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| | | 83.978 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| | | 85.372 | 12 | 0 | 0 | 0 |
| | | 86.760 | 13 | 0 | 0 | 0 |
| | | 89.952 | 41 | 0 | 0 | 0 |
| <p>Lattice : Body-centered cubic</p> <p>S.G. : Ia-3 (206)</p> <p>a = 10.67800</p> | | <p>Mol. weight = 124.87</p> <p>Volume [CD] = 1217.50</p> <p>Dx = 5.450</p> | | <p>Z = 32</p> <p>V_{cor} = 10.02</p> | | |
| <p>ICSD collection code: 079416</p> <p>Temperature factor: ATF</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p> | | <p>Gabbittas, N., Thompson, J.G., Withers, R.L., Rae, A.D., J. Solid State Chem., volume 115, page 23 (1995)</p> <p>Calculated from ICSD using POWD-12++</p> | | | | |
| <p>Radiation : CuKα1</p> <p>Lambda : 1.54060</p> <p>SS/FOM : F30=1000(0.0000,30)</p> | | <p>Filter : Not specified</p> <p>d-sp : Calculated spacings</p> | | | | |

ตารางที่ 7 แสดงค่า 2θ , intensity และ hkl ของ $\text{Ce}_{0.270}\text{Y}_{0.730}\text{O}_{1.635}$ ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Center for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 01-083-0327

| Pattern : 01-083-0327 | | Radiation = 1.540598 | | Quality : Calculated | | |
|--|--|---|-----|----------------------|---|---|
| <p>$\text{Ce}_{0.270}\text{Y}_{0.730}\text{O}_{1.635}$</p> <p>Cerium Yttrium Oxide</p> | | 2 θ | I | h | k | l |
| | | 16.560 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | | 20.317 | 84 | 0 | 0 | 1 |
| | | 23.502 | 1 | 0 | 0 | 1 |
| | | 28.887 | 900 | 0 | 0 | 2 |
| | | 31.259 | 14 | 0 | 1 | 0 |
| | | 33.478 | 257 | 0 | 1 | 0 |
| | | 35.578 | 35 | 0 | 1 | 0 |
| | | 37.562 | 35 | 0 | 1 | 0 |
| | | 39.477 | 35 | 0 | 1 | 0 |
| | | 41.311 | 7 | 0 | 1 | 0 |
| | | 43.000 | 46 | 0 | 1 | 0 |
| | | 45.455 | 6 | 0 | 1 | 0 |
| | | 48.073 | 361 | 0 | 1 | 0 |
| | | 49.650 | 11 | 0 | 1 | 0 |
| | | 51.192 | 5 | 0 | 1 | 0 |
| | | 52.701 | 24 | 0 | 1 | 0 |
| | | 54.181 | 4 | 0 | 1 | 0 |
| | | 55.633 | 27 | 0 | 1 | 0 |
| | | 57.060 | 236 | 0 | 1 | 0 |
| | | 58.465 | 33 | 0 | 1 | 0 |
| | | 59.849 | 40 | 0 | 1 | 0 |
| | | 61.214 | 10 | 0 | 1 | 0 |
| | | 62.561 | 3 | 0 | 1 | 0 |
| | | 63.892 | 16 | 0 | 1 | 0 |
| | | 65.208 | 5 | 0 | 1 | 0 |
| | | 66.507 | 4 | 0 | 1 | 0 |
| | | 70.344 | 30 | 0 | 1 | 0 |
| | | 71.611 | 10 | 0 | 1 | 0 |
| | | 72.849 | 10 | 0 | 1 | 0 |
| | | 74.000 | 6 | 0 | 1 | 0 |
| | | 75.320 | 5 | 0 | 1 | 0 |
| | | 76.545 | 11 | 0 | 1 | 0 |
| | | 77.764 | 51 | 0 | 1 | 0 |
| | | 78.977 | 2 | 0 | 1 | 0 |
| | | 80.185 | 33 | 0 | 1 | 0 |
| | | 81.388 | 4 | 0 | 1 | 0 |
| | | 82.590 | 3 | 0 | 1 | 0 |
| | | 83.785 | 9 | 0 | 1 | 0 |
| | | 84.979 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| | | 86.171 | 19 | 0 | 1 | 0 |
| | | 88.351 | 13 | 0 | 1 | 0 |
| | | 89.739 | 34 | 0 | 1 | 0 |
| <p>Lattice : Body-centered cubic</p> <p>S.G. : Ia-3 (206)</p> <p>a = 10.69600</p> <p>Z = 32</p> | | <p>Mol. weight = 128.89</p> <p>Volume [CD] = 1224.36</p> <p>Dx = 5.594</p> <p>Vcor = 9.89</p> | | | | |
| <p>ICSD collection code: 079415</p> <p>Temperature factor: ATF</p> <p>Test from ICSD: At least one TF implausible.</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p> | | | | | | |
| <p>Gabbitts, N., Thompson, J.G., Withers, R.L., Rae, A.D., J. Solid State Chem., volume 115, page 23 (1995)</p> <p>Calculated from ICSD using POWD-12++</p> | | | | | | |
| <p>Radiation : CuKα1</p> <p>Lambda : 1.54060</p> <p>SS/FOM : F30-1000(0.0000,30)</p> | | <p>Filter : Not specified</p> <p>d-sp : Calculated spacings</p> | | | | |

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวมะนาว ปิยวโรไพบูลย์ เกิดเมื่อวันที่ 11 ธันวาคม พ.ศ. 2529 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี หลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เดือนมีนาคม พ.ศ. 2552 และเข้าศึกษาต่อใน หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเทคโนโลยีเซรามิก คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และสำเร็จการศึกษาเดือนตุลาคม พ.ศ. 2554

การนำเสนอผลงานระดับชาติ

M. Piyaworapaiboon and R. Pornprasertsuk, "Fabrication of Y-doped barium cerium zirconate thin film by electrostatic spray deposition", The 36th Congress on Science and Technology Thailand (STT 36), Bangkok International Trade & Exhibition Centre (BITEC), Bangkok, Thailand, October 26-28, 2010. (Oral presentation)

การนำเสนอผลงานระดับนานาชาติ

M. Piyaworapaiboon and R. Pornprasertsuk "Fabrication of Y-doped barium cerium zirconate thin film by electrostatic spray deposition technique", Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2011), Miracle Grand Hotel, Bangkok, Thailand, January 5-7, 2011. (Oral presentation)

M. Piyaworapaiboon and R. Pornprasertsuk "Preparation of Y-doped Ba(Ce,Zr)O₃ thin film by electrostatic spray deposition", International Symposium on Green Manufacturing and Applications (ISGMA 2011), Seoul National University, Seoul, Korea, October 6-7, 2011. (Oral presentation)

บทความที่ได้รับการตีพิมพ์

M. Piyaworapaiboon and R. Pornprasertsuk "Fabrication of Y-doped barium cerium zirconate thin film by electrostatic spray deposition technique", Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2011), Miracle Grand Hotel, Bangkok, Thailand, January 5-7, 2011, Proceedings, pp. 449-452