

การขึ้นรูปเครื่องเซลล์นิกเกิลออกไซด์-อิตเทรียสเตรปีไลซ์เซอร์โคเนียด้วยเทคนิคการฉีดยาขึ้นรูปวัสดุผงและ  
การตกตะกอนอิเล็กโทรโพธิกเพื่อการประยุกต์เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง



นางสาวศิริมา เชื้ออ่อน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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 University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

FABRICATION OF NiO-YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA HALF CELL BY  
POWDER INJECTION MOLDING AND ELECTROPHORETIC DEPOSITION  
TECHNIQUES FOR SOLID OXIDE FUEL CELL APPLICATION

Miss Sirima Chau-oon



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 2017

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การขึ้นรูปเครื่องเซลล์นิกเกิลออกไซด์-อิติเทรียสเตปีไลซ์เซอร์  
โคเนียบด้วยเทคนิคการฉีดขึ้นรูปวัสดุผงและการตกตะกอนอิเล็ก  
โทรโพรีติกเพื่อการประยุกต์เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

โดย

นางสาวศิริมา เชื้ออ่อน

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเซรามิก

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. รจนา พรประเสริฐสุข

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณิชฎิตา ชวนเกริกกุล  
ดร. มาลินี มีโพธิ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร. พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. นิสานาถ ไตรผล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร. รจนา พรประเสริฐสุข)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณิชฎิตา ชวนเกริกกุล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ดร. มาลินี มีโพธิ์)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรนภา สุจริตวรกุล)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร. ภาวดี อังศ์วัฒน์นะ)

ศิริมา เชื้ออ่อน : การขึ้นรูปครึ่งเซลล์นิกเกิลออกไซด์-อิตเทรียสเตปิลออกไซด์-เซอร์โคเนียด้วยเทคนิคการฉีดขึ้นรูปวัสดุผงและการตกสะสมอิเล็กโทรโพรติกเพื่อการประยุกต์เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (FABRICATION OF NiO-YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA HALF CELL BY POWDER INJECTION MOLDING AND ELECTROPHORETIC DEPOSITION TECHNIQUES FOR SOLID OXIDE FUEL CELL APPLICATION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. รจนา พรประเสริฐสุข, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ. ดร. ณิชฎิตา ชวนเกริกกุล, ดร. มาลินี มีโพธิ์, 76 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ทำการขึ้นรูปครึ่งเซลล์ของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่ประกอบด้วย (i) แผ่นรองแอโนดชนิดนิกเกิลออกไซด์ (NiO)-อิตเทรียสเตปิลออกไซด์-เซอร์โคเนีย (YSZ) และ (ii) ฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์ของ YSZ โดยเริ่มต้นจากการศึกษาผลของปัจจัยการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดด้วยเทคนิคการฉีดขึ้นรูปวัสดุผงต่อความสามารถในการขึ้นรูป สัดส่วนรูพรุน และโครงสร้างจุลภาคของแผ่นรองแอโนดที่เตรียมได้ โดยปัจจัยที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ประกอบด้วย (i) อัตราส่วนระหว่างผง NiO/YSZ กับตัวประสานผสม (ii) ระยะเวลาการบดผสม (iii) อุณหภูมิการฉีดขึ้นรูป และ (iv) อัตราส่วนของ NiO:YSZ ซึ่งจากผลการวิจัยพบว่าการใช้ อัตราส่วนระหว่างผง NiO/YSZ กับตัวประสานผสมชนิดพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) และพอลิไวนิลบิวทีรอล (PVB) ในอัตราส่วน 34:66 โดยปริมาตร โดยใช้ระยะเวลาการบดผสมผง NiO/YSZ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และอุณหภูมิฉีด 190°C ทำให้ได้แผ่นรองแอโนดที่มีความแข็งแรงและมีรูพรุนเหมาะสมต่อการเตรียมชั้นอิเล็กโทรไลต์ในขั้นต่อไป จากนั้นจึงทำการขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโพรติกลงบนแผ่นรองแอโนดที่เตรียมได้ ซึ่งพบว่าความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ขึ้นอยู่กับความต่างศักย์ ระยะเวลาการตกสะสม โครงสร้างจุลภาคของแผ่นรองแอโนดและอุณหภูมิการเผาผนึกร่วม ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกครึ่งเซลล์ที่เตรียมโดยใช้ความต่างศักย์ 30 โวลต์ ระยะเวลาการตกสะสม 2 นาที ที่อุณหภูมิเผาผนึกร่วม 1250 และ 1350°C ในการทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าที่อุณหภูมิการทำงาน 800°C ผลการทดลองที่ได้พบว่าค่าความต่างศักย์วงจรเปิดของเซลล์อยู่ในช่วง 0.99 - 1.03 โวลต์ และค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์คือ 12.84 2.63 และ 40.08 mW/cm<sup>2</sup> เมื่อใช้แผ่นรองแอโนดที่มีอัตราส่วน NiO:YSZ ที่ 50:50 60:40 และ 70:30 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมได้มีความหนาแน่นสูง แต่แผ่นรองแอโนดยังมีรูพรุนต่อเนื่องต่ำ ทำให้ค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์มีค่าต่ำกว่างานวิจัยที่ผ่านมา

ภาควิชา วัสดุศาสตร์

สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก

ปีการศึกษา 2560

ลายมือชื่อนิสิต .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม .....

# # 5772167023 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORDS: SOLID OXIDE FUEL CELL / ELECTROPHORETIC DEPOSITION / POWDER INJECTION MOLDING / ANODE SUBSTRATE / PIM / SOFC / EPD

SIRIMA CHAU-OON: FABRICATION OF NiO-YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA HALF CELL BY POWDER INJECTION MOLDING AND ELECTROPHORETIC DEPOSITION TECHNIQUES FOR SOLID OXIDE FUEL CELL APPLICATION. ADVISOR: ASSOC. PROF. ROJANA PORNPRASERTSUK, Ph.D., CO-ADVISOR: ASST. PROF. NUTTHITA CHUANKRERKKUL, Ph.D., MALINEE MEEPHO, Ph.D., 76 pp.

In this study, half-cells of solid oxide fuel cells, which consisted of (i) NiO/yttria stabilized zirconia (YSZ) anode substrates and (ii) YSZ electrolyte thin films, were fabricated by the powder injection molding (PIM) and electrophoretic deposition (EPD) techniques, respectively. The effects of anode fabrication parameters, i.e. (i) the ratio of NiO/YSZ powder and binder, (ii) ball milling time, (iii) injection temperature, and (iv) the NiO:YSZ ratio, on the forming ability, porosity and microstructure were investigated. The results showed that the optimum conditions for PIM of anode substrates, of which the adequate strength and porosity achieved, were the volume ratio of NiO/YSZ powder to binder at 34:66, the ball milling time of 24 h, and the injection temperature of 190°C. YSZ films were subsequently deposited on the anode substrates using the EPD technique. Since the film thickness depended on the applied voltage, deposition time, anode microstructure and co-sintering temperature, in this study, the half-cells were then obtained after YSZ film deposition at the applied voltage of 30 V for 2 min and co-sintering at 1250 and 1350°C. For the I-V measurement results at the operating temperature of 800°C, the open circuit voltages (OCV) of 0.99 - 1.03 V and the maximum power densities of 12.84, 2.63 and 40.08 mW/cm<sup>2</sup> were achieved when increasing the NiO content in the anode substrate from 50, 60 and 70 wt%, respectively. The result thus revealed the highly dense YSZ films. However, the obtained maximum power density was still much lower than the previously reported literature which likely due to the lower fraction of connecting pores in the obtained anode substrates of this study.

Department: Materials Science  
Field of Study: Ceramic Technology  
Academic Year: 2017

Student's Signature .....

Advisor's Signature .....

Co-Advisor's Signature .....

Co-Advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ลุล่วงไปด้วยดี ต้องขอขอบพระคุณ ความช่วยเหลือและสนับสนุนจากหลายภาคส่วนดังนี้

รองศาสตราจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ที่ให้ความรู้ ความเมตตา อบรมสั่งสอน ทั้งทางด้านงานวิจัยและการดำเนินชีวิต ตลอดจนมอบโอกาสและประสบการณ์ที่ดีอีกทั้งยังยอมรับฟังความคิดเห็น ให้อิสระในการทำงานและความเชื่อมั่นในตัวข้าพเจ้า นอกจากนี้ยังสละเวลาเพื่อติดตามความก้าวหน้าของงานวิจัย และตรวจทานงาน รวมถึงให้ข้อเสนอแนะเพิ่มเติม ตลอดจนปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ด้วยความเอาใจใส่อย่างดียิ่ง ทำให้โครงการวิจัยฉบับนี้มีความถูกต้อง และสมบูรณ์ยิ่งขึ้น จึงขอขอบพระคุณเป็นอย่างยิ่งจากใจจริง

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธิดา ชวนเกริกกุล และ ดร.มาลินี มีโพธิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้ความรู้ ความเมตตา ให้คำปรึกษาเพื่อแก้ไขปัญหา ให้ความช่วยเหลือในงานวิจัยนี้

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ที่ให้ความรู้ คำแนะนำต่างๆ เพื่อปรับปรุงแก้ไขวิทยานิพนธ์นี้ให้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

อาจารย์ภาควิชาวัสดุศาสตร์ทุกท่าน ที่ให้ความรู้ ความเมตตา ตลอดจนเจ้าหน้าที่และบุคลากรของภาควิชาวัสดุศาสตร์ ที่ให้ความช่วยเหลืออำนวยความสะดวกในทุกๆ ด้าน ทำให้มีความทรงจำที่ดีที่ได้จากบ้านสี่เทาแห่งนี้

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โสมวดี ไชยอนันต์สุจริต และ นางสาวยุพดี อึ้งอารมณ์ที่ให้ ความช่วยเหลืออำนวยความสะดวกเรื่องทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้า และสละเวลาคอยให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา ให้ความรู้ ให้คำแนะนำอย่างดีที่สุดเสมอมา

หน่วยปฏิบัติการวิจัยวัสดุขั้นสูงสำหรับกักเก็บพลังงาน ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับเครื่องมือ อุปกรณ์และ สถานที่ในการทำวิจัย

สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนเครื่องมือ อุปกรณ์และ สถานที่ในการทำวิจัย

ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ ที่ให้การสนับสนุนทุนการศึกษา และค่าดำเนินงานวิจัย

ขอขอบพระคุณ Prof. Takaomi Kobayashi ที่ Nagaoka University of Technology และ นางสาวสุจิตรา อ่อนอุทัย ที่ให้ความช่วยเหลืออำนวยความสะดวกเรื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ

ขอขอบพระคุณ คุณบงกช พุฒแก้ว เจ้าหน้าที่ปฏิบัติการ SEM คุณวิรพงศ์ ครพนม เจ้าหน้าที่ปฏิบัติการ XRD และครอบครัวของผู้วิจัย ที่ให้การสนับสนุน เป็นกำลังใจ และเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ที่ให้ความช่วยเหลือในทุกๆ ด้าน

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ .....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	5
2.1 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell).....	5
2.2 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง .....	5
2.2.1 คุณสมบัติของขั้วแอโนดและขั้วแคโทด .....	5
2.2.2 คุณสมบัติของชั้นอิเล็กโทรไลต์ .....	5
2.3 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง .....	6
2.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (solid oxide fuel cell, SOFC) .....	7
2.5 วัสดุและกระบวนการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนด .....	9
2.5.1 กระบวนการฉีดขึ้นรูปผง (Powder Injection Molding) .....	9
2.6 วัสดุและกระบวนการขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์.....	11
2.6.1 การตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติก (electrophoretic deposition) .....	12

2.7 ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง .....	14
2.7.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์ (I-V Characteristic curve).....	14
2.7.2 เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปี (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS or AC impedance) .....	15
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย .....	18
3.1 สารเคมีและวัสดุที่ใช้ในการทดลอง .....	18
3.2 การเตรียมผงตัวอย่าง.....	19
3.2.1 สัณฐานวิทยา .....	19
3.2.2 การกระจายตัวของอนุภาคของผงวัสดุ.....	20
3.3 การขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดด้วยเทคนิคการฉีดขึ้นรูปวัสดุผง .....	20
3.3.1 การขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดด้วยเทคนิคการฉีดขึ้นรูปวัสดุผง.....	20
3.3.1.1 ขั้นตอนการเตรียม feedstock.....	20
3.3.1.2 ขั้นตอนการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนด .....	21
3.3.1.3 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการหดตัว สัดส่วนรูพรุนเปิด และโครงสร้างจุลภาคของแอโนด .....	22
3.4 การขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโพริติก .....	23
3.4.1 การเตรียมสารแขวนลอย YSZ สำหรับขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์เทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโพริติก.....	23
3.4.2 การศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียสเตปีไลซ์เซอร์โคเนีย.....	24
3.5 การวิเคราะห์สมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง.....	25
3.5.1 โครงสร้างจุลภาค.....	25
3.5.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ .....	25



3.5.3 เฟสของครึ่งเซลล์ .....	25
3.5.4 ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง .....	26
3.6 แผนผังงานวิจัย .....	27
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล .....	30
4.1 ผลการศึกษาผงวัสดุสำหรับการฉีดยุติขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดชนิด NiO - YSZ .....	30
4.2 ผลการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดและครึ่งเซลล์ .....	33
4.2.1 ผลของอัตราส่วนระหว่างผง NiO/YSZ กับตัวประสานผสม PEG/PVB .....	33
4.2.1.1 ความสามารถในการขึ้นรูป การหดตัว และสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนด	34
4.2.1.2 โครงสร้างจุลภาคของครึ่งเซลล์ .....	37
4.2.2 ผลของระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ .....	39
4.2.2.1 การหดตัวและสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนด .....	39
4.2.2.2 การหดตัวและโครงสร้างจุลภาคของครึ่งเซลล์ .....	42
4.2.3 ผลของอุณหภูมิเผาผนึกร่วมต่อโครงสร้างจุลภาคของครึ่งเซลล์ .....	44
4.2.4 ผลของระยะเวลาและความต่างศักย์ต่อโครงสร้างจุลภาคของอิเล็กโทรไลต์ .....	46
4.2.5 ผลของอัตราส่วนของ NiO : YSZ .....	49
4.2.5.1 การหดตัวและสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนด .....	49
4.2.5.2 การหดตัวและโครงสร้างจุลภาคของครึ่งเซลล์ .....	51
4.3 โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบเคมีของครึ่งเซลล์หลังกระบวนการเผาที่ต่างกัน .....	53
4.4 การทดสอบสมบัติและประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง .....	57
4.4.1 ผลการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี (EIS) .....	57
4.4.2 ผลการทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าจากการวัดค่า I-V .....	64
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ .....	67

5.1 สรุปผลการวิจัย.....	67
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	68
รายการอ้างอิง.....	69
ภาคผนวก.....	72
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	76



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงแบ่งตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ .....	6
ตารางที่ 2.2 ตารางสรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	17
ตารางที่ 3.1 รายละเอียดสารเคมีที่ใช้ในการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนด .....	19
ตารางที่ 3.2 รายละเอียดสารเคมีที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์ .....	19
ตารางที่ 3.3 ปริมาณส่วนผสมที่ใช้เตรียม Feedstock .....	20
ตารางที่ 3.4 ปริมาณส่วนผสมที่ใช้เตรียม Feedstock เพื่อศึกษาอัตราส่วนระหว่างผง NiO กับผง YSZ.....	23
ตารางที่ 3.5 รายละเอียดตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียสเตปไทล์เซอร์โคเนียที่ขึ้นรูปด้วยเทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรโพรีติก .....	24
ตารางที่ 3.6 รายละเอียดตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียสเตปไทล์เซอร์โคเนียที่ขึ้นรูปด้วยเทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรโพรีติก .....	25
ตารางที่ 4.1 การกระจายขนาดอนุภาคของผง NiO/YSZ ที่ระยะเวลาบดผสมแตกต่างกัน .....	32
ตารางที่ 4.2 อัตราส่วนระหว่างผงกับตัวประสานและอุณหภูมิขึ้นรูปต่อการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนด.....	35
ตารางที่ 4.3 อัตราส่วนของผงวัสดุ NiO/YSZ50:ตัวประสานผสมต่อการหัดตัวและรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนด หลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อใช้ที่ระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ50 20 นาที.....	37
ตารางที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ50 ต่อการหัดตัวและรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250 และ 1350°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง....	41
ตารางที่ 4.5 ตารางรวบรวมผลของการหัดตัวและสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250 และ 1350°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง.....	51
ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของครึ่งเซลล์ที่เผาผนึก 1250°C และผ่านการเผาไรต์กั้นในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 3.0, 4.5 และ 5.5 ชั่วโมงตามลำดับด้วยเทคนิค BET .....	55

ตารางที่ 4.7 ความสัมพันธ์ค่า  $R_o$  และ  $R_p$  หลังการเผาที่อุณหภูมิในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่  $800^{\circ}\text{C}$  ของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NiO/YSZ50 NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 เป็นเวลา 3.0 , 4.5 และ 5.5 ชั่วโมง ตามลำดับ (ครึ่งเซลล์ผ่านเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1250^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง)..... 61

ตารางที่ 4.8 ความสัมพันธ์ค่า  $R_o$  และ  $R_p$  ของครึ่งเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์หลังการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1250$  และ  $1350^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่  $800^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 3.0, 4.5 และ 5.5 ชั่วโมงของแผ่นรองแอโนด NiO/YSZ50 NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 ตามลำดับ..... 63

ตารางที่ 4.9 ค่าความต่างศักย์วงจรเปิดและกำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์ที่อุณหภูมิ  $800^{\circ}\text{C}$  บนแผ่นรองแอโนดที่ปริมาณนิกเกิลออกไซด์แตกต่างกัน หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1250$  และ  $1350^{\circ}\text{C}$ ..... 65



## สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 1.1 ส่วนประกอบเชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งแบบเซลล์เดี่ยว .....	2
ภาพที่ 2.1 โครงสร้างของส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง.....	6
ภาพที่ 2.2 ส่วนประกอบเชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งแบบเซลล์เดี่ยว .....	8
ภาพที่ 2.3 กระบวนการทำงานของอิเล็กโทรโพรตีค ก) แคโทดิก (Cathodic) และ ข) แอโนดิก (Anodic).....	12
ภาพที่ 2.4 ภาพแสดงการขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิค EPD .....	13
ภาพที่ 2.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ความต่างศักย์ของเซลล์ และกำลังไฟฟ้า.....	14
ภาพที่ 2.6 ตัวอย่างของกราฟแสดงผลอิมพีแดนซ์แบบ Nyquist Plot .....	16
ภาพที่ 3.1 เครื่องฉีดขึ้นรูปแบบแทงดัน (Plunger – type injection molding machine).....	21
ภาพที่ 3.2 เครื่องฉีดขึ้นรูป (สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย).....	22
ภาพที่ 3.3 ภาพจำลองชุดทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงและการวัดค่าอิมพีแดนซ์ .....	26
ภาพที่ 3.4 แผนภาพแสดงการเตรียมและการวิเคราะห์สมบัติของแผ่นรองแอโนด.....	27
ภาพที่ 3.5 แผนภาพแสดงการเตรียมชั้นอิเล็กโทรไลต์ .....	28
ภาพที่ 3.6 แผนภาพแสดงการเตรียมเซลล์เดี่ยวและการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง....	29
ภาพที่ 4.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงวัสดุดิบจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	30
ภาพที่ 4.2 การกระจายขนาดอนุภาคของผงวัสดุตั้งต้น.....	31
ภาพที่ 4.3 การกระจายขนาดอนุภาคของผง NiO/YSZ50.....	32
ภาพที่ 4.4 ตัวอย่างลักษณะของ Feedstock ก) ความหนืดน้อย (ข) ความหนืดเหมาะสม (ค) ความหนืดมาก (ง) แข็งเป็นก้อน .....	34

ภาพที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนผง NiO/YSZ กับตัวประสานผสม PEG/PVB ต่อการหดตัวและสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อใช้ที่ระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ 20 นาที.....	36
ภาพที่ 4.6 ภาพการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM แสดง (ก) พื้นผิว (ข) ภาพตัดขวาง ของฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ ซึ่งขึ้นรูปด้วยเทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโฟรีติกบนแผ่นรองแอโนด ก่อนกระบวนการเผาผนึก.....	37
ภาพที่ 4.7 ภาพจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM แสดงพื้นผิวของชั้นอิเล็กโทรไลต์บนแผ่นรองแอโนดที่อัตราส่วนผงวัสดุ NiO/YSZ50 ที่ (ก) ร้อยละ 30 (ข) ร้อยละ 32 และ (ค) ร้อยละ 34 โดยปริมาตร และภาพตัดขวางของครึ่งเซลล์ที่อัตราส่วนผงวัสดุที่ (ง) ร้อยละ 30 (จ) ร้อยละ 32 และ (ฉ) ร้อยละ 34 โดยปริมาตร หลังเผาผนึกพร้อมที่ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง .....	38
ภาพที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ50 ต่อสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดหลังจากกระบวนการกำจัดตัวประสาน PEG.....	40
ภาพที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ50 ต่อการหดตัวและสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250 และ 1350°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง.....	41
ภาพที่ 4.10 โครงสร้างจุลภาคตัดขวางของครึ่งเซลล์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM โดยแผ่นรองแอโนดเตรียมจากผงที่บดผสมเป็นเวลา (ก) 20 นาที (ค) 6 ชั่วโมง (จ) 12 ชั่วโมง (ข) 24 ชั่วโมง และโครงสร้างจุลภาคบนผิวของชั้นอิเล็กโทรไลต์บนแผ่นรองแอโนดที่เตรียมจากผงที่บดผสมเป็นเวลา (ข) 20 นาที (ง) 6 ชั่วโมง (ฉ) 12 ชั่วโมง (ช) 24 ชั่วโมง หลังกระบวนการเผาผนึกพร้อมที่ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง .....	43
ภาพที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ50 ต่อการหดตัวของครึ่งเซลล์และแผ่นรองแอโนดหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง.....	44
ภาพที่ 4.12 ภาพโครงสร้างจุลภาคของชั้นอิเล็กโทรไลต์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM หลังเผาผนึกพร้อมอุณหภูมิ (ก) 1200°C (ข) 1250°C (ค) 1300°C (ง) 1350°C และ (จ) 1400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง .....	45
ภาพที่ 4.13 โครงสร้างจุลภาคตัดขวางของครึ่งเซลล์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM ที่อุณหภูมิเผาผนึกพร้อมแตกต่างกันดังนี้ (ก) 1250°C และ (ข) 1350°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง .....	46

ภาพที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาตกสะสมต่อความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโพริติกที่ความต่างศักย์ 20 – 30 โวลต์ หลังการเผาผนึกพร้อมที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง..... 47

ภาพที่ 4.15 โครงสร้างจุลภาคบนของชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่ระยะเวลาการตกสะสม 90 วินาที ความต่างศักย์ (ก) 20 โวลต์ และ (ข) 30 โวลต์ หลังเผาผนึกพร้อมที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง . 47

ภาพที่ 4.16 โครงสร้างจุลภาคบนของชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่ความต่างศักย์ 30 โวลต์ และระยะเวลาการตกสะสม (ก) 0 วินาที (ข) 30 วินาที (ค) 60 วินาที (ง) 90 วินาที (จ) 120 วินาที (ฉ) 150 วินาที และ (ช) 180 วินาที หลังเผาผนึกพร้อมที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ..... 48

ภาพที่ 4.17 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET ของแผ่นรองแอโนดที่มีอัตราส่วนของ NiO:YSZ ในช่วงร้อยละ 50 – 70 โดยน้ำหนัก และหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง..... 50

ภาพที่ 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของ NiO : YSZ ต่อการหดตัวและรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250 และ 1350°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง..... 50

ภาพที่ 4.19 ภาพจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM แสดงภาพตัดขวางของครึ่งเซลล์ที่ปริมาณผงนิกเกิลออกไซด์แตกต่างกัน ดังนี้ (ก) ร้อยละ 50 (ข) ร้อยละ 60 และ (ค) ร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก หลังอุณหภูมิเผาผนึกพร้อม 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ..... 52

ภาพที่ 4.20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของ NiO : YSZ ต่อการหดตัวของครึ่งเซลล์และแผ่นรองแอโนดหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง..... 52

ภาพที่ 4.21 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM แสดงภาพตัดขวางของครึ่งเซลล์ที่ใช้แผ่นรองแอโนด NiO/YSZ50 ที่อุณหภูมิเผาผนึกพร้อม 1250°C (ก) ก่อนรีดักชัน (ข) หลังรีดักชัน และที่อุณหภูมิเผาผนึกพร้อม 1350°C (ค) ก่อนรีดักชัน (ง) หลังรีดักชัน ..... 53

ภาพที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM แสดงภาพตัดขวางของครึ่งเซลล์หลังรีดักชันของแผ่นรองแอโนด (ก) NiO/YSZ50 (ค) NiO/YSZ60 และ (จ) NiO/YSZ70 ที่อุณหภูมิเผาผนึกพร้อม 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และภาพตัดขวางของครึ่งเซลล์หลังรีดักชันของแผ่นรองแอโนด (ข) NiO/YSZ50 (ง) NiO/YSZ60 และ (ฉ) NiO/YSZ70 ที่อุณหภูมิเผาผนึกพร้อม 1350°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังรีดักชันที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 3.0, 4.5 และ 5.5 ชั่วโมงตามลำดับ..... 54

ภาพที่ 4.23 ผล EDS ของเครื่องเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งบริเวณรอยต่อระหว่างชั้นอิเล็กโทรไลต์และแผ่นรองแอโนด NiO/YSZ70 หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 5.5 ชั่วโมง.....	56
ภาพที่ 4.24 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของแผ่นรองแอโนด NiO/YSZ70 หลังเผาที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 5.5 ชั่วโมง .....	56
ภาพที่ 4.25 กราฟอิมพีแดนซ์ของเซลล์เดี่ยวที่ OCV ที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด (ก) NiO/YSZ50 (ข) NiO/YSZ60 และ (ค) NiO/YSZ70 หลังการเผาที่อุณหภูมิ 800°C ที่ระยะเวลาต่างๆ (เครื่องเซลล์ผ่านเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง).....	59
ภาพที่ 4.26 วงจร equivalent circuit.....	60
ภาพที่ 4.27 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $R_o$ ต่อเวลาการเผาที่อุณหภูมิ 800°C ของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NiO/YSZ50 NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 (เครื่องเซลล์ผ่านเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง) .....	60
ภาพที่ 4.28 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $R_p$ ต่อระยะเวลาการเผาที่อุณหภูมิ 800°C ของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NiO/YSZ50 NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 (เครื่องเซลล์ผ่านเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง) .....	60
ภาพที่ 4.29 กราฟอิมพีแดนซ์ของเซลล์เดี่ยวที่ OCV ที่เครื่องเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์หลังการเผาผนึกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ดังนี้ (ก) 1250°C และ (ข) 1350°C.....	62
ภาพที่ 4.30 กราฟ current – voltage ของเซลล์เดี่ยวที่ใช้ที่อุณหภูมิเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C ที่อุณหภูมิการทำงาน 800°C .....	65
ภาพที่ 4.31 กราฟ current – voltage ของเซลล์เดี่ยวที่ใช้ที่อุณหภูมิเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C ที่อุณหภูมิการทำงาน 800°C .....	66



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

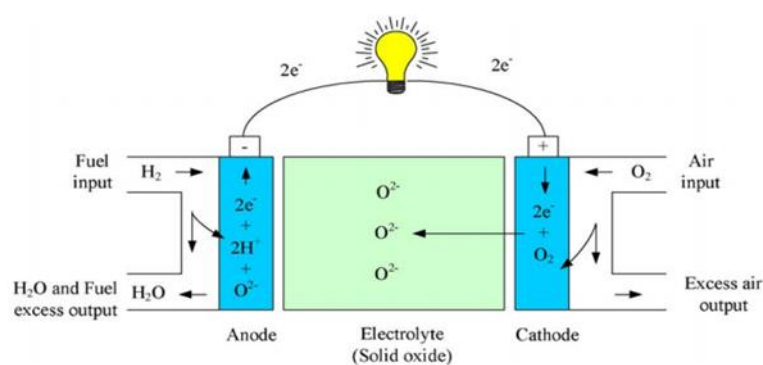
ปัจจุบันแหล่งพลังงานจากน้ำมันดิบ ถ่านหินและแก๊สธรรมชาติกำลังจะหมดลง เนื่องจากความต้องการในการใช้พลังงาน (โดยเฉพาะพลังงานไฟฟ้า) ที่เพิ่มมากขึ้นจากการพัฒนาอย่างก้าวกระโดดของโลกในยุคปัจจุบันในขณะที่แหล่งพลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิลมีอยู่อย่างจำกัด นอกจากนี้การใช้แหล่งเชื้อเพลิงข้างต้นยังเป็นสาเหตุทำให้เกิดปัญหาภาวะโลกร้อนจากการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการกระบวนการสันดาป การพัฒนาเทคโนโลยีผลิตพลังงานไฟฟ้าและอุปกรณ์เปลี่ยนพลังงานจากแหล่งกำเนิดพลังงานที่ยั่งยืนและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม อาทิ เช่น พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานจากน้ำ พลังงานนิวเคลียร์ พลังงานจากชีวมวล และพลังงานจากไฮโดรเจน เป็นต้น จึงเป็นจุดประสงค์สำคัญของงานวิจัยด้านการผลิตพลังงานไฟฟ้าในปัจจุบัน

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) เป็นอุปกรณ์เปลี่ยนพลังงานชนิดหนึ่งที่กำลังเป็นที่สนใจของนักวิทยาศาสตร์ทั่วโลก เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง นอกจากนี้เมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิแดนต์ เซลล์เชื้อเพลิงยังมีมิตรกับสิ่งแวดล้อมเพราะผลผลิตจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนอกจากพลังงานไฟฟ้าคือน้ำ เซลล์เชื้อเพลิงจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถนำมาผลิตพลังงานไฟฟ้าและยังช่วยลดปัญหาภาวะโลกร้อนให้น้อยลงได้

เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (solid oxide fuel cell) เป็นอุปกรณ์เปลี่ยนพลังงานเคมีของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเป็นพลังงานไฟฟ้า ซึ่งชั้นอิเล็กโทรไลต์เป็นออกไซด์ของแข็ง เช่น เซรามิก โลหะออกไซด์ เป็นต้น โดยทั่วไปเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งประกอบด้วย 3 ส่วนประกอบหลัก คือ แอโนด แคโทด และอิเล็กโทรไลต์ (ภาพที่ 1.1) เมื่อป้อนเชื้อเพลิง (แก๊สไฮโดรเจน) ไปยังขั้วแอโนดและแก๊สออกซิเจนไปยังขั้วแคโทด แก๊สออกซิเจนที่ขั้วแคโทดจะถูกรีดิวซ์กลายเป็นออกซิเจนไอออน จากนั้นออกซิเจนไอออนเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วแอโนดเพื่อทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนเกิดเป็นน้ำ โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทดผ่านวงจรภายนอกเกิดเป็นกระแสไฟฟ้า<sup>[1] [2]</sup> ดังแสดงในภาพที่ 1.1<sup>[2]</sup>

สมบัติของแผ่นรองแอโนดที่สำคัญ คือ มีสภาพนำไฟฟ้าสูง มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับส่วนอื่นของเซลล์ มีความเสถียรในบรรยากาศออกซิเดชัน และมีพื้นที่สำหรับการเกิดปฏิกิริยาสูง ดังนั้นเทคนิคและตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดจึงมีความสำคัญ โดยวัสดุแอโนดที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งโดยทั่วไป คือ นิกเกิลออกไซด์ (NiO) ผสม

อิตเทรียสเตบิลไธเซอร์โคเนีย (yttria-stabilized zirconia, YSZ) เนื่องจากจากมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ใกล้เคียงกับชั้นอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ นอกจากนี้ YSZ ยังช่วยเพิ่มการกระจายตัวของ NiO และเพิ่มการนำออกซิเจนไอออนในชั้นแอโนดเพื่อเพิ่มพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน



ภาพที่ 1.1 ส่วนประกอบเชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งแบบเซลล์เดี่ยว

การขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดมีหลายเทคนิค เช่น extrusion<sup>[3]</sup> tape casting<sup>[4]</sup> pressing<sup>[5]</sup> slip casting<sup>[6]</sup> โดยทั่วไปเทคนิคเหล่านี้เหมาะกับการขึ้นรูปชิ้นงานที่รูปร่างไม่ซับซ้อน เช่น แบบแผ่นหรือแบบท่อ ถึงแม้ว่า slip casting จะสามารถขึ้นรูปชิ้นงานที่ซับซ้อนได้แต่ก็ยังคงไม่เหมาะกับการขึ้นรูปชิ้นงานที่ต้องการคุณภาพสูง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจเลือกใช้เทคนิคการฉีดขึ้นรูปวัสดุผง (powder injection molding) ในการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดเนื่องจากสามารถใช้ขึ้นรูปชิ้นงานที่มีรูปร่างซับซ้อน การควบคุมให้วัสดุเป็นเนื้อเดียวกันทำได้ง่ายกว่าเทคนิคการขึ้นรูปแบบอื่น และสามารถผลิตได้จำนวนมากซึ่งช่วยลดต้นทุนในการผลิต โดยขั้นตอนการฉีดขึ้นรูปวัสดุผง คือ นำผงมาผสมกับตัวประสาน (binder) แล้วจึงนำไปฉีดขึ้นรูปชิ้นงาน จากนั้นจึงกำจัดตัวประสานด้วยการใช้ความร้อนหรือใช้ตัวทำละลายร่วมกับการใช้ความร้อน ซึ่งงานวิจัยนี้จึงสนใจขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดด้วยเทคนิคการฉีดขึ้นรูปวัสดุผง

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ตัวประสานชนิด PEG และ PVB ผสมกับผง NiO และ YSZ โดยจะทำการศึกษาและปรับตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูป เช่น อัตราส่วนของผงต่อตัวประสาน อัตราส่วนของ NiO ต่อ YSZ และอุณหภูมิฉีดขึ้นรูป เพื่อให้ได้แผ่นรองแอโนดที่มีปริมาณรูพรุนต่อเนื้อสูง จากนั้นจึงเตรียมขึ้นรูปครึ่งเซลล์โดยการขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ ลงบนแผ่นรองแอโนดที่เตรียมได้

อิเล็กโทรไลต์เป็นอีกหนึ่งส่วนประกอบหลักของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งการเตรียมชั้นอิเล็กโทรไลต์ให้เป็นฟิล์มบางจะช่วยเพื่อให้ลดความต้านทานและเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงได้ การขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์มีหลายเทคนิค เช่น electrochemical vapor deposition<sup>[7]</sup>, chemical vapor deposition<sup>[8]</sup> และ physical vapor deposition<sup>[9]</sup> ซึ่งวิธีเหล่านี้ใช้สารตั้งต้นและ

อุปกรณ์ที่มีราคาแพง และส่วนใหญ่มีอัตราการเกิดฟิล์มต่ำ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้เทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโพริติก (electrophoretic deposition) ในการขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ เนื่องจากเทคนิคดังกล่าวสามารถขึ้นรูปฟิล์มบางความหนาต่ำกว่า 5 ไมโครเมตรบนฐานรองได้ทุกรูปร่าง อุปกรณ์ไม่ซับซ้อน และต้นทุนต่ำ<sup>[10-12]</sup>

ดังนั้นงานวิจัยนี้ต้องการศึกษาการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนด NiO-YSZ ด้วยวิธีการฉีดยุติขึ้นรูปวัสดุผงและศึกษาผลและตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูป ได้แก่ อุณหภูมิฉีดยุติ อัตราส่วนระหว่างผงต่อตัวประสาน ระยะเวลาบดผสมระหว่างผงนิกเกิลออกไซด์และผงอิทเทรียสเตปีไลซ์เซอร์โคเนีย อัตราส่วนระหว่างนิกเกิลออกไซด์และอิทเทรียสเตปีไลซ์เซอร์โคเนีย เพื่อให้ได้แผ่นรองแอโนดที่มีปริมาณและขนาดรูพรุนเหมาะสม และมีการกระจายตัวของ NiO และ YSZ อย่างสม่ำเสมอ และใช้วิธีการตกสะสมอิเล็กโทรโพริติกในการขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์เพื่อให้ได้ชั้นฟิล์มบางของอิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนาแน่นสูง โดยทำการปรับตัวแปร ได้แก่ ความต่างศักย์ เวลาที่ใช้ในการขึ้นรูป และอุณหภูมิเผาผนึก ร่วมเพื่อให้ได้ครึ่งเซลล์ที่มีชั้นฟิล์มบางของอิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนาแน่นสูง จากนั้นทดสอบประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิ 800°C

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดชนิด NiO-YSZ ด้วยเทคนิคการฉีดยุติขึ้นรูปผง
2. เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ บนแผ่นรองแอโนดด้วยเทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโพริติก
3. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งแบบเซลล์เดี่ยวที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 800°C

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาผลของปัจจัยที่มีผลต่อการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดชนิด NiO-YSZ ได้แก่ อุณหภูมิฉีดยุติ อัตราส่วนระหว่างผงต่อตัวประสาน ระยะเวลาบดผสมระหว่างผง NiO และผง YSZ อัตราส่วนระหว่าง NiO และ YSZ
2. ศึกษาผลของปัจจัยที่มีผลต่อการขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ ด้วยเทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโพริติก ได้แก่ ความต่างศักย์ ระยะเวลาในการขึ้นรูป และอุณหภูมิเผาผนึกร่วม

3. เตรียมเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งแบบเซลล์เดี่ยว ซึ่งประกอบด้วย (i) แอโนด ใช้วัสดุผง NiO/YSZ เตรียมด้วยเทคนิคการฉีดยื่นรูปผง (ii) อิเล็กโทรไลต์ ใช้วัสดุผง YSZ เตรียมด้วยเทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโฟรติก (iii) แคโทด ใช้แผ่น Pt และทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เดี่ยวที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 800°C

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ครึ่งเซลล์ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งที่ประกอบด้วยแผ่นรองแอโนดที่มีรูพรุนสม่ำเสมอ และชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนาแน่นสูง



## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell)

ปัจจุบันผู้คนหันมาใส่ใจกับสิ่งแวดล้อมเพิ่มมากขึ้น พลังงานทดแทนจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจเพื่อช่วยลดปัญหาภาวะโลกร้อน ท่ามกลางการผลิตพลังงานทดแทน เซลล์เชื้อเพลิงถือเป็นทางเลือกที่น่าสนใจเนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่เปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงโดยไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้ แต่เกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันซึ่งมีลักษณะการทำงานคล้ายกับการทำงานของแบตเตอรี่ ต่างกันที่เซลล์เชื้อเพลิงไม่มีที่เก็บเชื้อเพลิงอยู่ในอุปกรณ์ได้เหมือนกับแบตเตอรี่และสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องตราบที่มีการป้อนเชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนซ์ให้กับเซลล์ เชื้อเพลิงที่ใช้เช่น แก๊สไฮโดรเจน ( $H_2$ ) เอทานอล เมทานอล ส่วนตัวออกซิแดนซ์เช่น แก๊สออกซิเจน ( $O_2$ ) ซึ่งนอกจากจะได้พลังงานไฟฟ้าแล้ว ยังได้น้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาด้วย นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงยังมีข้อดีอีกหลายประการเช่น มีประสิทธิภาพในการทำงานสูง และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเนื่องจากไม่มีวัสดุหรือส่วนใดของเซลล์เกิดการเคลื่อนที่ขณะทำงานจึงไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศและทางเสียง

#### 2.2 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง

ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยวประกอบด้วย 3 ส่วนประกอบหลักได้แก่ ขั้วแอโนด (Anode) ขั้วแคโทด (Cathode) และอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ดังแสดงในภาพที่ 2.1 ซึ่งแต่ละส่วนประกอบของเซลล์จะต้องมีสมบัติที่สำคัญดังนี้<sup>[1]</sup>

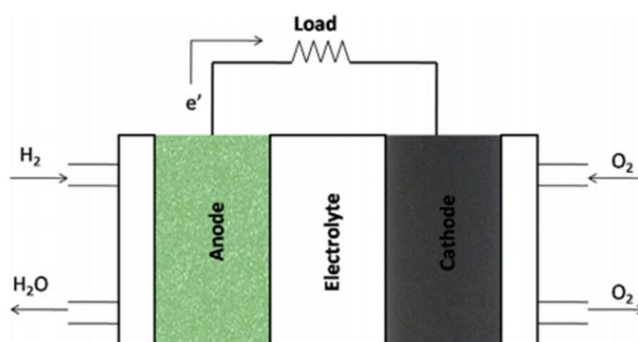
##### 2.2.1 คุณสมบัติของขั้วแอโนดและขั้วแคโทด

1. นำอิเล็กตรอนได้ดี
2. มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดและเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทดสูง
3. มีความเสถียรในบรรยากาศออกซิเดชันหรือรีดักชัน
4. มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับส่วนอื่นของเซลล์
5. มีรูพรุนเพื่อให้เชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนซ์สามารถเดินทางเข้าไปทำปฏิกิริยาได้

##### 2.2.2 คุณสมบัติของชั้นอิเล็กโทรไลต์

1. ต้องนำไอออนบวกและไอออนลบได้ดี
2. ไม่นำอิเล็กตรอน
3. มีความเสถียรทางเคมีทั้งในบรรยากาศออกซิเดชันและรีดักชัน

4. มีความหนาแน่นและไม่มีรูพรุน ช่วยป้องกันการรั่วซึมของเชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนซ์ได้
5. มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับส่วนอื่นของเซลล์



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างของส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง

### 2.3 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงปัจจุบันมีอยู่หลายชนิด ซึ่งสามารถแบ่งตามชนิดของชั้นอิเล็กโทรไลต์<sup>[2]</sup> ได้แก่

1. เซลล์เชื้อเพลิงเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตรอน (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)
2. เซลล์เชื้อเพลิงแอลคาไลน์ (Alkaline fuel cell, AFC)
3. เซลล์เชื้อเพลิงกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cell, PAFC)
4. เซลล์เชื้อเพลิงคาร์บอเนตหลอมเหลว (Molten carbonate fuel cell, MCFC)
5. เซลล์เชื้อเพลิงไดเรกต์เอทานอล (Direct ethanol fuel cell, DEFC)
6. เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell, SOFC)

โดยแต่ละชนิดจะมีช่วงอุณหภูมิการทำงานที่แตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 2.1

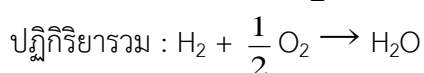
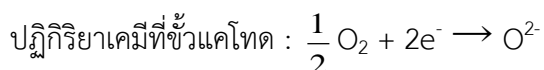
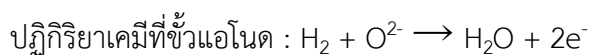
ตารางที่ 2.1 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงแบ่งตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์

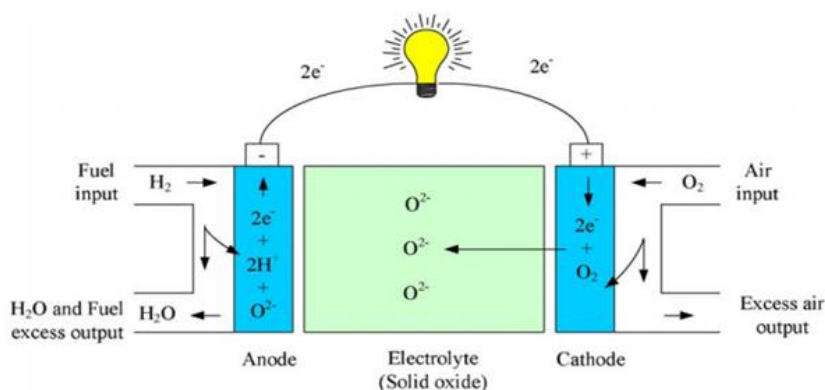
ชนิด	อิเล็กโทรไลต์	เชื้อเพลิง	ไอออน	อุณหภูมิการทำงาน (°C)
PEMFC	Polymer membrane	H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>	60 - 80
AFC	Liquid KOH	H <sub>2</sub>	OH <sup>-</sup>	65 - 220
PAFC	Phosphoric acid	H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>	150 - 200
MCFC	Molten carbonate	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	650
DEFC	Polymer membrane	CH <sub>3</sub> OH	H <sup>+</sup>	60 - 90
SOFC	Ceramic	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO	O <sup>2-</sup>	700 - 1000

ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงแบบแลกเปลี่ยนโปรตรอน แบบแอลคาไลน์ แบบกรดฟอสฟอริก แบบคาร์บอนเนตหลอมเหลว แบบไดเรกต์เอทานอลและแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลวถูกนำไปใช้งานในเชิงพาณิชย์เป็นพลังงานพกพาเช่นแบตเตอรี่รถยนต์ แบตเตอรี่เรือ เป็นต้น แหล่งผลิตไฟฟ้า พลังงานสำหรับยานพาหนะและการขนส่งแต่ประสิทธิภาพในการทำงานยังค่อนข้างต่ำและมีช่วงอุณหภูมิในการทำงานค่อนข้างต่ำ แต่เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งมีช่วงอุณหภูมิในการทำงานค่อนข้างสูงโดยมากกว่า 700°C เพราะชั้นอิเล็กโทรไลต์เป็นออกไซด์ของแข็งเช่น โลหะออกไซด์ หรือเซรามิก เช่น อิตเทรียสเตบิลไซด์เซอร์โคเนีย (yttria-stabilized zirconia, YSZ) แทนการใช้ของเหลวหรือพอลิเมอร์เป็นอิเล็กโทรไลต์ จึงสามารถทำงานที่อุณหภูมิสูงได้ ซึ่งเหมาะสำหรับการนำไปใช้เป็นอุปกรณ์กำเนิดกระแสไฟฟ้าชนิดความร้อนร่วมเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพการทำงานสูงขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

## 2.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (solid oxide fuel cell, SOFC)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง เป็นอุปกรณ์เปลี่ยนพลังงานเคมีของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยทั่วไปเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งประกอบด้วย 3 ส่วนประกอบหลัก คือ แอโนด แคโทด และอิเล็กโทรไลต์ โดยมีช่วงอุณหภูมิในการทำงานค่อนข้างสูง 700 - 1000°C ดังแสดงในภาพที่ 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง เป็นเซลล์เพลิงชนิดหนึ่งที่มีอิเล็กโทรไลต์เป็นตัวนำออกซิเจนไอออน ซึ่งเซลล์สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้โดยการป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่ขั้วแอโนดและป้อนแก๊สออกซิเจนเข้าสู่ขั้วแคโทด โดยที่ขั้วแคโทดจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันทำให้ได้ออกซิเจนไอออน ซึ่งออกซิเจนไอออนจะเคลื่อนที่ผ่านชั้นอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วแอโนดเพื่อทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน ได้เป็นผลิตภัณฑ์น้ำและอิเล็กตรอน<sup>[2]</sup> ดังแสดงในภาพที่ 2.2





ภาพที่ 2.2 ส่วนประกอบเชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งแบบเซลล์เดี่ยว

### ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

1. มีประสิทธิภาพการทำงานสูงเนื่องจากสามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ทันที
2. ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำและความร้อน
3. เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้
4. ไม่เกิดเสียงดังรบกวนระหว่างการทำงาน จึงสามารถใช้งานภายในอาคารได้

### ข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

1. มีต้นทุนในการผลิตสูง
2. การกักเก็บไฮโดรเจนทำได้ยาก
3. หากเกิดการรั่วของแก๊สจะเป็นอันตรายอย่างมาก เนื่องจากเชื้อเพลิงไวต่อการติดไฟ

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีอุณหภูมิการทำงานที่ค่อนข้างสูงจึงทำให้การเปลี่ยนรูปพลังงานสามารถเกิดขึ้นได้เองโดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งในการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลายเช่น แก๊สธรรมชาติ ไฮโดรคาร์บอน และถ่านหินจึงช่วยลดค่าใช้จ่ายได้ แต่เนื่องจากมีอุณหภูมิการทำงานที่ค่อนข้างสูงทำให้เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งจะเริ่มทำให้ได้ช้า และจะต้องมีชุดป้องกันและตัวกักเก็บความร้อนเอาไว้ และวัสดุที่ใช้เป็นส่วนประกอบจะต้องมีความทนทานสูง ดังนั้นจึงได้มีงานวิจัยจำนวนมากพยายามพัฒนาให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีการทำงานที่อุณหภูมิต่ำลงและลดต้นทุนการผลิตในการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง ซึ่งงานวิจัยนี้สนใจศึกษาการขึ้นแผ่นรองแอโนดซึ่งเป็นหนึ่งในส่วนประกอบหลักที่สำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งเนื่องจากทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยที่ขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่าง  $H_2$  กับ  $O^{2-}$  ได้เป็นน้ำและอิเล็กตรอน



## 2.5 วัสดุและกระบวนการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนด

ปัจจุบันได้มีการพัฒนาวัสดุและการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงและลดต้นทุนในการผลิต ซึ่งวัสดุที่นิยมนำมาขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดคือ นิกเกิลออกไซด์ (NiO) ผสมอิตเทรียสเตบิลไลซ์เซอร์โคเนีย (yttria-stabilized zirconia, YSZ) เนื่องจากราคาไม่แพง นอกจากนี้มีสมบัติการขยายตัวทางความร้อนที่ใกล้เคียงกับชั้นอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ และ YSZ ยังช่วยเพิ่มการกระจายตัวของ NiO และเพิ่มการนำออกซิเจนไอออนในชั้นแอโนดเพื่อเพิ่มพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ส่วนนิกเกิลยังเป็นตัวนำอิเล็กตรอนได้ดี<sup>[1, 13]</sup> ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจใช้นิกเกิลออกไซด์ผสมอิตเทรียสเตบิลไลซ์เซอร์โคเนียเป็นวัสดุขึ้นรูปแผ่นรองแอโนด

การขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดมีหลายเทคนิค เช่น extrusion<sup>[3]</sup> tape casting<sup>[4]</sup> pressing<sup>[5]</sup> slip casting<sup>[6]</sup> โดยทั่วไปเทคนิคเหล่านี้เหมาะกับการขึ้นรูปชิ้นงานที่รูปร่างไม่ซับซ้อน เช่น แบบแผ่นหรือแบบท่อ ถึงแม้ว่า slip casting จะสามารถขึ้นรูปชิ้นงานที่ซับซ้อนได้แต่ก็ยังคงไม่เหมาะกับการขึ้นรูปชิ้นงานที่ต้องการคุณภาพสูง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจเลือกใช้เทคนิคการฉีดขึ้นรูปวัสดุผง (powder injection molding) ในการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดเนื่องจากสามารถใช้ขึ้นรูปชิ้นงานที่มีรูปร่างซับซ้อน การควบคุมให้วัสดุดิบเป็นเนื้อเดียวกันทำได้ง่ายกว่าเทคนิคการขึ้นรูปแบบอื่น และสามารถผลิตได้จำนวนมากซึ่งช่วยลดต้นทุนในการผลิต

### 2.5.1 กระบวนการฉีดขึ้นรูปผง (Powder Injection Molding)

กระบวนการฉีดขึ้นรูปวัสดุผงเป็นกระบวนการขึ้นรูปที่เหมาะสมกับการผลิตชิ้นส่วนที่มีขนาดเล็กและมีรูปร่างซับซ้อนจากผงวัสดุ และเหมาะกับการขึ้นรูปวัสดุผงที่มีจุดหลอมเหลวสูงเช่นผงเซรามิก เป็นต้น เป็นกระบวนการที่สามารถขึ้นรูปชิ้นงานได้ปริมาณมากต่อการฉีดหนึ่งครั้ง ซึ่งช่วยลดต้นทุนในการผลิตได้<sup>[14]</sup> เนื่องจากชิ้นงานที่ได้มีรูปร่างและขนาดใกล้เคียงรูปร่างสุดท้าย (Near-net shape) ที่ต้องการและมีเศษเหลือทิ้งน้อยมาก และที่สำคัญส่วนเกินจากการฉีดขึ้นรูปหรือชิ้นงานที่ขึ้นรูปแล้วมีความบกพร่องทางรูปร่างสามารถนำกลับมาใช้ฉีดขึ้นรูปใหม่ได้

#### ขั้นตอนการฉีดขึ้นรูปผง

การฉีดขึ้นรูปผงสามารถแบ่งเป็น 4 ขั้นตอนหลักๆดังนี้

##### 1. การเตรียมส่วนผสม (Feedstock)

เป็นการผลิตวัตถุดิบสำหรับใช้ในการฉีดขึ้นรูปวัสดุผง โดยเป็นการผสมผงวัสดุทั้งที่เป็นโลหะ เซรามิก หรือวัสดุเชิงประกอบเข้ากับวัสดุประสาน (Binder) สำหรับตัวประสานที่นิยมใช้ได้แก่ พอลิเอทิลีน (Polyethylene, PE) พอลิโพรไพลีน (Polypropylene, PP) พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) และพอลิไวนิลบิวทีรอล (Polyvinyl butyral, PVB) และขี้ผึ้งพาราฟิน (Paraffin wax)

โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการผสมจะต้องสูงกว่าจุดหลอมละลายของตัวประสาน เพื่อให้ได้ feedstock ที่มีความหนืดเหมาะสมและเป็นเนื้อเดียวกัน

## 2. การฉีดขึ้นรูป (Injection molding)

การฉีดขึ้นรูปเป็นขั้นตอนที่ Feedstock ได้รับความร้อนและแรงดันจากเครื่องฉีด แล้ววิ่งเข้าสู่โพรงช่องว่างภายในแม่แบบ (Mold Cavity) ภายหลังจากที่ปล่อยให้เย็นตัวและแข็งตัวแล้วก็จะดัน (Eject) ขึ้นงานออกจากแบบจากนั้นก็จะได้ชิ้นงานที่เรียกว่า Green Part ซึ่งโดยหลักการแล้วจะมีลักษณะการทำงานเหมือนเครื่องฉีดพลาสติกทั่วไป แต่จะแตกต่างกันที่วัสดุที่ใช้ทำกระบอกสูบและสกรู ซึ่งวัสดุที่ใช้จะต้องเป็นวัสดุที่ทนต่อการสึกหรอได้ดี เนื่องจากความแข็งของผงวัสดุที่ใช้ผสมในปริมาณที่มีมากพอกับตัวประสาน สกรูจึงต้องถูกออกแบบเพื่อใช้กับวัสดุที่มีความหนืดสูง และสำหรับอุณหภูมิที่ใช้ในการฉีดขึ้นรูป จะต้องเป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้ตัวประสานมีสถานะเป็นของเหลวที่มีความหนืดที่เหมาะสม โดยที่วัสดุผงยังคงรูปในสถานะของแข็งอยู่ได้เนื่องจากมีอุณหภูมิหลอมเหลวที่สูงกว่าตัวประสานมาก หากอุณหภูมิที่ใช้ต่ำไปจะทำให้ความหนืดสูงเกินไป เวลาฉีดขึ้นรูปจะทำให้มีลักษณะไม่เต็มแม่พิมพ์ และหากอุณหภูมิที่ใช้สูงไป จะทำให้เวลาฉีดขึ้นรูปอาจเกิดการเกินออกจากแม่พิมพ์ และอาจทำให้มีการเสื่อมสภาพของตัวประสานได้ จึงต้องมีการควบคุมอุณหภูมิ ความหนืด และความดันให้เหมาะสม

## 3. การกำจัดตัวประสาน (Debinding)

การกำจัดตัวประสาน จะทำภายหลังการฉีดขึ้นรูป เพื่อกำจัดตัวประสานออกไปก่อนการเผาผนึก (Sintering) ซึ่งตัวประสานจะเป็นอุปสรรคสำคัญของการเผาผนึก จึงต้องเอาชิ้นงานหลังจากการขึ้นรูปไปกำจัดตัวประสานเสียก่อน ซึ่งชิ้นงานที่ได้ภายหลังจากกำจัดตัวประสานจะเรียกว่า Brown Part ซึ่งขั้นตอนการกำจัดตัวประสานนี้เป็นขั้นตอนที่ใช้เวลานานที่สุดเมื่อเทียบกับขั้นตอนอื่นในกระบวนการฉีดขึ้นรูป สำหรับวิธีการกำจัดตัวประสานอาจกำจัดโดยกรรมวิธีทางความร้อน หรือใช้ตัวทำละลายในการกำจัด

## 4. การเผาผนึก (Sintering) คือ การให้ความร้อนแก่ชิ้นงานเพื่อเพิ่มความแข็งแรง

เป็นกระบวนการสุดท้ายในกระบวนการฉีดขึ้นรูปด้วยวัสดุผง ซึ่งเป็นกระบวนการที่จะทำให้ความหนาแน่นและสมบัติเชิงกลของชิ้นงานเพิ่มขึ้นเนื่องจากชิ้นงานเกิดการหดตัว สำหรับกระบวนการนี้จะต้องกำจัดตัวประสานให้หมดออกจากชิ้นงานก่อนการเริ่มต้นการเผาผนึก หากมีตัวประสานเหลืออยู่ภายในชิ้นงานจะส่งผลให้สมบัติสุดท้ายของชิ้นงานเปลี่ยนไปและไม่สามารถแก้ไขได้

### งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Panahi A.K และคณะ<sup>[15]</sup> ได้ขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดชนิด NiO-YSZ โดยใช้พาราฟินแว็กซ์ พอลิเอทิลีนและกรดสเตียริกเป็นตัวประสาน แล้วใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียวในการกำจัดตัวประสาน ในขณะที่ Matula G. และคณะ<sup>[16]</sup> ได้ขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดชนิด NiO-YSZ โดยใช้พาราฟินแว็กซ์ พอลิเอทิลีนและกรดสเตียริกเป็นตัวประสาน แล้วใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียวในการกำจัดตัวประสาน

ลิโพฟิลินและกรดสเตียริกเป็นตัวประสาน และใช้เฮปทานอล (heptanal) เป็นตัวทำละลายร่วมกับการใช้ความร้อนในการกำจัดตัวประสาน ซึ่งผลจากงานวิจัยนี้พบว่า การใช้ตัวทำละลายร่วมกับการใช้ความร้อนจะช่วยลดเวลาในการกำจัดตัวประสานลง เมื่อเทียบกับใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว แต่อย่างไรก็ตาม ชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ในการกำจัดตัวประสานของงานวิจัยข้างต้นมีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ต่อมาจึงได้มีงานวิจัยที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายในการกำจัดตัวประสาน ซึ่งนอกจากมีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมแล้ว ยังช่วยลดต้นทุนการผลิตลงอีกด้วย ดังตัวอย่างงานวิจัยต่อไปนี้

Weber O. และคณะ<sup>[17]</sup> ได้ศึกษาหาตัวประสานที่สามารถกำจัดได้ด้วยน้ำเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการฉีดขึ้นรูปวัสดุผง โดยขึ้นรูปชิ้นงานจากผง  $ZrO_2$  ด้วยเทคนิคการฉีดขึ้นรูปวัสดุผง โดยการใช้ PEG และ PVB เป็นตัวประสาน ซึ่งสามารถกำจัดออกด้วยการละลายน้ำ โดยผลการทดลองพบว่าเมื่อแช่ชิ้นงานในน้ำเป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง และกวนอย่างต่อเนื่อง PEG จะถูกกำจัดออกไปเกือบหมด ซึ่งช่วยลดเวลาการกำจัดตัวประสานที่เหลือโดยการใช้ความร้อนลงได้

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ตัวประสานชนิด PEG และ PVB ผสมกับผง NiO และ YSZ โดยจะทำการศึกษาและปรับตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูป เช่น อัตราส่วนของผงต่อตัวประสาน อัตราส่วนของ NiO ต่อ YSZ และอุณหภูมิฉีดขึ้นรูป เพื่อให้ได้แผ่นรองแอโนดที่มีปริมาณรูพรุนต่อเนื้อสูง จากนั้นจึงเตรียมขึ้นรูปครึ่งเซลล์โดยการขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ ลงบนแผ่นรองแอโนดที่เตรียมได้

## 2.6 วัสดุและกระบวนการขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์

อิเล็กโทรไลต์เป็นอีกหนึ่งส่วนประกอบหลักของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง ซึ่งวัสดุที่จะนำมาขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์จะต้องนำไอออนลบได้ดี ไม่นำอิเล็กตรอน มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับส่วนอื่นของเซลล์ โดยวัสดุที่นิยมนำมาขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์ คือ YSZ เนื่องจากมีสภาพนำไอออนสูง มีความเสถียรทางเคมีทั้งในบรรยากาศออกซิเดชันและรีดักชัน และมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับกับวัสดุที่ใช้ทำอิเล็กโทรด<sup>[18]</sup> งานวิจัยนี้จึงใช้ YSZ เป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

นอกจากวัสดุที่ใช้สำหรับการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์จะสำคัญแล้ว เทคนิคการขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์ก็มีความสำคัญเช่นกัน เพราะการเตรียมชั้นอิเล็กโทรไลต์ให้เป็นฟิล์มบางจะช่วยเพื่อช่วยลดความต้านทานและเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงได้ ซึ่งการขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์มีหลายเทคนิคด้วยกัน

อิเล็กโทรไลต์เป็นอีกหนึ่งส่วนประกอบหลักของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งการเตรียมชั้นอิเล็กโทรไลต์ให้เป็นฟิล์มบางจะช่วยเพื่อช่วยลดความต้านทานและเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงได้ การขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์มีหลายเทคนิค เช่น electrochemical vapor deposition<sup>[7]</sup>,

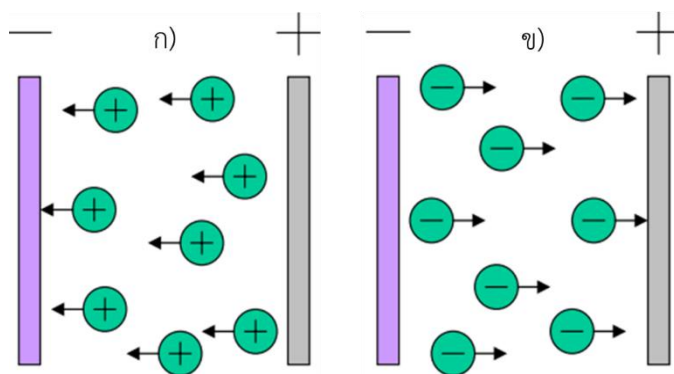
chemical vapor deposition<sup>[8]</sup> และ physical vapor deposition<sup>[9]</sup> ซึ่งวิธีเหล่านี้ใช้สารตั้งต้นและอุปกรณ์ที่มีราคาแพง และส่วนใหญ่มีอัตราการเกิดฟิล์มต่ำ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจใช้เทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโฟริติก (electrophoretic deposition) ในการขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ เนื่องจากเทคนิคดังกล่าวสามารถขึ้นรูปฟิล์มบางความหนาต่ำกว่า 5 ไมโครเมตรบนฐานรองได้ทุกรูปร่าง อุปกรณ์ไม่ซับซ้อน และต้นทุนต่ำ<sup>[10]</sup>

### 2.6.1 การตกสะสมอิเล็กโทรโฟริติก (electrophoretic deposition)

เทคนิคการขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์มีด้วยกันอยู่หลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีมีข้อดีข้อเสียที่แตกต่างกันออกไป โดยวิธีหนึ่งที่มีการศึกษาอย่างแพร่หลายสำหรับการเตรียมฟิล์มบางในปัจจุบันคือ วิธีการตกสะสมอิเล็กโทรโฟริติก (electrophoretic deposition, EPD) เป็นทางเลือกใหม่ที่สามารถขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์ได้เนื่องจากมีข้อดีดังนี้

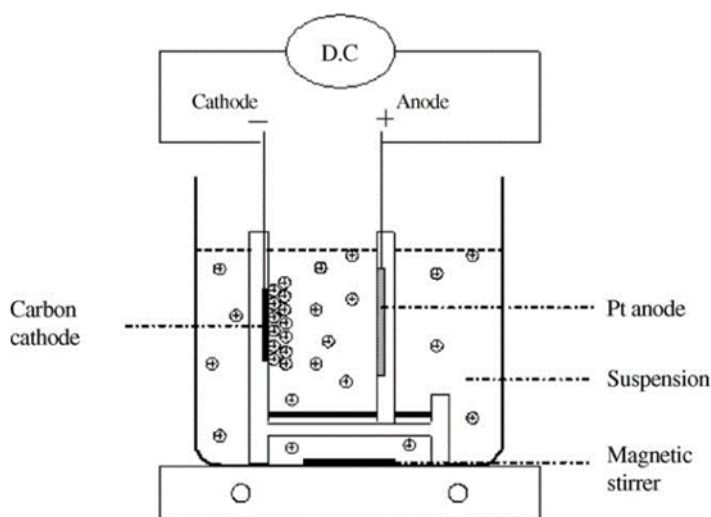
1. สามารถควบคุมความหนาของฟิล์มได้
2. สามารถขึ้นรูปบนแผ่นรองแอโนดที่มีรูปร่างซับซ้อนได้
3. ใช้เวลาในการขึ้นรูปไม่นาน
4. สามารถขึ้นรูปได้ปริมาณมาก
5. เป็นระบบที่ไม่มีความซับซ้อน ใช้งานง่าย ต้นทุนต่ำ

สำหรับหลักการในการทำงานของเทคนิคนี้คือ เมื่อให้สนามไฟฟ้ากับระบบการทำอิเล็กโทรโฟริติกที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าบวกและขั้วไฟฟ้าลบ ซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลายที่มีอนุภาคซึ่งมีประจุอยู่ในสารละลายนั้น อนุภาคจะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วที่มีประจุตรงกันข้าม โดยอนุภาคที่มีประจุบวก (cation) จะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วลบ (cathode) เรียกว่า แคโทดิก (Cathodic) ส่วนอนุภาคที่มีประจุลบ (anion) เคลื่อนที่เข้าหาขั้วบวก (anode) เรียกว่า แอโนดิก (Anodic) ดังแสดงในภาพที่ 2.3 <sup>[11]</sup>



ภาพที่ 2.3 กระบวนการทำงานของอิเล็กโทรโฟริติก ก) แคโทดิก (Cathodic) และ ข) แอโนดิก (Anodic)

ในกระบวนการขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์ด้วยผง YSZ บนแผ่นรองแอโนดโดยเทคนิค EPD ซึ่งแผ่นรองแอโนดจะอยู่ที่ขั้ว cathode ส่วนแผ่นสแตนเลสสตีล แผ่นแพลทินัม หรือแกรไฟต์จะอยู่ที่ขั้ว anode เมื่อให้สนามไฟฟ้าอนุภาค YSZ จะเคลื่อนที่ไปเกาะอยู่บนแผ่นรองแอโนด<sup>[19]</sup> แสดงในภาพที่ 2.4<sup>[19]</sup>



ภาพที่ 2.4 ภาพแสดงการขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิค EPD

### งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Meepho M. และคณะ<sup>[20]</sup> ได้ศึกษาการเตรียมแผ่นรองแอโนดเพื่อใช้เป็นแผ่นรองในการขึ้นรูปฟิล์มบางด้วยเทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรโพริติก โดยแผ่นรองแอโนดที่เตรียมจากการผสมผง NiO-YSZ กับแป้งข้าวโพดร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก ถูกนำไปเผาผนึกก่อน (pre-sintered) ที่ 1100°C แล้วนำไปขึ้นรูปฟิล์มบางด้วยเทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรโพริติกซึ่งใช้ความต่างศักย์ 10 โวลต์ เป็นเวลา 3 นาที หลังจากนั้นนำไปเผาผนึกรวมที่ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าสามารถขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ ความหนา 2 ไมโครเมตรที่มีความหนาแน่นสูงบนแผ่นรองแอโนดได้

Das D. และคณะ<sup>[21]</sup> ได้ศึกษาผลของความหนาของแผ่นรองแอโนดต่อโครงสร้างจุลภาคของชั้นอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ ที่ขึ้นรูปด้วยเทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรโพริติก โดยแผ่นรองแอโนดในงานวิจัยนี้เตรียมด้วยวิธี tape casting ที่ความหนา 0.5-2.0 มิลลิเมตร ซึ่งผลการทดลองพบว่าเมื่อความหนาแผ่นรองแอโนดเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความหนาชั้นอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน นอกจากนี้พบว่า ความหนาแน่นของชั้นอิเล็กโทรไลต์บนแผ่นรองแอโนดที่มีความหนาน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร มีความหนาแน่นมากกว่าชั้นอิเล็กโทรไลต์บนแผ่นรองแอโนดที่มีความหนามากกว่า 1 มิลลิเมตร

จากผลการทดลองในงานวิจัยข้างต้น ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาผลของแผ่นรองแอโนดที่ขึ้นรูปด้วยเทคนิคการฉีดยุติขึ้นรูปวัสดุผงต่อโครงสร้างจุลภาคของชั้นอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ ที่ขึ้นรูปด้วย

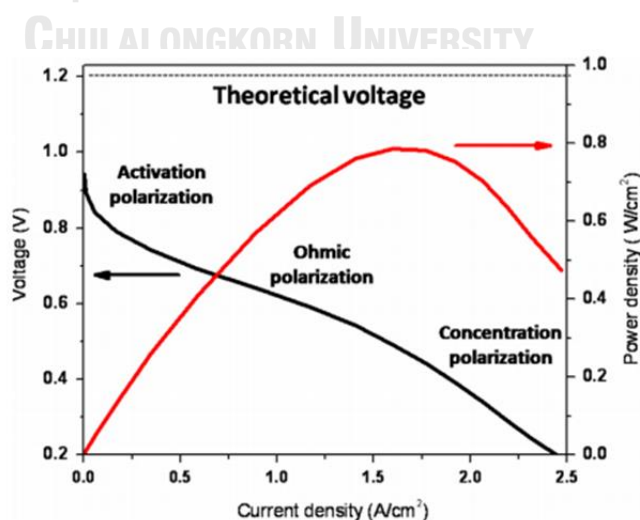
เทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโพรติกโดยจะทำการศึกษาผลของความต่างศักย์และเวลาในการตกสะสม

## 2.7 ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

การศึกษาประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงโดยทั่วไปจะการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์ (I-V curve) ซึ่งสามารถบอกถึงปัญหาที่เกิดขึ้นจากแต่ละส่วนประกอบของเซลล์ได้ ส่วนการศึกษาอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (electrochemical impedance spectroscopy) จะสามารถบอกความต้านทานที่เกิดขึ้นจากแต่ละส่วนของเซลล์ได้ ทำให้สามารถวิเคราะห์ปัญหาได้ถูกต้องมากยิ่งขึ้น

### 2.7.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์ (I-V Characteristic curve)

ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์เป็นการวัดประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงแบบหนึ่ง โดยแกน X เป็นค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (I) ส่วนแกน Y เป็นค่าความต่างศักย์ของเซลล์ (V) ในทางทฤษฎีแล้ว ถ้าเซลล์เชื้อเพลิงทำงานตามอุดมคติ โดยไม่มีการสูญเสียพลังงานระหว่างการทำงาน ค่าความต่างศักย์ของเซลล์จะมีความคงที่ที่ความต่างศักย์ผันกลับ (Reversible voltage) หรือความต่างศักย์อุดมคติ (Ideal voltage) ที่ทุกความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า แต่ในความเป็นจริงแล้ว เซลล์เชื้อเพลิงมักเกิดการสูญเสียพลังงานส่งผลให้ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์ลดลง ทำให้ได้ลักษณะกราฟ<sup>[1]</sup> ดังภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ความต่างศักย์ของเซลล์และกำลังไฟฟ้า

จากกราฟ I-V สามารถแบ่งช่วงของกราฟออกเป็น 3 ช่วงโดยแต่ละช่วงสามารถบอกถึงการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นจากแต่ละส่วนประกอบของเซลล์ได้ดังนี้

**ช่วงแรก เรียกว่า Activation losses หรือ Activation overpotential** เป็นการสูญเสียพลังงานเนื่องจากปฏิกิริยาเคมีบนขั้วอิเล็กโทรด

**ช่วงสอง เรียกว่า Ohmic losses** เกิดขึ้นเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าของขั้วแอโนด ขั้วแคโทดและความต้านทานภายในของชั้นอิเล็กโทรไลต์

**ช่วงสาม เรียกว่า Concentration loss หรือ Mass transport** การสูญเสียพลังงานเนื่องจากการส่งสารตั้งต้นเข้าไปภายในเซลล์และการเอาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกจากเซลล์ นอกจากนี้กราฟจะบอกถึงปัญหาที่เกิดขึ้นจากแต่ละส่วนประกอบของเซลล์ได้แล้ว และยังสามารถบอกถึงค่าแรงดันไฟฟ้าวงจรมืด (open circuit voltage, close circuit voltage) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density) และกำลังไฟฟ้าของเซลล์ (power density) ดังแสดงในภาพที่ 2.5

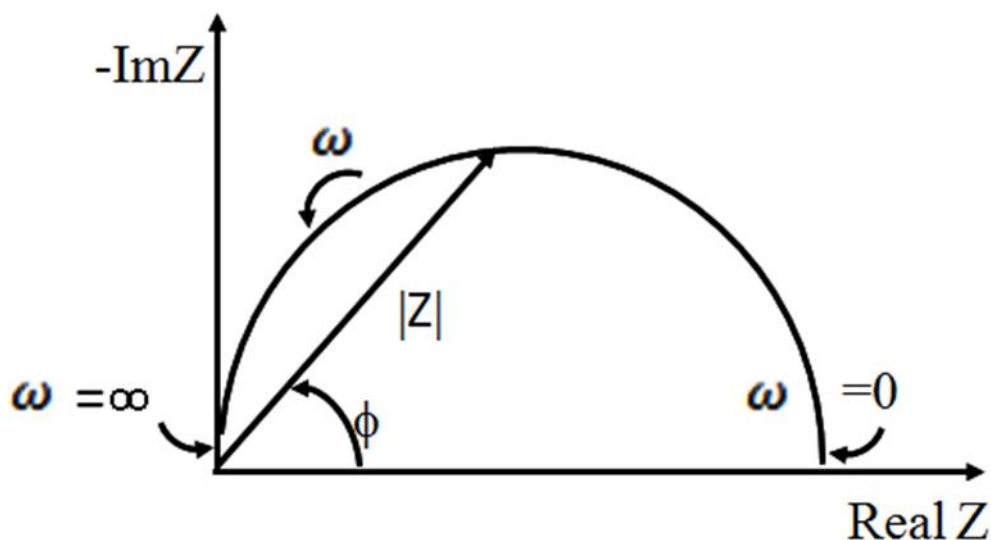
## 2.7.2 เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปี (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS or AC impedance)

การศึกษาประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง นอกจากจะการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์ (I-V Characteristic curve) แล้ว ยังมีการวัดค่าอิมพีแดนซ์ซึ่งเป็นเครื่องมือวัดชนิดหนึ่งที่มีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์องค์ประกอบภายในของเซลล์เชื้อเพลิง การวัดค่าอิมพีแดนซ์เป็นวิธีการวัดความต้านทานภายในของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความถี่ของกระแสไฟฟ้าสลับที่ใช้ ผลที่ได้จากการวัดสามารถแสดงออกมาได้ 2 รูปแบบ คือ Bode plot และ Nyquist plot <sup>[22]</sup> โดย Nyquist plot คือกราฟความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนจริง ( $Z_{real}$ ) กับจำนวนจินตภาพ ( $Z_{imag}$ ) ส่วน Bode plot คือกราฟความสัมพันธ์ระหว่างจินตภาพ ( $Z_{imag}$ ) กับความถี่ ( $f$ ) แต่ Nyquist plot เป็นที่นิยมในการรายงานผลมากกว่า ค่าอิมพีแดนซ์ ( $Z$ ) สามารถแสดงด้วยอัตราส่วนของแรงดันไฟฟ้าไซน์ที่ใช้กับการตอบสนองของเฟสที่เปลี่ยนแปลง โดยเกี่ยวข้องกับกฎของโอห์มดังแสดงในสมการด้านล่าง

$$Z = \frac{V(t)}{i(t)} = \frac{V_o \cos \omega t}{i_o \cos(\omega t - \phi)} = Z_o (\cos \phi + j \sin \phi) = Z_o \cos \phi + Z_o j \sin \phi = Z_{real} + Z_{imag}$$

โดยที่  $j$  คือ จำนวนจินตภาพ (imaginary number) ซึ่ง  $j$  มีค่าเท่ากับ  $\sqrt{-1}$  ดังนั้นค่าอิมพีแดนซ์ที่วัดได้จะแสดงข้อมูลเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนจริง (real number) และจำนวนจินตภาพ

(imaginary number) โดยจำนวนจริงคือ  $Z_{\text{real}} = Z_0 \cos \phi$  และจำนวนจินตภาพ คือ  $Z_{\text{imag}} = Z_0 \sin \phi$  โดยแกน x เป็น  $Z_{\text{real}}$  ส่วนแกน y เป็น  $Z_{\text{imag}}$  ดังแสดงในภาพที่ 2.6 [23]



ภาพที่ 2.6 ตัวอย่างของกราฟแสดงผลอิมพีแดนซ์แบบ Nyquist Plot

### งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากผลของงานวิจัยที่ผ่านมาดังแสดงในตารางที่ 2.2 จะพบว่าเทคนิคการฉีดขึ้นรูปวัสดุผงสามารถขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดได้ แต่ในงานวิจัยข้างต้นกระบวนการกำจัดตัวประสานยังคงต้องใช้ความร้อนเพื่อกำจัดตัวประสานก่อนขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์ นอกจากนี้ตัวประสานที่ใช้ยังเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดโดยใช้เทคนิคการฉีดขึ้นรูปวัสดุผง โดยใช้ตัวประสานที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเพื่อขึ้นรูปแผ่นรองแอโนด ซึ่งขั้นตอนในการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดและชั้นอิเล็กโทรไลต์นั้นจะกล่าวในบทถัดไป



ตารางที่ 2.2 ตารางสรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Resercher	Faes A. et al <sup>[24]</sup>	Kluczowski R, et al <sup>[25]</sup>	Xiao J, et al <sup>[26]</sup>	Kim S.N. et al <sup>[27]</sup>
Fabrication	PIM	PIM	PIM	Tape casting
NiO:YSZ	58:42 (wt%)	66:34 (wt%)	3:2	-
Binder	45 (vol%)	10 (wt%)	15 (wt%)	40 (vol%)
Binder	-LDPE -Stearic acid -Paraffin wax	Thermoplastic binder	-Liquid paraffin -Stearic acid	Commercial binde
Pore former	-	Graphite	-	Carbon black
Debinding	Thremal	Thremal	Thremal	Thremal
Co-sintering (°C)	1450	1400	1400	1400
Porosity	36% at 1250 °C	-	22% at 1400 °C	-
EIS ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )				
- $R_o$	-	0.11	0.2	-
- $R_p$	-	0.37	0.8	0.48
Power Density (mW/cm <sup>2</sup> )	450 at 810 °C	1250 at 800 °C	491 at 800 °C	1120 at 800 °C
Electrolyte thickness( $\mu\text{m}$ )	12	3-5	18.3	6.5

### บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการขึ้นรูปครึ่งเซลล์ NiO – YSZ เทคนิคการฉีดยุติขึ้นรูปวัสดุผงและการตกตะกอนอิเล็กโทรไฟรติกเพื่อประยุกต์ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ โดยทำการศึกษาดัชนีที่ใช้ในการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนด ได้แก่ อุณหภูมิฉีดยุติ อัตราส่วนระหว่างผงต่อตัวประสาน ระยะเวลาบดผสมระหว่างผงนิกเกิลออกไซด์และผงอิทเทรียสเตปิลไซด์เซอร์โคเนีย อัตราส่วนระหว่าง NiO และ YSZ เพื่อให้ได้แผ่นรองแอโนดที่มีโครงสร้างจุลภาค (ปริมาณรูพรุนและโครงข่ายของ NiO) ที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้เป็นแผ่นรองสำหรับการขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์ จากนั้นขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ ด้วยเทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรไฟรติก โดยทำการศึกษามวลของตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปได้แก่ ความต่างศักย์ ระยะเวลาในการขึ้นรูป และอุณหภูมิเผาผนึกร่วม ต่อโครงสร้างจุลภาคของอิเล็กโทรไลต์ พร้อมทั้งปรับตัวแปรเพื่อให้ได้ครึ่งเซลล์ที่มีชั้นฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนาแน่นสูง จากนั้นจึงนำไปทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าที่ 800°C สำหรับงานวิจัยนี้โครงสร้างจุลภาคและความหนาของแต่ละส่วนประกอบของเซลล์ทำการศึกษากับเครื่องมือ scanning electron microscope (SEM) ศึกษาพื้นที่ผิวของแผ่นรองแอโนดด้วยเทคนิค Brunauer- Emmett-Teller Method (BET) และศึกษาประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ โดยใช้เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell test station) โดยทำการวัดค่า I-V และอิมพีแดนซ์ของเซลล์เดี่ยวที่อุณหภูมิ 800°C

#### 3.1 สารเคมีและวัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง

การขึ้นรูปครึ่งเซลล์ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์สามารถแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนหลักได้แก่

1. การขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดชนิด NiO/YSZ ด้วยเทคนิคการฉีดยุติขึ้นรูปวัสดุผง
2. การขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์ของ YSZ บนแผ่นรองแอโนดด้วยเทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรไฟรติก

สารเคมีและวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองแสดงรายละเอียดในตารางที่ 3.1 และตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.1 รายละเอียดสารเคมีที่ใช้ในการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนด

สารเคมี	สูตรเคมี	บริษัท	รหัสอ้างอิง
Nickel oxide	NiO	Inframat advanced materials	28N-0801
8 mol% Ytria stabilized zirconia	$[\text{ZrO}_2]_{0.92}[\text{Y}_2\text{O}_3]_{0.08}$	Inframat advanced materials	4039OR-8601
Polyethylene glycol	$\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$	Acros organics	-
Polyvinyl butyral	$(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2)_n$	Butvar® B-98, acros organics	-
Ethyl alcohol (Ethanol)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Macron chemical	64-17-5

ตารางที่ 3.2 รายละเอียดสารเคมีที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์

สารเคมี	สูตรเคมี	บริษัท	รหัสอ้างอิง
8 mol% Ytria stabilized zirconia	$\text{ZrO}_2$	TOSOH	Z803541P
Polyethylene glycol	$\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$	Acros organics	-
Ethyl alcohol (Ethanol)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Macron chemical	64-17-5

### 3.2 การเตรียมผงตัวอย่าง

#### 3.2.1 สัณฐานวิทยา

ตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผง NiO และผง YSZ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6480LV สำหรับการเตรียมตัวอย่างก่อนนำไปทดสอบทำโดยติดเทปกาวคาร์บอนด้านบนของแท่งยึดชิ้นงานวงกลม และโรยผงตัวอย่างให้กระจายลงบนเทปกาวคาร์บอน จากนั้นใช้ลูกยางเป่าลมเพื่อเป่าผงที่ไม่ยึดติดบนแท่งยึดชิ้นงานวงกลมออก จากนั้นฉาบผิวของตัวอย่างผงด้วยทองเพื่อให้ผงตัวอย่างเกิดการนำไฟฟ้า ต่อจากนั้นนำแท่งยึดชิ้นงานวงกลมเข้าเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและใช้ความต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์

### 3.2.2 การกระจายตัวของอนุภาคของผงวัตุดิบ

ตรวจสอบการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ผงอิทเทรียสเตปีไลซ์เซอร์โคเนีย (YSZ) และผง NiO/YSZ ที่ระยะเวลาการบดผสมแตกต่างกัน 20 นาที 6, 12 และ 24 ชั่วโมง โดยนำผงทั้งหมดตัวอย่างมากระจายตัวในน้ำกลั่นและใช้เทคนิค Laser Light Scattering (Particle Size Analyzer, Mastersizer 2000, Malvem)

### 3.3 การขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดด้วยเทคนิคการฉีดยุติขึ้นรูปวัสดุผง

#### 3.3.1 การขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดด้วยเทคนิคการฉีดยุติขึ้นรูปวัสดุผง

แบ่งขั้นตอนการศึกษาออกเป็น 2 ขั้นตอนหลักได้แก่

1. ขั้นตอนการเตรียม feedstock
2. ขั้นตอนการฉีดยุติขึ้นรูปวัสดุผงและเผาผนึก

##### 3.3.1.1 ขั้นตอนการเตรียม feedstock

ผงวัตุดิบ (feedstock) ที่ใช้ในการฉีดยุติขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดได้แก่ ผง NiO และผง YSZ ในอัตราส่วนร้อยละ 50 : 50 โดยน้ำหนัก ที่ผ่านกระบวนการบดมิลล์ (ball mill) ในน้ำกลั่นเป็นเวลา 20 นาที และตัวประสานที่ใช้คือพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) และพอลิไวนิลบิวทีรอล (PVB) ในการทดลองนี้ต้องการเตรียมวัตุดิบตั้งต้นปริมาณ 40 กรัมต่อครั้ง โดยได้มีการเตรียม feedstock ออกเป็น 5 สูตร โดยปริมาณส่วนผสมที่ใช้เตรียม feedstock ทั้ง 5 สูตรแสดงดังตารางที่ 3.3

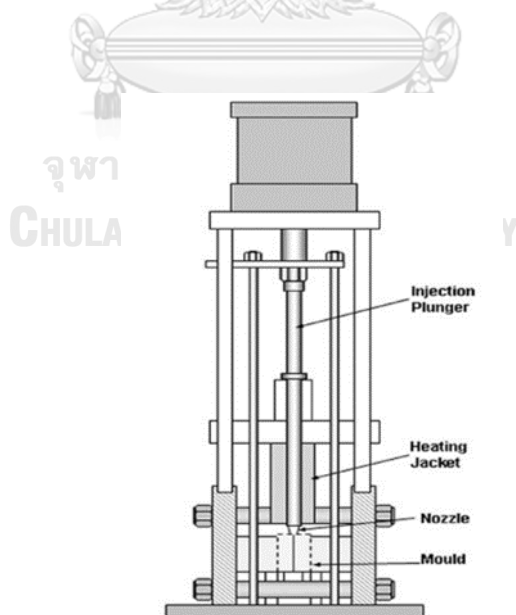
ตารางที่ 3.3 ปริมาณส่วนผสมที่ใช้เตรียม Feedstock

สูตร	ผง NiO + YSZ : ตัวประสาน (vol%)	ผง NiO : ผง YSZ (wt%)	PEG : PVB (wt%)	ปริมาณวัตุดิบ (กรัม)			
				ผง NiO	ผง YSZ	PEG	PVB
F-28	28 : 72	50 : 50	80 : 20	13.85	13.85	9.84	2.46
F-30	30 : 70	50 : 50	80 : 20	14.26	14.26	9.19	2.30
F-32	32 : 68	50 : 50	80 : 20	14.63	14.63	8.59	2.15
F-34	34 : 66	50 : 50	80 : 20	14.98	14.98	8.03	2.01
F-35	35 : 65	50 : 50	80 : 20	15.14	15.14	7.77	1.94

1. ชั่งน้ำหนักผง NiO ผง YSZ PVB และ PEG ตามตารางที่ 3.3 หลังจากนั้นนำผง NiO และผง YSZ มา ball mill ในน้ำกลั่น เป็นเวลา 20 นาที แล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
2. ละลาย PVB ในเอทิลแอลกอฮอล์ แล้วนำผง NiO/YSZ ที่เตรียมได้จากขั้นที่ 1 มาผสมกับ PVB จากนั้นปล่อยให้แห้ง 1 วัน เพื่อกำจัดเอทิลแอลกอฮอล์
3. นำผง NiO/YSZ จากขั้นที่ 2 มาบดให้เป็นผง แล้วนำไปผสมกับ PEG ที่ถูกทำให้เป็นของเหลวด้วยการอบที่อุณหภูมิ 60°C เพื่อทำเป็น feedstock สำหรับฉีดขึ้นรูป

### 3.3.1.2 ขั้นตอนการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนด

1. นำ feedstock ที่เตรียมได้จากหัวข้อที่ 3.3.1.1 ขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดด้วยกระบวนการฉีดขึ้นรูปวัสดุผง ด้วยเครื่องฉีดขึ้นรูปแบบแท่งตัน<sup>[28]</sup> (Plunger – type injection molding machine) ดังแสดงในภาพที่ 3.1 และภาพที่ 3.2 โดยใช้แม่พิมพ์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร ความหนา 1.5 มิลลิเมตร
2. นำแผ่นรองแอโนดไปกำจัดตัวประสานชนิด PEG ออกโดยการแช่น้ำที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. นำแผ่นรองแอโนดที่กำจัด PEG ออกแล้ว เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250 - 1350°C
4. วิเคราะห์การหดตัวและรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนด



ภาพที่ 3.1 เครื่องฉีดขึ้นรูปแบบแท่งตัน (Plunger – type injection molding machine)



ภาพที่ 3.2 เครื่องฉีดยื่นรูป (สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

### 3.3.1.3 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการหดตัว สัดส่วนรูพรุนเปิด และโครงสร้างจุลภาคของแอโนด

1. การศึกษาผลของระยะเวลาการบดผสมผง NiO/YSZ ต่อการหดตัว สัดส่วนรูพรุนเปิด และโครงสร้างจุลภาคของแอโนด

การเตรียมชิ้นงานจะทำตามขั้นตอนในหัวข้อ 3.3 โดยใช้ Feedstock สูตร F-34 และนำผง NiO และ YSZ บดผสมในน้ำกลั่นเป็นระยะเวลา 20 นาที – 24 ชั่วโมง หลังจากเผาพริกที่อุณหภูมิ 1250 และ 1350°C นำชิ้นงานที่ได้ทำการวิเคราะห์การหดตัวและรูพรุนเปิดของชิ้นงาน

2. การศึกษาผลของสัดส่วนผง NiO กับ YSZ ต่อการหดตัว สัดส่วนรูพรุนเปิด และโครงสร้างจุลภาคของแอโนด

การเตรียมชิ้นงานจะทำตามขั้นตอนในหัวข้อ 3.3 โดยเตรียม Feedstock ตามตารางที่ 3.4 นำผง NiO และ YSZ บดผสมในน้ำกลั่นเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากเผาพริกที่อุณหภูมิ 1250 และ 1350°C นำชิ้นงานที่ได้ทำการวิเคราะห์การหดตัวและรูพรุนเปิดของชิ้นงาน

ตารางที่ 3.4 ปริมาณส่วนผสมที่ใช้เตรียม Feedstock เพื่อศึกษาอัตราส่วนระหว่างผง NiO กับผง YSZ

สูตร	ผง NiO + YSZ : ตัวประสาน (vol%)	ผง NiO : ผง YSZ (wt%)	PEG : PVB (wt%)	ปริมาณวัตถุดิบ (กรัม)			
				ผง NiO	ผง YSZ	PEG	PVB
NiO/YSZ50	34 : 66	50 : 50	80 : 20	14.98	14.98	8.03	2.01
NiO/YSZ60	34 : 66	60 : 40	80 : 20	18.02	12.01	7.98	1.99
NiO/YSZ70	34 : 66	70 : 30	80 : 20	21.07	9.03	7.92	1.98

### 3.4 การขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรโพธิติก

ในการเตรียมชั้นอิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรโพธิติกบนแผ่นรองแอโนดที่กำจัดตัวประสาน PEG ออกแล้ว โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียสเตปีไลซ์เซอร์โคเนียที่ขึ้นรูปด้วยเทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรโพธิติกดังนี้

1. อัตราส่วนระหว่างผงวัตถุดิบกับตัวประสาน
2. ระยะเวลาการบดผสมระหว่างผง NiO กับผง YSZ
3. อุณหภูมิเผาผนึกร่วม (Co-sintering temperature)
4. ระยะเวลาและความต่างศักย์
5. อัตราส่วนระหว่างผง NiO กับผง YSZ

#### 3.4.1 การเตรียมสารแขวนลอย YSZ สำหรับขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์เทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรโพธิติก

การเตรียมสารอิเล็กโทรไลต์จากอิตเทรียสเตปีไลซ์เซอร์โคเนีย (YSZ) เตรียมได้โดยนำผง YSZ มาผสมกับ PEG ในเอทานอลที่ความเข้มข้น 20 กรัม/ลิตร หลังจากนั้นนำไปแช่ในอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นทำการบดบดบนด้านหนึ่งของแผ่นรองแอโนดที่กำจัดตัวประสาน PEG ออกแล้ว นำมาต่อกับขั้วลบ และใช้แผ่นสแตนเลสเป็นขั้วบวก ทำการปรับเวลาในช่วง 30 – 180 วินาทีและความต่างศักย์ในช่วง 20 – 30 โวลต์ (ดังแสดงในตารางที่ 3.5) เพื่อขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์แล้วนำครึ่งเซลล์ที่ได้ไปเผาผนึกร่วม

### 3.4.2 การศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียสเตปีไลซ์เซอร์โคเนีย

สภาวะที่ใช้ในการศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียสเตปีไลซ์เซอร์โคเนียที่ขึ้นรูปด้วยเทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรโพธิติก ดังแสดงรายละเอียดในตารางที่ 3.5 และตารางที่ 3.6 โดยการปรับค่าตัวแปรในแต่ละสภาวะมีวัตถุประสงค์ดังต่อไปนี้

**สภาวะ 1** ใช้ในการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างผงวัตถุดิบกับตัวประสานต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียสเตปีไลซ์เซอร์โคเนีย

**สภาวะ 2** ใช้ในการศึกษาผลของระยะเวลาการบดผสมระหว่างผง NiO กับผง YSZ ต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียสเตปีไลซ์เซอร์โคเนีย

**สภาวะ 3** ใช้ในการศึกษาผลของอุณหภูมิเผาผนึกร่วมต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียสเตปีไลซ์เซอร์โคเนีย

**สภาวะ 4** ใช้ในการศึกษาผลของระยะเวลาและความต่างศักย์ต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียสเตปีไลซ์เซอร์โคเนีย

**สภาวะ 5** ใช้ในการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างผงนิกเกิลออกไซด์กับผงอิตเทรียสเตปีไลซ์เซอร์โคเนียต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียสเตปีไลซ์เซอร์โคเนีย

ตารางที่ 3.5 รายละเอียดตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียสเตปีไลซ์เซอร์โคเนียที่ขึ้นรูปด้วยเทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรโพธิติก

ตัวแปร	สภาวะ 1	สภาวะ 2	สภาวะ 3
ผง NiO + YSZ : ตัวประสาน (vol%)	28 : 72 - 35 : 65	34 : 66	34 : 66
ระยะเวลาการบดผสมผง NiO + YSZ (h)	20 min	20 min – 24 h	24 h
อุณหภูมิเผาผนึกร่วม (°C)	1250	1250	1200 - 1400
ระยะเวลา (วินาที)	120	120	120
ความต่างศักย์ (โวลต์)	30	30	30
อัตราส่วนระหว่างผง NiO : ผง YSZ (wt%)	50 : 50	50 : 50	50 : 50



ตารางที่ 3.6 รายละเอียดตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบาง อิตเทรียมสเตปไทต์เซอร์โคเนียที่ขึ้นรูปด้วยเทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโพริติก

ตัวแปร	สภาวะ 4	สภาวะ 5
ผง NiO + YSZ : ตัวประสาน (vol%)	34 : 66	34 : 66
ระยะเวลาการบดผสมผง NiO + YSZ (h)	24 h	24 h
อุณหภูมิเผาผนึกรวม (°C)	1250	1250
ระยะเวลา (วินาที)	30 - 180	120
ความต่างศักย์ (โวลต์)	20 - 30	30
อัตราส่วนระหว่างผง NiO : ผง YSZ (wt%)	50 : 50	50 : 50 - 70 : 30

### 3.5 การวิเคราะห์สมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

#### 3.5.1 โครงสร้างจุลภาค

การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของแต่ละส่วนของเซลล์เชื้อเพลิง โดยเทคนิคการส่องกราดของอิเล็กตรอน ด้วยเครื่อง Scanning electron microscope (JEOL, JSM-6480LV operating at 15 kV)

#### 3.5.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ

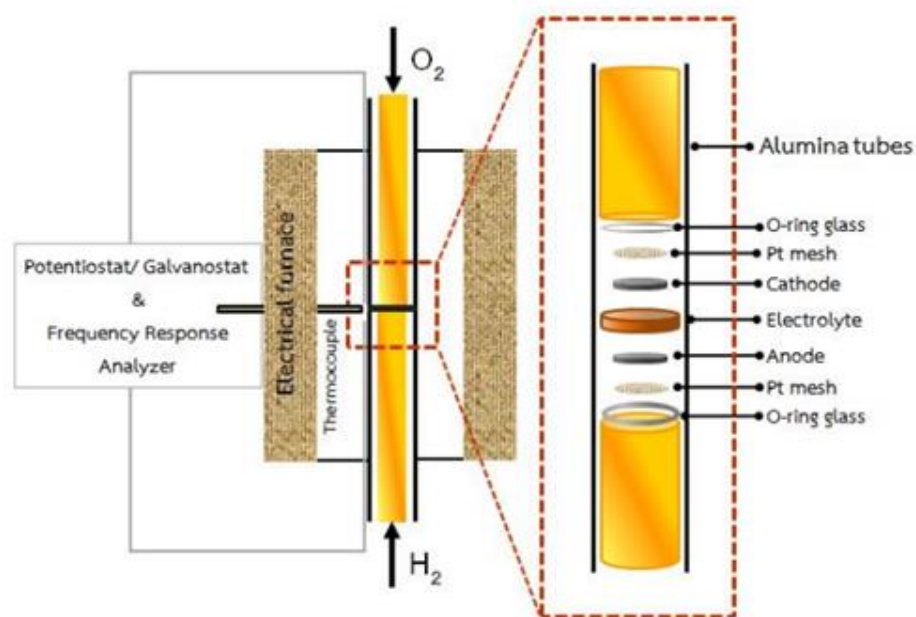
การศึกษาพื้นที่ผิวของรูพรุนของแผ่นรองแอโนดด้วยเทคนิค Brunauer- Emmett-Teller Method (BET, Micromeritics triStarII)

#### 3.5.3 เฟสของครึ่งเซลล์

การวิเคราะห์เฟสของครึ่งเซลล์ที่เตรียมจากเทคนิคการฉีดขึ้นรูปวัสดุผงและการตกสะสมอิเล็กโทรโพริติก โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยใช้เครื่อง X-ray diffractometer (XRD) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8-Advance โดยใช้ Cu  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.5404$  อังสตรอม) ความต่างศักย์ 40 kV และกระแสไฟฟ้า 40 mA

### 3.5.4 ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง

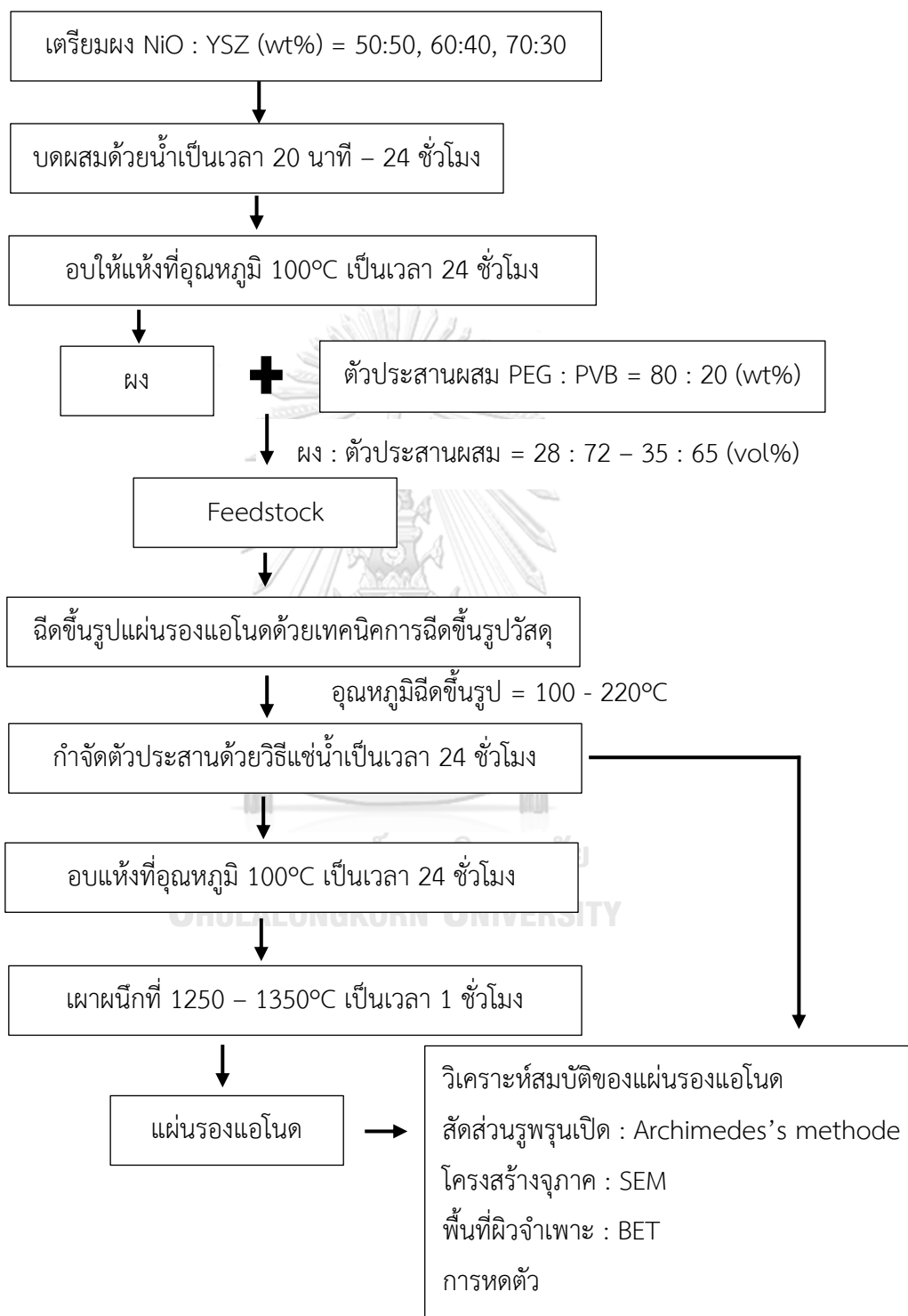
การเตรียมเซลล์เดี่ยวสำหรับการทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงทำได้โดยการใช้แผ่นแพลตินัมขนาด  $0.8 \times 0.6 \text{ cm}^2$  วางลงบนชั้นอิเล็กโทรไลต์ของครึ่งเซลล์ที่เตรียมได้จากหัวข้อที่ 3.4 หลังจากนั้นทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงโดยวัดค่าแรงดันไฟฟ้าวงจรเปิดของเซลล์ (open circuit voltage, OCV) และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density,  $i$ ) ซึ่งสามารถนำไปคำนวณเป็นค่ากำลังไฟฟ้าของเซลล์ (power density) สามารถบอกถึงปัญหาที่เกิดจากแต่ละส่วนประกอบของเซลล์ได้ สำหรับงานวิจัยนี้เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์จะทำการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงในช่วงอุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  โดยใช้เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเซลล์เดี่ยว (fuel cell test station) โดยมีอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 300 มล./นาที่ และแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 100 มล./นาที่ โดยชุดทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง โดยค่า  $I - V$  วัดโดยใช้เครื่อง galvanostat รุ่น HA-151B ส่วนการวัดค่าอิมพีแดนซ์ใช้เครื่อง Frequency response analyzer ยี่ห้อ Autolab รุ่น PGSTAT302N โดยวิเคราะห์ความถี่ในช่วง  $10^6 - 0.01 \text{ Hz}$  แสดงไว้ในภาพที่ 3.3 [23]



ภาพที่ 3.3 ภาพจำลองชุดทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงและการวัดค่าอิมพีแดนซ์

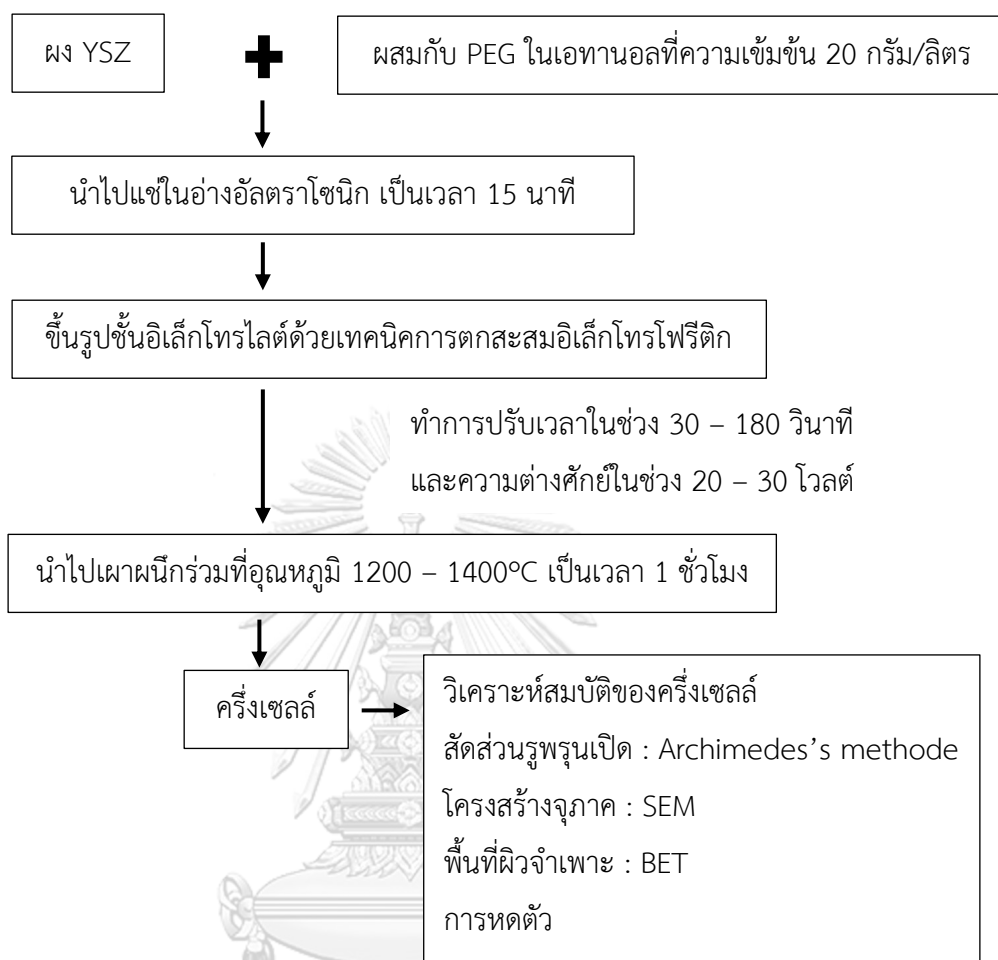
### 3.6 แผนผังงานวิจัย

#### 3.6.1 แผนผังการเตรียมและการวิเคราะห์สมบัติของแผ่นรองแอโนด



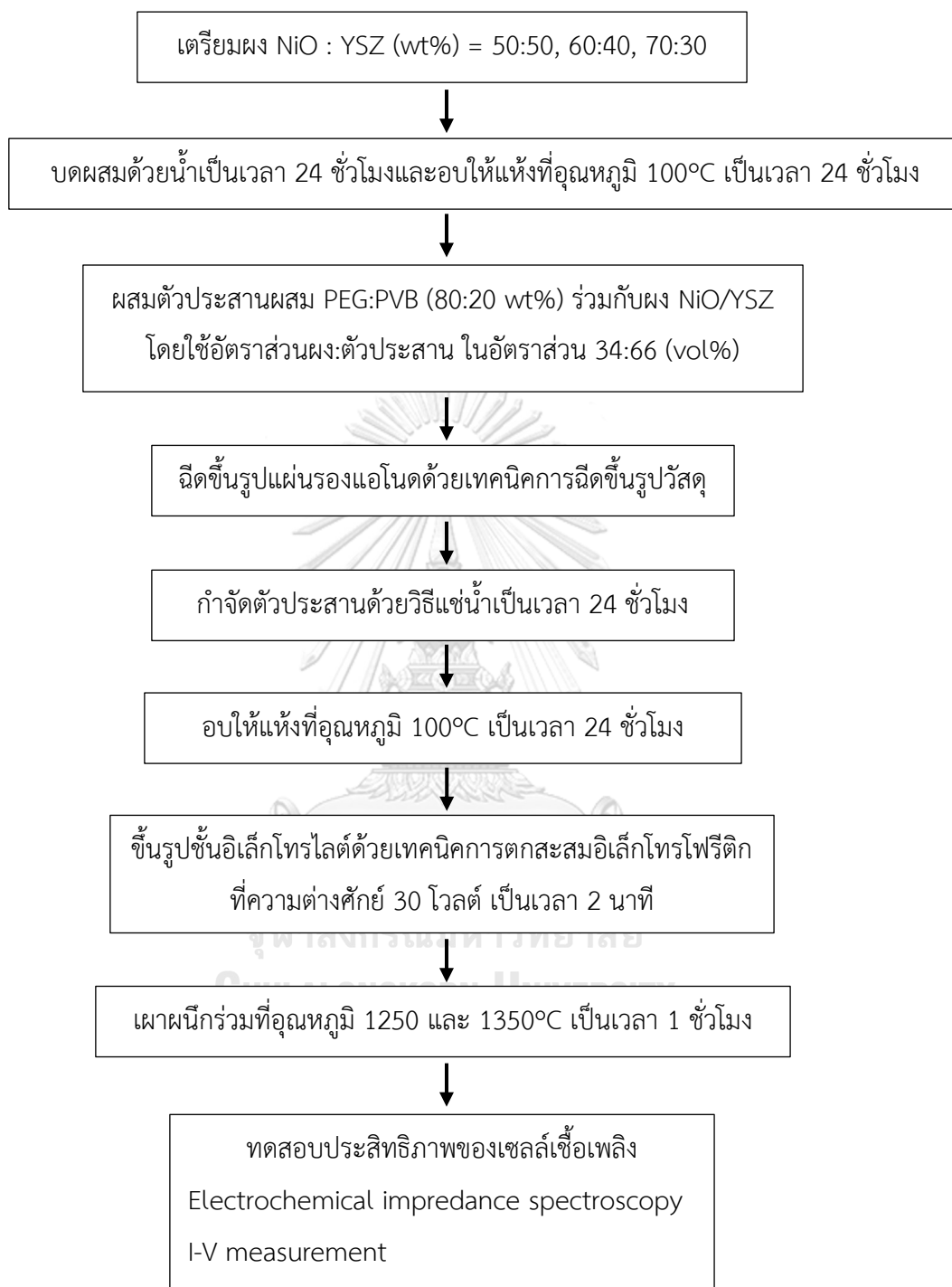
ภาพที่ 3.4 แผนผังแสดงการเตรียมและการวิเคราะห์สมบัติของแผ่นรองแอโนด

### 3.6.2 แผนผังการเตรียมชั้นอิเล็กโทรไลต์และการวิเคราะห์สมบัติของเครื่องเซลล์



ภาพที่ 3.5 แผนภาพแสดงการเตรียมชั้นอิเล็กโทรไลต์

### 3.6.3 แผนผังการเตรียมเซลล์เดี่ยวและการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง



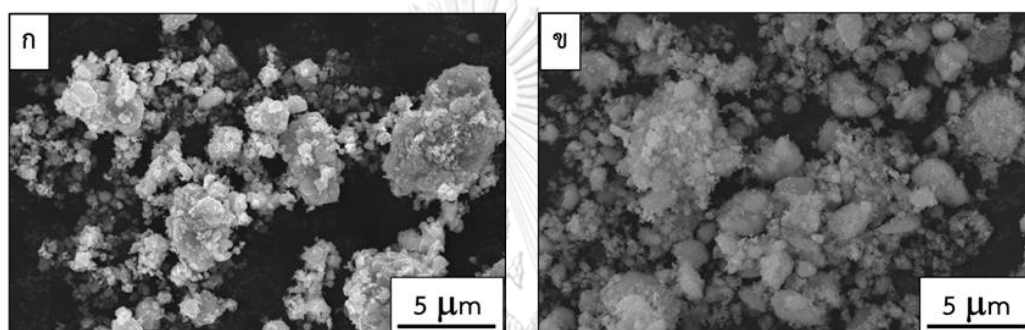
ภาพที่ 3.6 แผนภาพแสดงการเตรียมเซลล์เดี่ยวและการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

#### 4.1 ผลการศึกษาผงวัสดุสำหรับการฉีกรูปแผ่นรองแอโนดชนิด NiO - YSZ

จากลักษณะสัณฐานวิทยาของผง NiO และผง YSZ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM (ภาพที่ 4.1) พบว่าทั้งผง NiO และผง YSZ มีรูปร่างที่เกิดจากอนุภาคเล็กเกาะกลุ่มกัน โดยมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.12 – 8.71 ไมโครเมตร ดังแสดงในภาพที่ 4.1

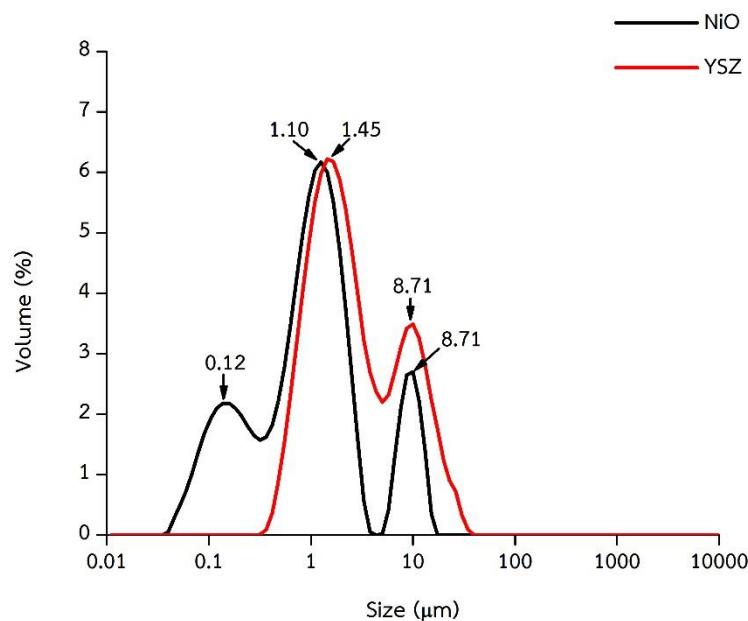


ภาพที่ 4.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงวัสดุจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) ผง NiO (ข) ผง YSZ

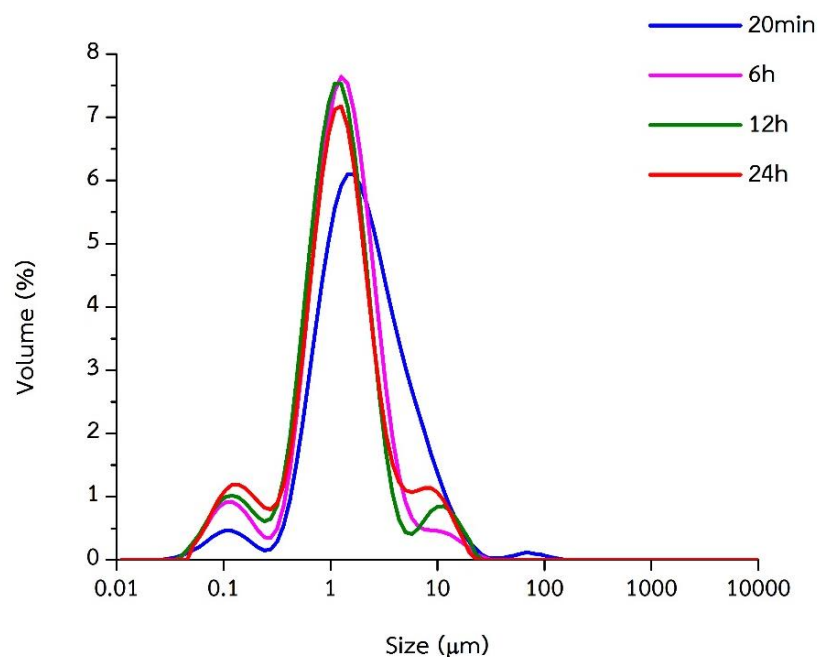
เมื่อวิเคราะห์การกระจายตัวขนาดอนุภาคของผงวัสดุด้วยเทคนิคการวัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาค พบว่าผง NiO มีช่วงการกระจายขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 0.04 – 10.5 ไมโครเมตร (ภาพที่ 4.2) โดยการกระจายตัวของขนาดอนุภาคสามารถแบ่งออกได้เป็นสามช่วง คือ (1) ช่วงขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 0.12 ไมโครเมตร (2) ช่วงขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 1.10 ไมโครเมตรและ (3) ช่วงขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 8.71 ไมโครเมตร ส่วนผง YSZ มีช่วงการกระจายขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 0.32 – 30.20 ไมโครเมตร (ภาพที่ 4.2) โดยการกระจายตัวของขนาดอนุภาคสามารถแบ่งออกได้เป็นสองช่วง คือ (1) ช่วงขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 1.45 ไมโครเมตรและ (2) ช่วงขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 8.71 ไมโครเมตร

จากนั้น เมื่อทำการบดผสมผง NiO และ YSZ ที่อัตราส่วน 50:50 โดยน้ำหนัก เข้าด้วยกันด้วยวิธีบดผสม (Ball mill) ในน้ำเป็นเวลา 20 นาที - 24 ชั่วโมง การกระจายตัวของอนุภาคของผง NiO/YSZ ดังกล่าวแสดงดังภาพที่ 4.3 และตารางที่ 4.1 โดยผลที่ได้พบว่า ค่าการกระจายตัวของอนุภาคที่บดผสมเป็นเวลา 20 นาที ประกอบด้วยขนาดอนุภาคสามช่วง คือ (1) ช่วงขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 0.11 ไมโครเมตร (2) ช่วงขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 1.66 ไมโครเมตรและ (3) ช่วงขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 69.18 ไมโครเมตร ในขณะที่เมื่อเพิ่มเวลาบดเป็น 6 - 24 ชั่วโมง การกระจายตัวของขนาด

อนุภาคแบ่งออกได้เป็นสามช่วงคือ (1) ช่วงขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 0.11 ไมโครเมตร (2) ช่วงขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 1.10 ไมโครเมตรและ (3) ช่วงขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 10 ไมโครเมตร (ภาพที่ 4.3) ซึ่งจากการวิเคราะห์ที่ได้จะเห็นว่า เมื่อเพิ่มเวลาบดผสมจาก 20 นาทีเป็น 6 ชั่วโมง ไม่พบอนุภาคขนาดใหญ่ในช่วงประมาณ 60 ไมโครเมตร และมีสัดส่วนของอนุภาคในช่วง 0.1, 1 และ 10 ไมโครเมตรเพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดจากการแตกตัวของผงวัสดุที่มีเกาะกลุ่มเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ และเมื่อเพิ่มเวลาการบดผสมเป็น 12 - 24 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคขนาด 1 ไมโครเมตรมีสัดส่วนที่ลดลงเล็กน้อย ซึ่งเกิดการกลับมาเกาะกลุ่มกันใหม่ของผงวัสดุ ส่งผลให้สัดส่วนของอนุภาคขนาด 10 ไมโครเมตรเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในขั้นตอนต่อไปผู้วิจัยจะทำการเตรียมแอโนดจากผงวัสดุข้างต้นด้วยเทคนิคการฉีกรูปวัสดุผง และขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ บนแผ่นรองแอโนด NiO/YSZ ด้วยเทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโพสิทีฟ เพื่อใช้ในการศึกษาผลของตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปทั้งสองเทคนิค ต่อผลของโครงสร้างจุลภาค การหดตัว และปริมาณรูพรุนของแผ่นรองแอโนดและครึ่งเซลล์ที่เตรียมได้



ภาพที่ 4.2 การกระจายขนาดอนุภาคของผงวัสดุตั้งต้น



ภาพที่ 4.3 การกระจายขนาดอนุภาคของผง NiO/YSZ50

ตารางที่ 4.1 การกระจายขนาดอนุภาคของผง NiO/YSZ ที่ระยะเวลาบดผสมแตกต่างกัน

Ball milling time	Particle size ( $\mu\text{m}$ )	Volume (%)
NiO pure	0.12	2.18
	1.10	6.17
	8.71	2.70
YSZ pure	1.45	6.22
	8.71	3.49
20 min	0.11	0.47
	1.66	6.09
	69.18	0.12
6 h	0.11	0.92
	1.10	7.64
	10	0.46
12 h	0.11	1.02
	1.10	7.53



	10	0.85
24 h	0.11	1.19
	1.10	7.17
	8.71	1.14

#### 4.2 ผลการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดและครึ่งเซลล์

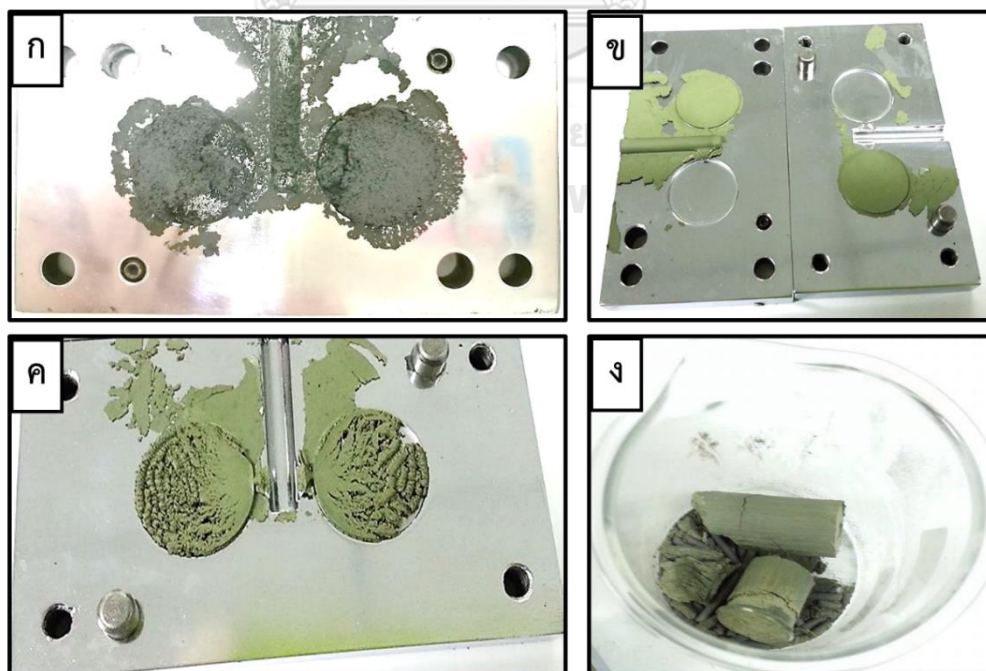
งานวิจัยส่วนนี้จะเน้นศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนด NiO/YSZ ด้วยเทคนิคการฉีดขึ้นรูปวัสดุผงโดยจะศึกษา (i) ผลของอัตราส่วนระหว่างผง NiO/YSZ กับตัวประสานผสม PEG/PVB และ (ii) ผลของระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ ต่อการหดตัวและปริมาณรูพรุนของแอโนดและครึ่งเซลล์ที่เตรียมได้ หลังจากนั้นจะศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อชั้นอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ บนแผ่นรองแอโนด NiO/YSZ ด้วยเทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโพรติคเพื่อให้ได้ครึ่งเซลล์ของเซลล์เชื้อเพลิง โดยจะศึกษา (i) ผลของอัตราส่วนระหว่างผง NiO/YSZ กับตัวประสานผสม (ii) ผลของระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ (iii) ผลของอุณหภูมิเผาผนึกร่วม (iv) ผลของระยะเวลาและความต่างศักย์ และ (v) ผลของอัตราส่วนของ NiO:YSZ ต่อโครงสร้างจุลภาคและความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมได้ ซึ่งการแบ่งหัวข้อในการอธิบายผลการทดลองจะยึดตามปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อสมบัติของแอโนดและครึ่งเซลล์เป็นสำคัญ ดังต่อไปนี้

##### 4.2.1 ผลของอัตราส่วนระหว่างผง NiO/YSZ กับตัวประสานผสม PEG/PVB

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมแผ่นรองแอโนดด้วยเทคนิคการฉีดขึ้นรูปวัสดุผง โดยเริ่มจากการศึกษาหาปริมาณอัตราส่วนผง NiO/YSZ ต่อตัวประสานผสมที่จะใช้ในการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนด หลังจากนั้นจะนำแผ่นรองแอโนดที่ได้ไปขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์เป็นครึ่งเซลล์เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างผง NiO/YSZ กับตัวประสานผสม PEG/PVB ต่อสมบัติกายภาพของแผ่นรองแอโนดและครึ่งเซลล์ โดยแบ่งหัวข้อการอธิบายผลการทดลองออกเป็น (i) ความสามารถในการขึ้นรูป การหดตัว และสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนด และ (ii) โครงสร้างจุลภาคของชั้นอิเล็กโทรไลต์บนแผ่นรองแอโนด ดังหัวข้อต่อไปนี้

#### 4.2.1.1 ความสามารถในการขึ้นรูป การหดตัว และสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนด

ในการทดลองนี้ ได้ทำการฉีดขึ้นรูปแผ่นรองแอโนด NiO/YSZ50 โดยใช้อัตราส่วนผง NiO/YSZ ต่อตัวประสานผสมในช่วงร้อยละ 28 – 35 โดยปริมาตร (ตารางที่ 3.3) ผลการทดลองพบว่า เมื่อใช้อัตราส่วนของ NiO/YSZ ต่อตัวประสานมากกว่าร้อยละ 35 โดยปริมาตรจะไม่สามารถฉีดขึ้นรูปได้แม้ว่าเพิ่มอุณหภูมิการฉีดขึ้นรูปสูงถึง 220°C เนื่องจากมีอัตราส่วนของผงวัสดุที่มากเกินไปส่งผลให้ความหนืดของ feedstock เพิ่มมากขึ้นจนไม่สามารถฉีดออกจากหัวฉีดได้ และเมื่อลดอัตราส่วนของผงวัสดุลงที่ร้อยละ 34 โดยปริมาตรสามารถฉีดขึ้นรูปได้ที่อุณหภูมิ 190°C แต่ไม่สามารถฉีดขึ้นรูปได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 190°C เนื่องจาก feedstock มีความหนืดที่สูงเกินไปที่อุณหภูมิต่ำ และเมื่อลดอัตราส่วนของผงวัสดุลงมาที่ร้อยละ 30 - 32 โดยปริมาตรพบว่าสามารถฉีดขึ้นรูปได้ที่อุณหภูมิ 160°C ทั้งนี้เนื่องจากสัดส่วนของตัวประสานที่เพิ่มขึ้นทำให้ feedstock มีความหนืดต่ำลงจึงสามารถลดอุณหภูมิในการฉีดขึ้นรูปลงได้ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อลดอัตราส่วนผงวัสดุลงมาถึงร้อยละ 28 โดยปริมาตร พบว่าไม่สามารถฉีดขึ้นรูปได้ เนื่องจากมีปริมาณตัวประสานมากเกินไปจึงทำให้ feedstock มีความหนืดน้อยเกินไป ถึงแม้ว่าจะลดอุณหภูมิการฉีดขึ้นรูปมาที่ 60°C ก็ยังคงไม่สามารถฉีดขึ้นรูปได้ โดยผลของความสามารถในการฉีดขึ้นรูปตามสภาวะต่างๆ ได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 4.2 และแสดงดังภาพที่ 4.4



ภาพที่ 4.4 ตัวอย่างลักษณะของ Feedstock (ก) ความหนืดน้อย (ข) ความหนืดเหมาะสม (ค) ความหนืดมาก (ง) แข็งเป็นก้อน

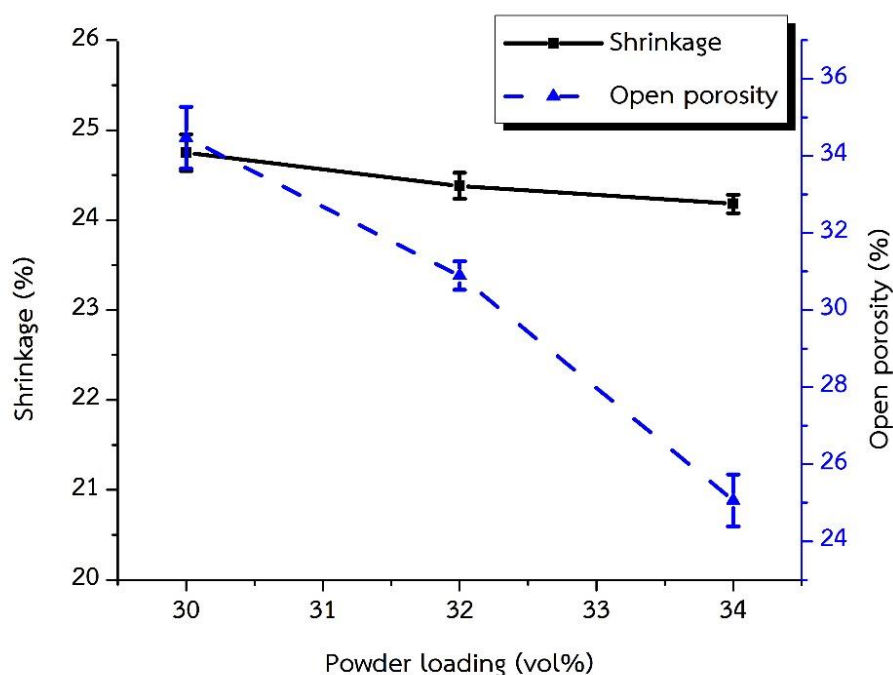
ตารางที่ 4.2 อัตราส่วนระหว่างผงกับตัวประสานและอุณหภูมิฉีดขึ้นรูปต่อการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนด

ผงวัสดุ NiO/YSZ: ตัวประสาน (vol%)	อุณหภูมิฉีดขึ้นรูป (°C)	ความสามารถ ในการฉีดขึ้นรูป	หมายเหตุ
28 : 72	100	ขึ้นรูปไม่ได้	Feedstock มีความหนืดน้อย
	ต่ำกว่า 100	ขึ้นรูปไม่ได้	Feedstock มีความหนืดน้อย
30 : 70	160	ขึ้นรูปได้	Feedstock มีความหนืด เหมาะสม
	ต่ำกว่า 160	ขึ้นรูปไม่ได้	Feedstock มีความหนืดมาก
32 : 68	160	ขึ้นรูปได้	Feedstock มีความหนืด เหมาะสม
	ต่ำกว่า 160	ขึ้นรูปไม่ได้	Feedstock มีความหนืดมาก
34 : 66	190	ขึ้นรูปได้	Feedstock มีความหนืด เหมาะสม
	ต่ำกว่า 190	ขึ้นรูปไม่ได้	Feedstock มีความหนืดมาก
35 : 65	220	ขึ้นรูปไม่ได้	Feedstock แข็งเป็นก้อน
	ต่ำกว่า 220	ขึ้นรูปไม่ได้	Feedstock แข็งเป็นก้อน

นอกจากการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างผงวัสดุ NiO/YSZ กับตัวประสานผสม PEG/PVB และอุณหภูมิฉีดขึ้นรูปต่อการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดแล้ว ในงานวิจัยนี้ยังศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างผงวัสดุ NiO/YSZ กับตัวประสานต่อการหดตัวและสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดที่เตรียมจากเทคนิคการฉีดขึ้นรูปวัสดุผงและเผาพูนที่ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยทำการปรับอัตราส่วนของผงวัสดุ NiO/YSZ50 กับตัวประสานผสม PEG/PVB ในช่วงตั้งแต่ 28:72 ถึง 35:65 โดยน้ำหนัก ตามสภาวะ 1 (ตารางที่ 3.5) ผลการทดลองที่ได้พบว่า เมื่อใช้อัตราส่วนผง NiO/YSZ50 ที่ร้อยละ 30 32 และ 34 โดยปริมาตรแผ่นรองแอโนดที่ได้จะมีการหดตัวอยู่ที่ร้อยละ 24.75 24.38 และ 24.18 และมีรูพรุนเปิดร้อยละ 34.47, 30.89 และ 25.06 ตามลำดับ ซึ่งแสดงว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของผงวัสดุ การหดตัวและสัดส่วนรูพรุนเปิดมีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากตัวประสานเป็นสารที่ก่อให้เกิดรูพรุนในชิ้นงาน เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของผงวัสดุและลดอัตราส่วนของตัวประสานลง

ความหนาแน่นของชิ้นงานจึงเพิ่มขึ้น ส่งผลให้สัดส่วนรูพรุนเปิดและการหดตัวของชิ้นงานลดลง (ภาพที่ 4.5 และตารางที่ 4.3)

ส่วนในหัวข้อถัดไปจะเป็นการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างผง NiO/YSZ กับตัวประสานผสมต่อโครงสร้างจุลภาคของครึ่งเซลล์ เพื่อศึกษาผลของแผ่นรองแอโนดต่อสมบัติทางกายภาพของชั้นอิเล็กโทรไลต์ซึ่งจะได้อธิบายในไว้ในหัวข้อถัดไป



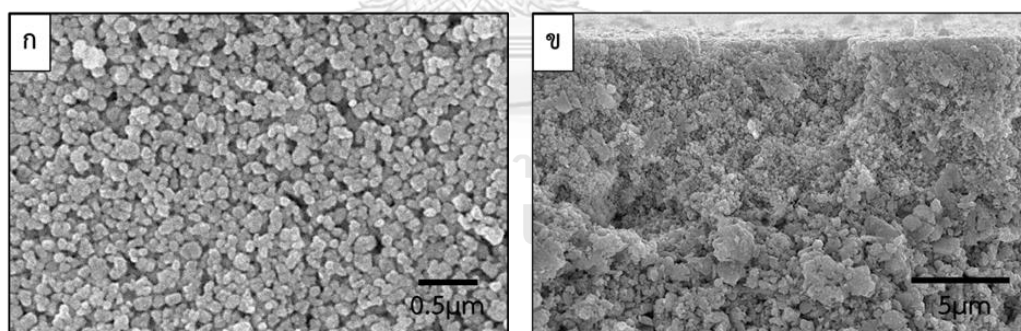
ภาพที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนผง NiO/YSZ กับตัวประสานผสม PEG/PVB ต่อการหดตัวและสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อใช้ที่ระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ 20 นาที

ตารางที่ 4.3 อัตราส่วนของผงวัสดุ NiO/YSZ50:ตัวประสานผสมต่อการหดตัวและรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนด หลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อใช้ที่ระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ50 20 นาที

ผงวัสดุ NiO/YSZ50 : ตัวประสานผสม (vol%)	Shrinkage (%)	Open porosity (%)
30 : 70	24.75 ± 0.20	34.47 ± 0.80
32 : 68	24.38 ± 0.14	30.89 ± 0.37
34 : 66	24.18 ± 0.10	25.06 ± 0.68

#### 4.2.1.2 โครงสร้างจุลภาคของครึ่งเซลล์

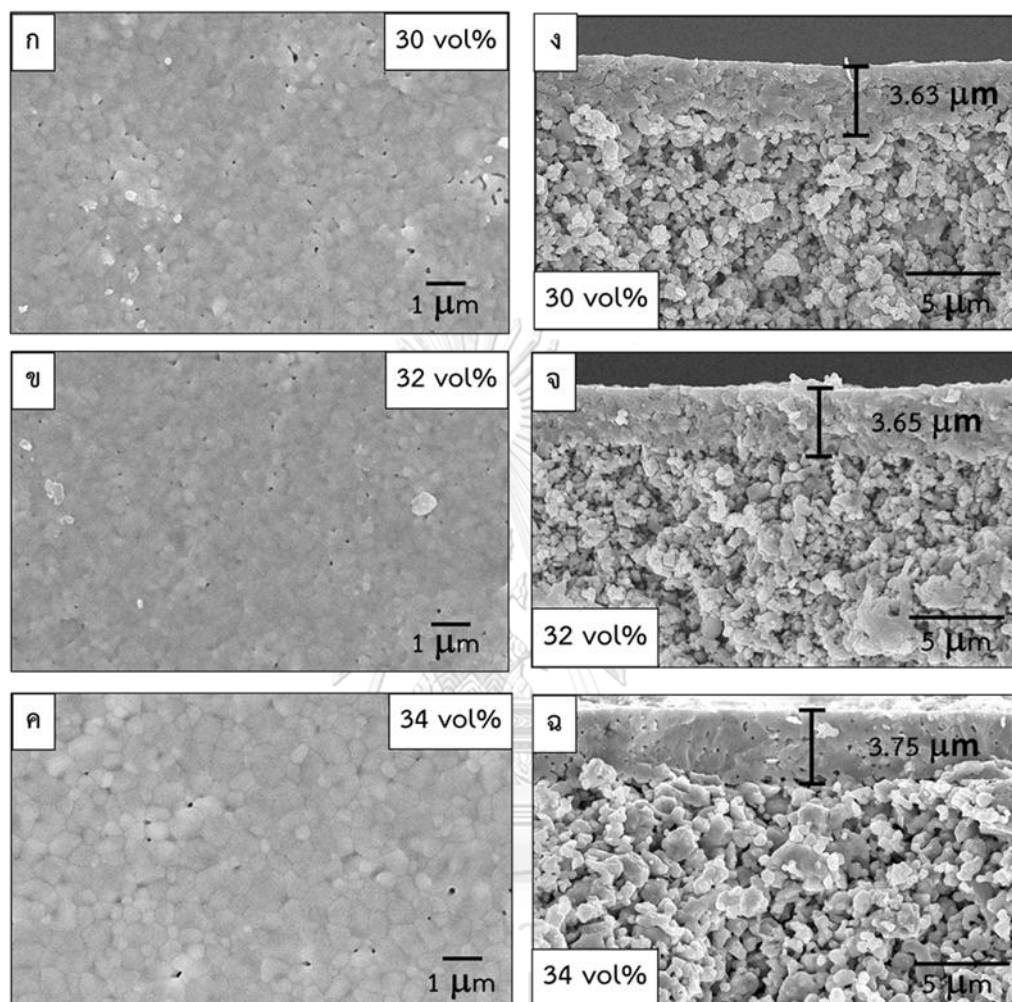
งานวิจัยนี้ได้ทำการขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ บนแผ่นรองแอโนด NiO/YSZ50 ด้วยเทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรโพธิติก จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานพบว่าสามารถขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์บนแผ่นรองแอโนดได้ดังแสดงในภาพที่ 4.6 และเมื่อเผาผนึกชิ้นงานที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงพบว่าชั้นอิเล็กโทรไลต์มีการเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยจาก 3.63 เป็น 3.75 ไมโครเมตร



ภาพที่ 4.6 ภาพการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM แสดง (ก) พื้นผิว (ข) ภาพตัดขวางของฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ ซึ่งขึ้นรูปด้วยเทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรโพธิติกบนแผ่นรองแอโนด ก่อนกระบวนการเผาผนึก

เมื่อเพิ่มอัตราส่วนผง NiO/YSZ50 (ภาพที่ 4.7) ซึ่งแสดงว่า อัตราส่วนของผง NiO/YSZ50 ต่อตัวประสานในแผ่นรองแอโนดไม่ได้ส่งผลอย่างมีนัยยะสำคัญต่อความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ และเมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคบนผิวของชั้นอิเล็กโทรไลต์พบว่าเมื่ออัตราส่วนผงวัสดุเพิ่มขึ้น ขนาดเกรนของอิเล็กโทรไลต์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ซึ่งคาดว่าปริมาณรูพรุนเปิดที่ลดลงส่งผลให้มีวิธีการ

นำไฟฟ้า (conductive path) และแรงทางไฟฟ้าบนผิวแอโนดลดลง อนุภาคที่มาเกาะบนแผ่นรองแอโนดจึงมีการจัดเรียงตัวค่อนข้างแน่นและสม่ำเสมอมากกว่า<sup>[29-31]</sup>



ภาพที่ 4.7 ภาพจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM แสดงพื้นผิวของชั้นอิเล็กโทรไลต์บนแผ่นรองแอโนดที่อัตราส่วนผงวัสดุ NiO/YSZ50 ที่ (ก) ร้อยละ 30 (ข) ร้อยละ 32 และ (ค) ร้อยละ 34 โดยปริมาตร และภาพตัดขวางของเครื่องเซลล์ที่อัตราส่วนผงวัสดุที่ (ง) ร้อยละ 30 (จ) ร้อยละ 32 และ (ฉ) ร้อยละ 34 โดยปริมาตร หลังเผาผนึกพร้อมที่ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ดังนั้นผลจากการศึกษาข้างต้นพบว่าอัตราส่วนระหว่างผง NiO/YSZ50 กับตัวประสานที่ร้อยละ 34:66 โดยปริมาตร เป็นอัตราส่วนที่สามารถขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดได้โดยใช้ผงวัสดุ NiO/YSZ ที่มีปริมาณมากพอต่อความแข็งแรงของแผ่นรองแอโนดและมีรูพรุนที่ไม่มากเกินไปต่อการขึ้นรูปฟิล์มบางชนิด YSZ ด้วยเทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโพรติค นอกจากนี้การใช้อัตราส่วนดังกล่าวยังสามารถใช้กับผงวัสดุ NiO/YSZ50 NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 เพื่อทำให้ได้ feedstock ที่เหมาะสมสำหรับ

การฉีดขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดด้วยกระบวนการฉีดขึ้นรูปวัสดุผงที่อุณหภูมิ 190°C หัวข้อต่อไปจึงเลือกใช้อัตราส่วนผงวัสดุข้างต้นในการศึกษาผลของระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ เพื่อเปรียบเทียบการหดตัวและรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดและโครงสร้างจุลภาคของอิเล็กโทรไลต์ ดังจะแสดงในรายละเอียดในหัวข้อ 4.2.2

#### 4.2.2 ผลของระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ

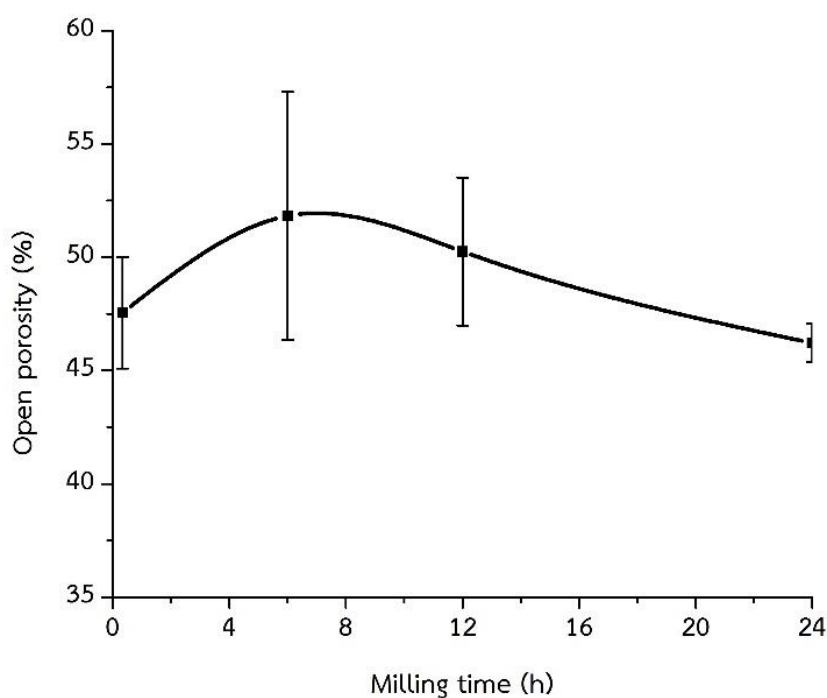
ในหัวข้อนี้จะรายงานผลของระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ ต่อสมบัติทางกายภาพของแผ่นรองแอโนดและครึ่งเซลล์ โดยแบ่งหัวข้อการอธิบายผลการทดลองออกเป็น (i) การหดตัว และสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนด และ (ii) การหดตัวและโครงสร้างจุลภาคของครึ่งเซลล์ ดังหัวข้อต่อไป

##### 4.2.2.1 การหดตัวและสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนด

งานวิจัยส่วนนี้ได้ทำการศึกษาค่าผลของระยะเวลาการบดผสม NiO/YSZ50 ต่อสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดหลังกำจัดตัวประสาน PEG ในช่วงระยะเวลาการบดผสม 20 นาที – 24 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพที่ 4.8 พบว่า สัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อใช้บดผสมผง NiO/YSZ50 ในช่วง 6 – 12 ชั่วโมง คาดว่าเกิดจากการจัดเรียงตัวของอนุภาคผง NiO/YSZ50 และตัวประสาน PEG ที่มีความสม่ำเสมอ แต่เมื่อเวลาบดผสมเพิ่มขึ้นเป็น 12 – 24 ชั่วโมงจะพบว่า สัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดมีแนวโน้มลดลงอาจเนื่องมาจาก เมื่อเวลาบดผสมเพิ่มขึ้นทำให้อนุภาคผง NiO/YSZ มีขนาดเล็กและอนุภาคบางส่วนเกิดการเกาะกลุ่มกัน (ดังอธิบายไว้ในหัวข้อ 4.1) ส่งผลให้ตัวประสาน PEG บางส่วนกระจายตัวในแผ่นรองแอโนดสม่ำเสมอจึงทำให้หลังกระบวนการกำจัดตัวประสาน PEG แผ่นรองแอโนดมีสัดส่วนรูพรุนเปิดลดลง

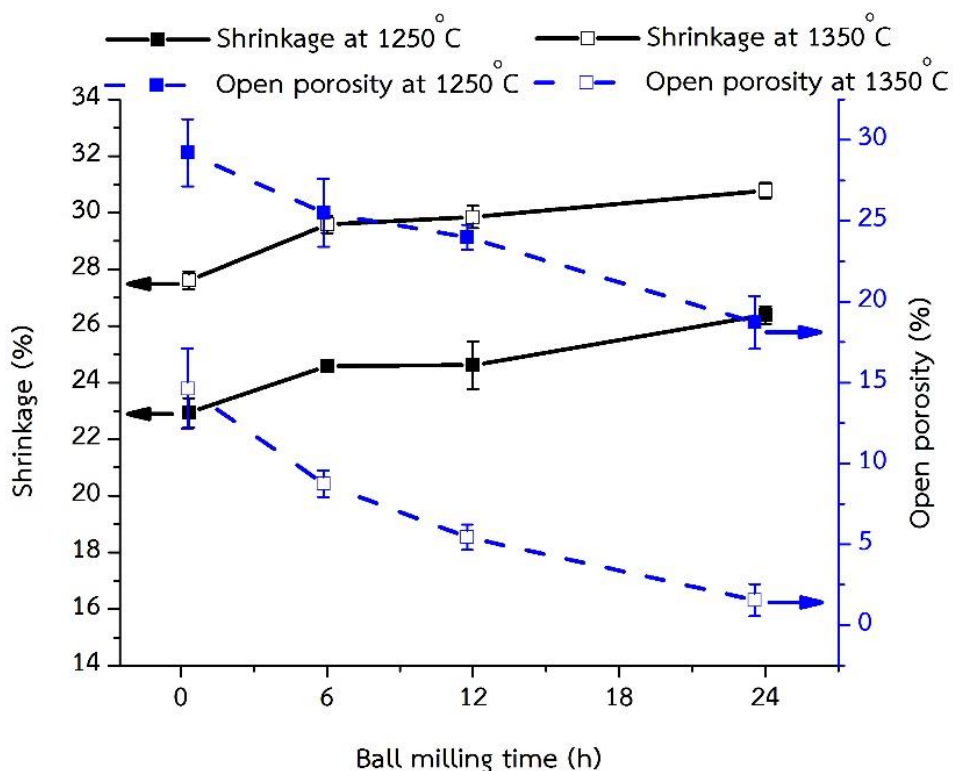
เมื่อศึกษาผลของระยะเวลาการบดผสม NiO/YSZ50 ต่อการหดตัวของแผ่นรองแอโนดในช่วงระยะเวลาการบดผสม 20 นาที – 24 ชั่วโมง หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่า การหดตัวของแผ่นรองแอโนดจะเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 22.93 เป็น ร้อยละ 26.38 เมื่อเพิ่มระยะเวลาการบดผสม NiO/YSZ50 จาก 20 นาทีเป็น 24 ชั่วโมง และเมื่อพิจารณาสัดส่วนรูพรุนเปิดจะพบว่ามีค่าลดลงจากร้อยละ 29.21 เป็นร้อยละ 18.72 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การเพิ่มระยะเวลาการบดผสมวัสดุ NiO/YSZ50 ส่งผลให้ปริมาณรูพรุนเปิดลดลง ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET พบว่าพื้นที่ผิวของแผ่นรองแอโนดจาก 0.72 ลดลงเป็น 0.71 เมื่อเพิ่มระยะเวลาการบดผสมจาก 20 นาทีเป็น 24 ชั่วโมงพบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาการบดผสมเพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวของแผ่นรองแอโนดมีแนวโน้มลดลง (ตารางที่ 4.4) ถ้าเพิ่มอุณหภูมิเผาผนึกของแผ่นรองแอโนดเป็น 1350°C แนวโน้มของค่าการหดตัวและสัดส่วนรูพรุนที่ระยะเวลาการบดผสมต่างๆ มีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับอุณหภูมิเผา

ผืนิกที่ 1250°C โดยขึ้นงานเกิดการหดตัวเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 27.61 เป็นร้อยละ 30.78 และมีสัดส่วนรูพรุนลดลงจากร้อยละ 14.62 เป็นร้อยละ 1.55 เมื่อเพิ่มระยะเวลาการบดผสมจาก 20 นาทีเป็น 24 ชั่วโมง แต่มีค่าการหดตัวที่สูงกว่าเนื่องจากอุณหภูมิเผาผืนิกสูงขึ้นส่งผลให้แผ่นรองโนดเกิดการหดตัวมากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4.9 และตารางที่ 4.4 หากเมื่อเปรียบเทียบแนวโน้มของสัดส่วนรูพรุนก่อนและหลังเผาผืนิกพบว่า แนวโน้มของสัดส่วนรูพรุนก่อนและหลังเผาผืนิกมีความแตกต่างกัน เนื่องจากการเผาผืนิกทำให้ตัวประสานในแผ่นรองแอโนดถูกกำจัดออกหมด แต่ในขณะที่ก่อนการเผาผืนิกนั้นยังคงมี PVB ซึ่งเป็นตัวประสานที่ช่วยในการคงรูปของขึ้นงานเหลืออยู่หลังกระบวนการกำจัดตัวประสาน จึงอาจส่งผลให้แนวโน้มของสัดส่วนรูพรุนก่อนและหลังเผาผืนิกมีความแตกต่างกัน



ภาพที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ50 ต่อสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดหลังจากกระบวนการกำจัดตัวประสาน PEG





ภาพที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ50 ต่อการหดตัวและสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250 และ 1350°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

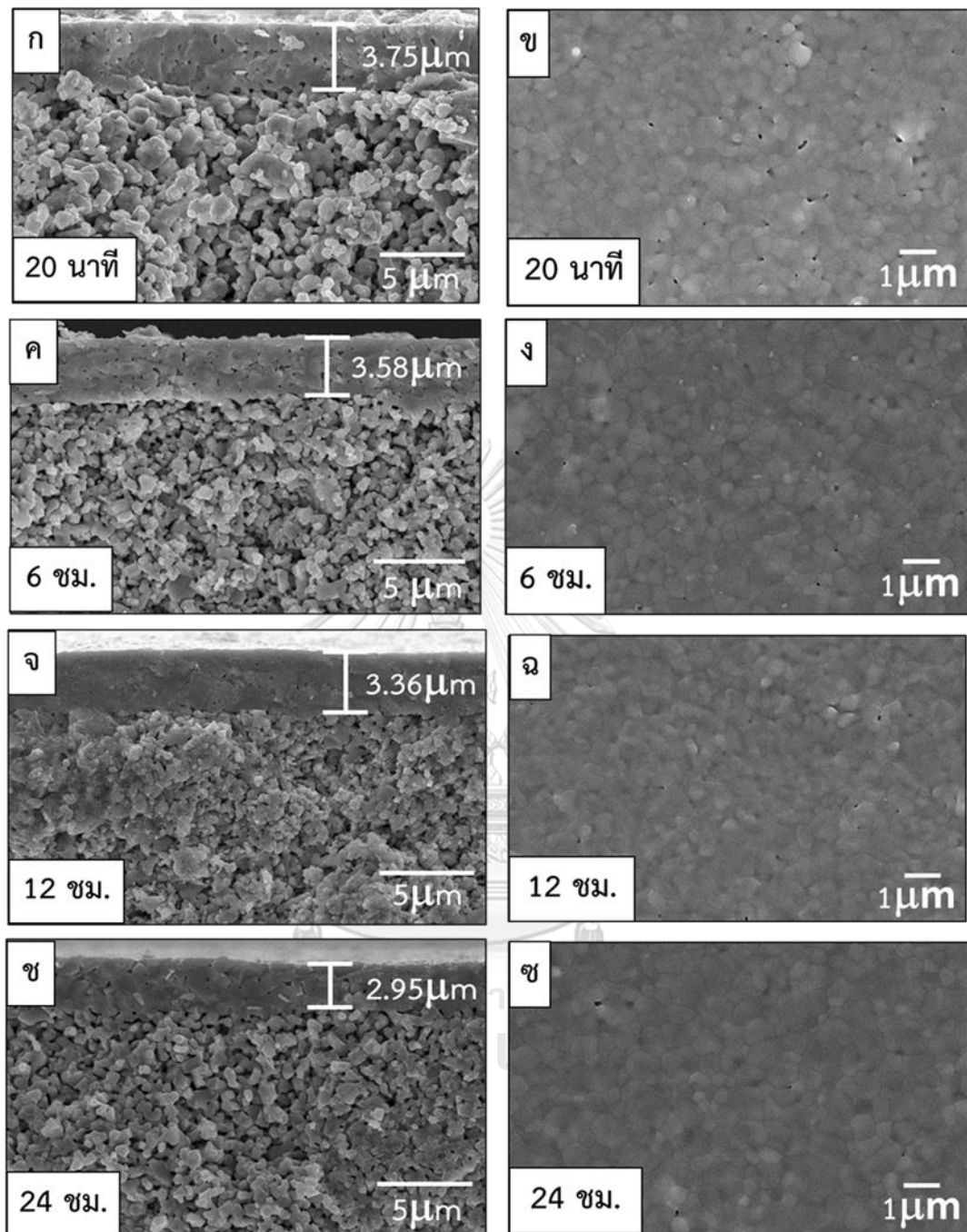
ตารางที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ50 ต่อการหดตัวและรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250 และ 1350°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

Ball milling time (h)	1250°C			1350°C	
	BET Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Shrinkage (%)	Open porosity (%)	Shrinkage (%)	Open porosity (%)
20 min	0.72	22.93 ± 0.52	29.21 ± 2.08	27.61 ± 0.32	14.62 ± 2.47
6	0.76	24.59 ± 0.20	25.50 ± 2.10	29.58 ± 0.30	8.75 ± 0.82
12	0.65	24.62 ± 0.84	23.98 ± 0.77	29.85 ± 0.40	5.44 ± 0.78
24	0.71	26.38 ± 0.31	18.72 ± 1.63	30.78 ± 0.27	1.55 ± 0.99

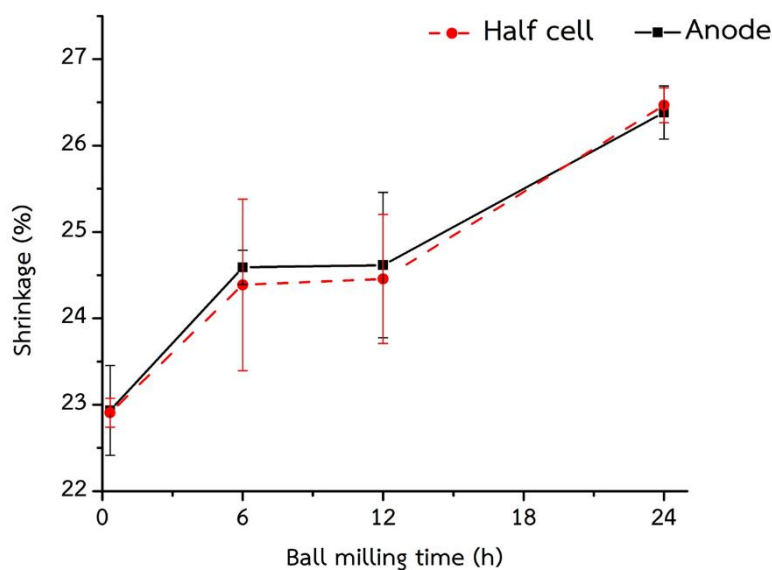
#### 4.2.2.2 การหัดตัวและโครงสร้างจุลภาคของครึ่งเซลล์

เมื่อทำการขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ บนแผ่นรองแอโนดด้วยเทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโฟรีติกบนแผ่นรองแอโนดที่ใช้ผง NiO/YSZ50 ระยะเวลาบดผสมแตกต่างกัน โดยใช้ความต่างศักย์ 30 โวลต์ และระยะเวลาในการตกสะสมของอนุภาค 2 นาที หลังจากนั้นนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C จากผลการศึกษาพบว่าระยะเวลาบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ ที่ 20 นาทีชั้นอิเล็กโทรไลต์มีความหนา 3.75 ไมโครเมตร และเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการบดผสมผงวัสดุเชิงประกอบเป็น 6 12 และ 24 ชั่วโมง ชั้นอิเล็กโทรไลต์มีความหนาลดลงเป็น 3.58 3.36 และ 2.95 ไมโครเมตรตามลำดับ และเมื่อพิจารณาที่พื้นผิวของชั้นอิเล็กโทรไลต์พบว่าที่ระยะเวลาบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ ที่ 24 ชั่วโมง พบรูเข็มขนาดเล็ก (pin hole) บนที่พื้นผิวน้อยกว่าที่ระยะเวลาบดผสมอื่น ซึ่งจากผลการทดลองที่ได้พบว่าเมื่อระยะเวลาบดผสมระหว่างผง NiO และผง YSZ เพิ่มขึ้น ความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ลดลงเนื่องจากอนุภาคของ NiO/YSZ50 ในแผ่นรองแอโนดมีขนาดเล็กลง ส่งผลให้มีปริมาณรูพรุนและ conductive path ในแผ่นรองแอโนดลดลง จึงทำให้อัตราการตกสะสม (deposition rate) ของอนุภาคลดลง จึงเป็นเหตุผลที่ทำให้ความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ลดลงเมื่อระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ50 นานมากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4.10 นอกจากนี้ ผลของการหัดตัวของแผ่นรองแอโนดหลังเผาซึ่งได้อธิบายไว้ในหัวข้อก่อนหน้า (หัวข้อที่ 4.2.2.1) จะพบว่าที่ระยะเวลาบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ50 ที่ 24 ชั่วโมงแผ่นรองแอโนดเกิดการหัดตัวมากกว่าที่ระยะเวลาบดผสมอื่น ซึ่งช่วยให้ชั้นอิเล็กโทรไลต์หัดตัวได้เพิ่มมากขึ้น จึงส่งผลให้ชั้นอิเล็กโทรไลต์มีรูพรุนที่พื้นผิวลดลงหรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือชั้นอิเล็กโทรไลต์มีความหนาแน่นเพิ่มมากขึ้น

นอกจากนี้เมื่อศึกษาผลของระยะเวลาการบดผสมผง NiO/YSZ50 ต่อการหัดตัวของครึ่งเซลล์ โดยขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ บนแผ่นรองแอโนดที่ระยะเวลาบดผสมแตกต่างกัน โดยใช้ความต่างศักย์ 30 โวลต์ และระยะเวลาในการตกสะสมของอนุภาค 2 นาที หลังจากนั้นนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงพบว่า การหัดตัวของครึ่งเซลล์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 22.91 เป็น ร้อยละ 26.47 เมื่อเพิ่มเวลาการบดผสมผง NiO/YSZ50 จาก 20 นาทีเป็น 24 ชั่วโมง และเมื่อเปรียบเทียบการหัดตัวของครึ่งเซลล์กับแผ่นรองแอโนด จะเห็นว่าครึ่งเซลล์มีการหัดตัวใกล้เคียงกับแผ่นรองแอโนด ดังแสดงในภาพที่ 4.11



ภาพที่ 4.10 โครงสร้างจุลภาคตัดขวางของเครื่องเซลล์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM โดยแผ่นรองแอโนดเตรียมจากผงที่บดผสมเป็นเวลา (ก) 20 นาที (ค) 6 ชั่วโมง (จ) 12 ชั่วโมง (ช) 24 ชั่วโมง และโครงสร้างจุลภาคบนผิวของชั้นอิเล็กโทรไลต์บนแผ่นรองแอโนดที่เตรียมจากผงที่บดผสมเป็นเวลา (ข) 20 นาที (ง) 6 ชั่วโมง (ฉ) 12 ชั่วโมง (ช) 24 ชั่วโมง หลังกระบวนการเผาผนึกพร้อมที่ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ50 ต่อการหดตัวของครึ่งเซลล์และแผ่นรองแอโนดหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

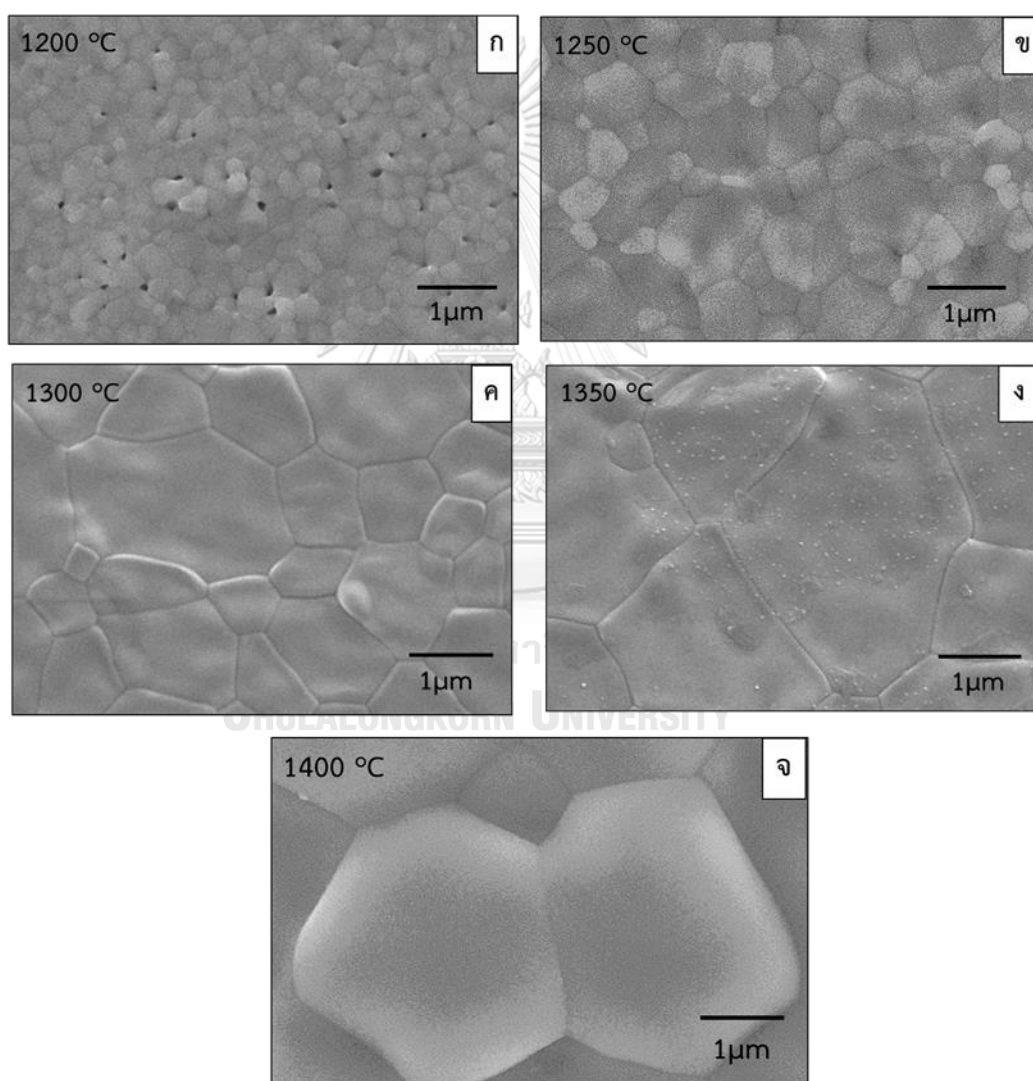
ดังนั้นจากการศึกษาผลของระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ50 ต่อการหดตัว สัดส่วนรูพรุนเปิดและโครงสร้างจุลภาคของครึ่งเซลล์พบว่า ระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ50 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำให้ได้แผ่นรองแอโนดหดตัวและชั้นอิเล็กโทรไลต์บางมากกว่าระยะเวลาการบดผสมอื่น สำหรับหัวข้อต่อไปจึงเลือกใช้อัตราส่วนผงวัสดุ NiO/YSZ ร้อยละ 34 โดยปริมาตรและระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ 24 ชั่วโมงในการศึกษาผลของอุณหภูมิเผาผนึกร่วมต่อโครงสร้างจุลภาคของชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติก ดังจะแสดงในรายละเอียดที่ 4.2.3

#### 4.2.3 ผลของอุณหภูมิเผาผนึกร่วมต่อโครงสร้างจุลภาคของครึ่งเซลล์

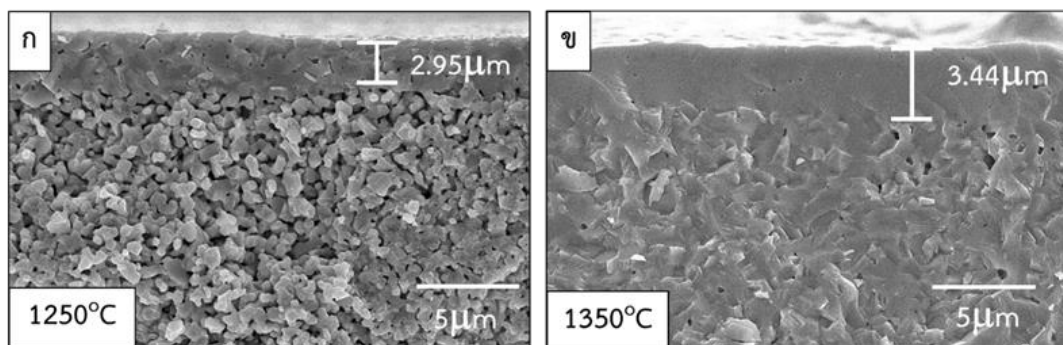
ผลของอุณหภูมิเผาผนึกร่วมต่อความหนาแน่นของชั้นอิเล็กโทรไลต์บนแผ่นรองแอโนดที่อัตราส่วนระหว่างผง NiO/YSZ กับตัวประสานผสมที่ร้อยละ 34:66 โดยปริมาตรที่ระยะเวลาการบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ50 24 ชั่วโมง ซึ่งขึ้นรูปด้วยเทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติกที่ความต่างศักย์ 30 โวลต์ เป็นเวลา 2 นาที โดยใช้อุณหภูมิเผาผนึกร่วมระหว่าง 1200 – 1400°C พบว่าที่อุณหภูมิเผาผนึกร่วม 1200°C ชั้นอิเล็กโทรไลต์มีรูพรุนขนาดเล็ก (pinhole) บนพื้นผิว แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาผนึกร่วมสูงกว่า 1250°C ไม่พบรูพรุนขนาดเล็กบนพื้นผิวของชั้นอิเล็กโทรไลต์ และชั้นอิเล็กโทรไลต์มีความหนาแน่นสูงขึ้นและเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิเผาผนึกสูงขึ้น<sup>[30]</sup> (ภาพที่ 4.12) นอกจากนี้<sup>[21]</sup>เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคตัดขวางของครึ่งเซลล์ที่อุณหภูมิเผาผนึกร่วม 1250 และ 1350°C

พบว่า เมื่ออุณหภูมิเผาผนึกสูงขึ้นนอกจากชั้นอิเล็กโทรไลต์มีความหนาแน่นสูงขึ้นแล้ว แผ่นรองแอโนดก็มีความหนาแน่นสูงขึ้นและมีขนาดรูพรุนเล็กลงเช่นเดียวกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.13

ดังนั้นจากการศึกษาผลของอุณหภูมิเผาผนึกต่อความหนาแน่นของชั้นอิเล็กโทรไลต์พบว่าอุณหภูมิเผาผนึกที่ 1250°C เป็นอุณหภูมิที่เชื่อมชั้นแอโนดและชั้นอิเล็กโทรไลต์ติดกัน ซึ่งยังคงทำให้แอโนดมีรูพรุนอยู่และชั้นอิเล็กโทรไลต์ไม่มีรูพรุนที่พื้นผิว โดยงานวิจัยนี้เลือกใช้อุณหภูมิเผาผนึกที่ 1250 และ 1350°C เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิเผาผนึกที่แตกต่างกันต่อโครงสร้างจุลภาคของครึ่งเซลล์และประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง



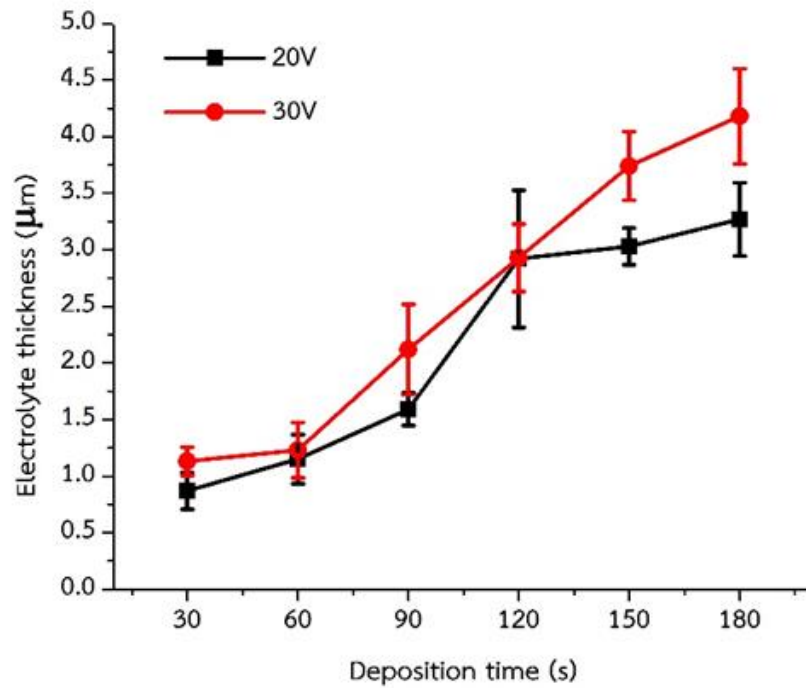
ภาพที่ 4.12 ภาพโครงสร้างจุลภาคของชั้นอิเล็กโทรไลต์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM หลังเผาผนึกอุณหภูมิ (ก) 1200°C (ข) 1250°C (ค) 1300°C (ง) 1350°C และ (จ) 1400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



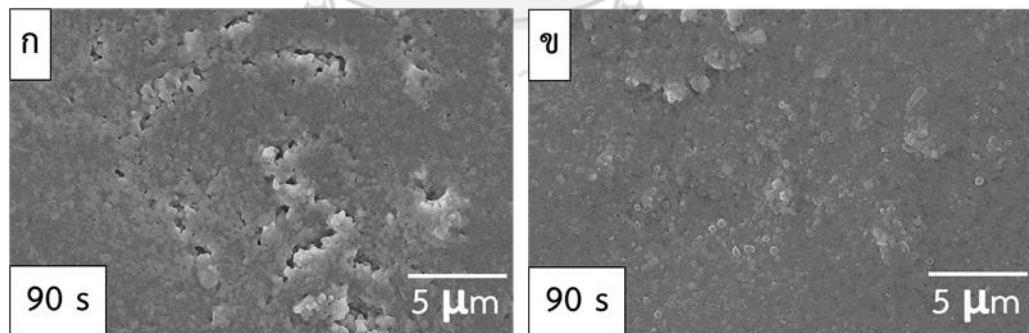
ภาพที่ 4.13 โครงสร้างจุลภาคตัดขวางของเครื่องเคลือบจากสารวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM ที่อุณหภูมิเผาผนึกต่างกันดังนี้ (ก) 1250°C และ (ข) 1350°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

#### 4.2.4 ผลของระยะเวลาและความต่างศักย์ต่อโครงสร้างจุลภาคของอิเล็กโทรไลต์

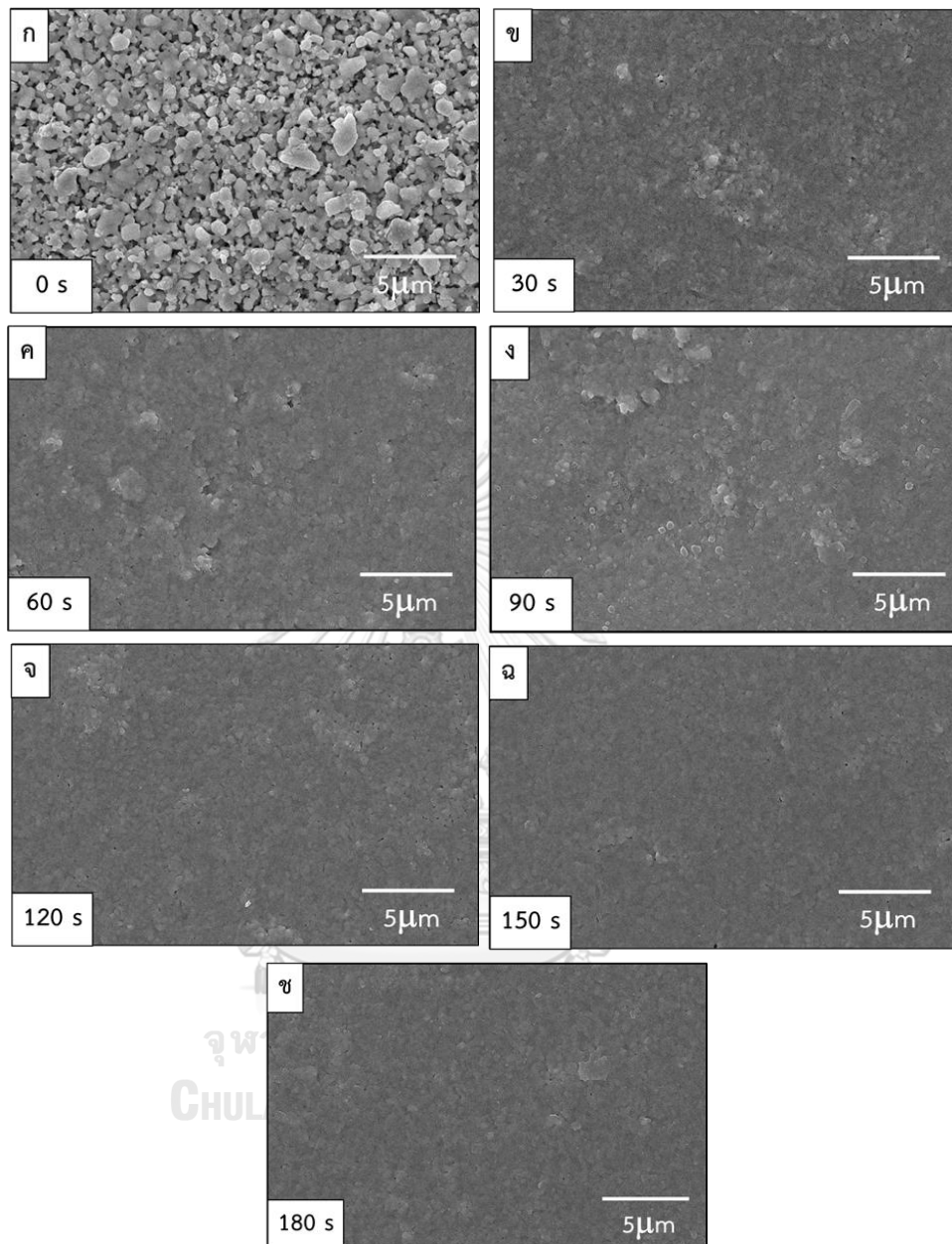
งานวิจัยหัวข้อนี้ได้ศึกษาผลของระยะเวลาการตกสะสมของอนุภาคและความต่างศักย์ต่อความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโพรติคบนแผ่นรองแอโนดที่ใช้อัตราส่วนระหว่างผง NiO/YSZ กับตัวประสานผสมที่ร้อยละ 34:66 โดยปริมาตรและระยะเวลาการบดผสมผง NiO/YSZ50 24 ชั่วโมง ที่ผ่านการเผาผนึกพร้อมที่อุณหภูมิรวม 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าเมื่อระยะเวลาการตกสะสม (deposition time) นานขึ้น ความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์จะเพิ่มขึ้น และในขณะเดียวกันเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ ความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ก็มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นกัน [21, 31, 32] (ภาพที่ 4.14) ทั้งนี้เนื่องจาก เมื่อความต่างศักย์เพิ่มขึ้น ทำให้สนามไฟฟ้าบนผิวแอโนดมีค่าเพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราการตกสะสมสูงขึ้นและความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างจุลภาคบนของชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่ความต่างศักย์ 20 และ 30 โวลต์ ระยะเวลาการตกสะสม 90 วินาที (ภาพที่ 4.15) พบว่าชั้นงานที่ใช้ความต่างศักย์ 30 โวลต์ พื้นผิวของชั้นอิเล็กโทรไลต์ไม่พบรูพรุนเปิดที่ผิว เพราะมีอัตราการตกสะสมสูงกว่า ในขณะที่ชั้นงานที่ใช้ความต่างศักย์ 20 โวลต์ยังคงไม่สามารถปิดรูพรุนของชั้นแอโนดได้ทั้งหมด ซึ่งแสดงให้เห็นว่า อัตราการสะสมที่ความต่างศักย์ 30 โวลต์สูงกว่า 20 โวลต์อย่างชัดเจน และเมื่อพิจารณาพื้นผิวของชั้นอิเล็กโทรไลต์พบว่าเมื่อระยะเวลาการตกสะสมเพิ่มขึ้น พื้นผิวของชั้นอิเล็กโทรไลต์เรียบมากขึ้น เนื่องจากช่วงแรกผิวของแอโนดไม่เรียบ แต่เมื่อตกสะสมไปเรื่อยๆ ผิวของชั้นอิเล็กโทรไลต์ค่อยเรียบขึ้น และความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่เพิ่มขึ้นจะลดสนามไฟฟ้าบนผิวแอโนดลง ส่งผลให้อัตราการตกสะสมช้าลง อนุภาคที่มาเกาะบนแผ่นรองแอโนดจึงมีการจัดเรียงตัวที่สม่ำเสมอกว่า ดังแสดงในภาพที่ 4.16



ภาพที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาการตกตะกอนต่อความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรโฟเรติกที่ความต่างศักย์ 20 – 30 โวลต์ หลังการเผาผนึกร่วมที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.15 โครงสร้างจุลภาคบนของชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่ระยะเวลาการตกตะกอน 90 วินาที ความต่างศักย์ (ก) 20 โวลต์ และ (ข) 30 โวลต์ หลังเผาผนึกร่วมที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.16 โครงสร้างจุลภาคบนของซันอิเล็กโทรไลต์ที่ความต่างศักย์ 30 โวลต์ และระยะเวลาการตกสะสม (ก) 0 วินาที (ข) 30 วินาที (ค) 60 วินาที (ง) 90 วินาที (จ) 120 วินาที (ฉ) 150 วินาที และ (ช) 180 วินาที หลังเผาผนึกร่วมที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



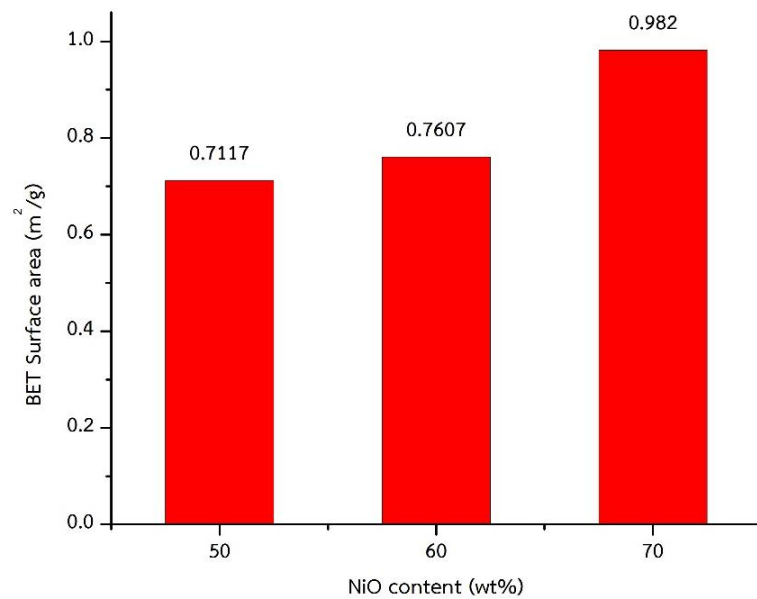
#### 4.2.5 ผลของอัตราส่วนของ NiO : YSZ

ในหัวข้อนี้จะรายงานผลของอัตราส่วนของ NiO : YSZ ต่อสมบัติทางกายภาพของแผ่นรองแอโนดและครึ่งเซลล์ โดยใช้ชิ้นงานแผ่นรองแอโนดชนิด NiO/YSZ50 NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 มาใช้ในการศึกษา โดยแบ่งหัวข้อการอธิบายผลการทดลองออกเป็น (i) การหัตตัว และสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนด และ (ii) การหัตตัวและโครงสร้างจุลภาคของครึ่งเซลล์ ดังหัวข้อต่อไปนี้

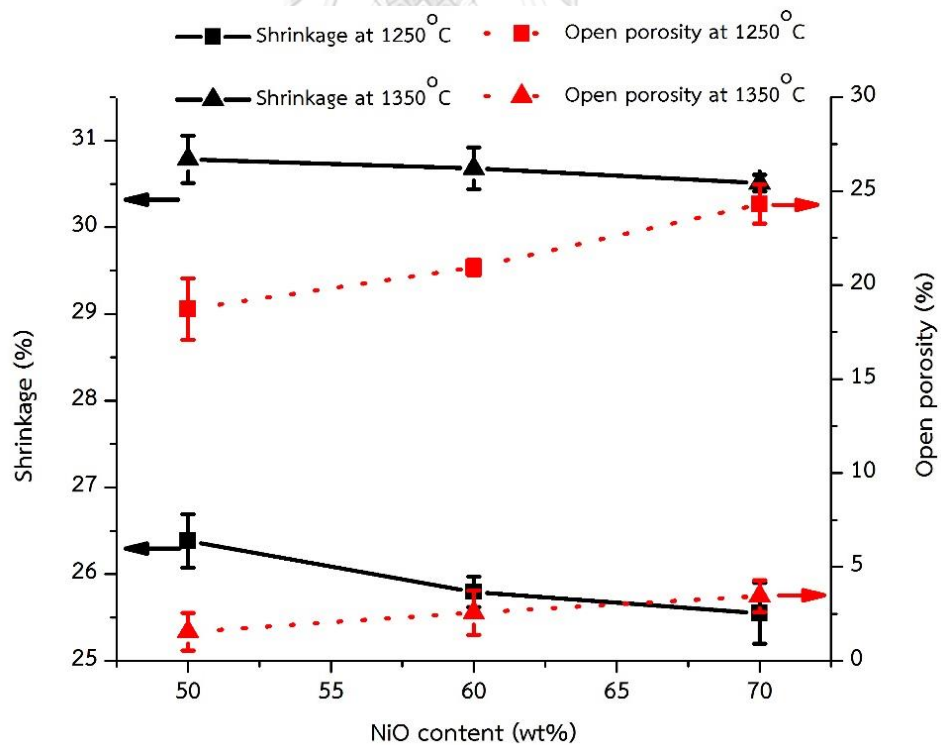
##### 4.2.5.1 การหัตตัวและสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนด

ในหัวข้อนี้ ผู้วิจัยนี้ได้ศึกษาผลของอัตราส่วน NiO : YSZ ที่แตกต่างกันต่อการหัตตัวและสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนด โดยใช้อัตราส่วนระหว่างผง NiO/YSZ กับตัวประสานผสมที่ร้อยละ 34:66 โดยปริมาตร และบดผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผลการทดลองที่ได้พบว่าเมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C แผ่นรองแอโนดที่ชนิด NiO/YSZ50 NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 จะเกิดการหัตตัวร้อยละ 26.38 25.80 และ 25.55 และมีสัดส่วนรูพรุนเปิดร้อยละ 18.72 20.94 และ 24.30 ตามลำดับ ผลที่ได้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET ซึ่งพบว่าเมื่ออัตราส่วน NiO เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 50 เป็น 70 โดยน้ำหนัก พื้นที่ผิวของแผ่นรองแอโนดเพิ่มขึ้นจาก 0.71 เป็น 0.98 m<sup>2</sup>/g ดังนั้นเมื่ออัตราส่วนของผง NiO ในแผ่นรองแอโนดเพิ่มขึ้น สัดส่วนรูพรุนเปิดและพื้นที่ผิวของแผ่นรองแอโนดก็เพิ่มมากขึ้นเช่นกัน (ภาพที่ 4.17)

ในขณะที่อุณหภูมิเผาผนึก 1350°C เมื่อเพิ่มอัตราส่วนผงนิกเกิลออกไซด์แผ่นรองแอโนดมีการหัตตัวร้อยละ 30.78, 30.68 และ 30.51 ตามลำดับ และมีสัดส่วนรูพรุนเปิดอยู่ที่ร้อยละ 1.55 2.57 และ 3.45 ตามลำดับ ซึ่งพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ NiO แผ่นรองแอโนดจะเกิดการหัตตัวลดลง และมีสัดส่วนรูพรุนเปิดเพิ่มมากขึ้นเช่นเดียวกับที่อุณหภูมิเผาผนึก 1250°C ดังแสดงในภาพที่ 4.18 และในตารางที่ 4.5 ทั้งนี้การเพิ่มขึ้นของสัดส่วนรูพรุนเปิดคาดว่าเกิดจาก NiO ขัดขวางการหัตตัวจากการเผาผนึกของ YSZ ในแผ่นรองแอโนด<sup>[33]</sup> จึงลดการหัตตัวของชิ้นงานหลังเผาผนึกและเพิ่มสัดส่วนรูพรุนเปิดในชิ้นงาน



ภาพที่ 4.17 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET ของแผ่นรองแอโนดที่มีอัตราส่วนของ NiO:YSZ ในช่วงร้อยละ 50 – 70 โดยน้ำหนัก และหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของ NiO : YSZ ต่อการหดตัวและรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250 และ 1350°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.5 ตารางรวบรวมผลของการหดตัวและสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250 และ 1350°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

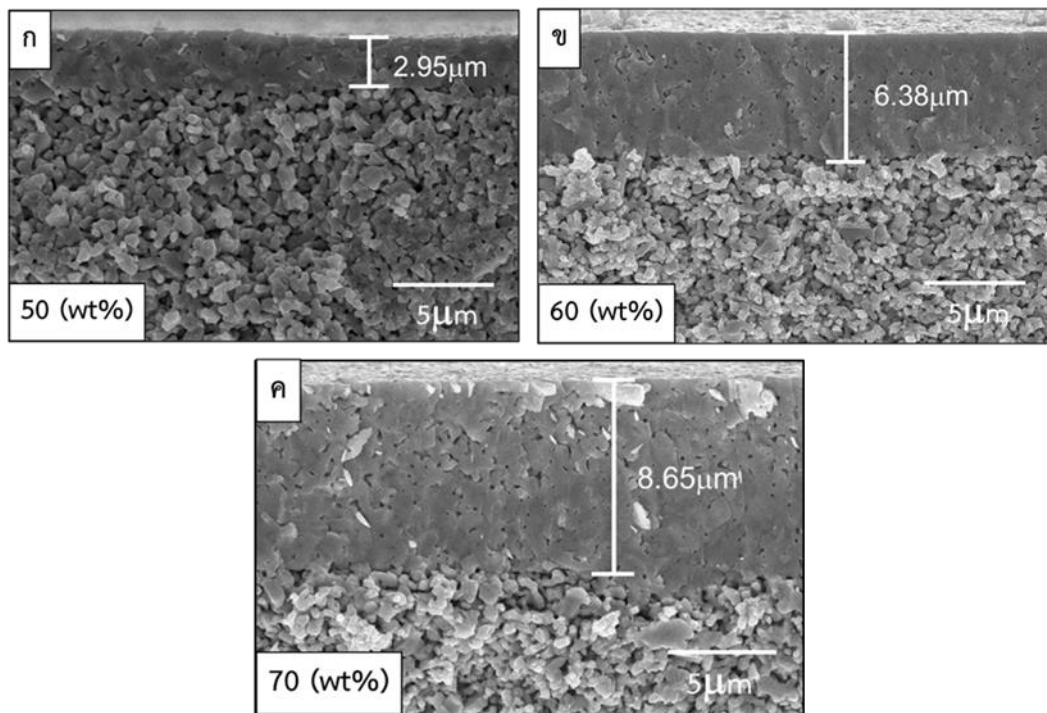
Sample	1250°C		1350°C	
	Shrinkage (%)	Open porosity (%)	Shrinkage (%)	Open porosity (%)
NiO/YSZ50	26.38 ± 0.31	18.72 ± 1.63	30.78 ± 0.27	1.55 ± 0.99
NiO/YSZ60	25.80 ± 0.18	20.94 ± 0.43	30.68 ± 0.24	2.57 ± 1.19
NiO/YSZ70	25.55 ± 0.35	24.30 ± 1.04	30.51 ± 0.10	3.45 ± 0.84

#### 4.2.5.2 การหดตัวและโครงสร้างจุลภาคของครึ่งเซลล์

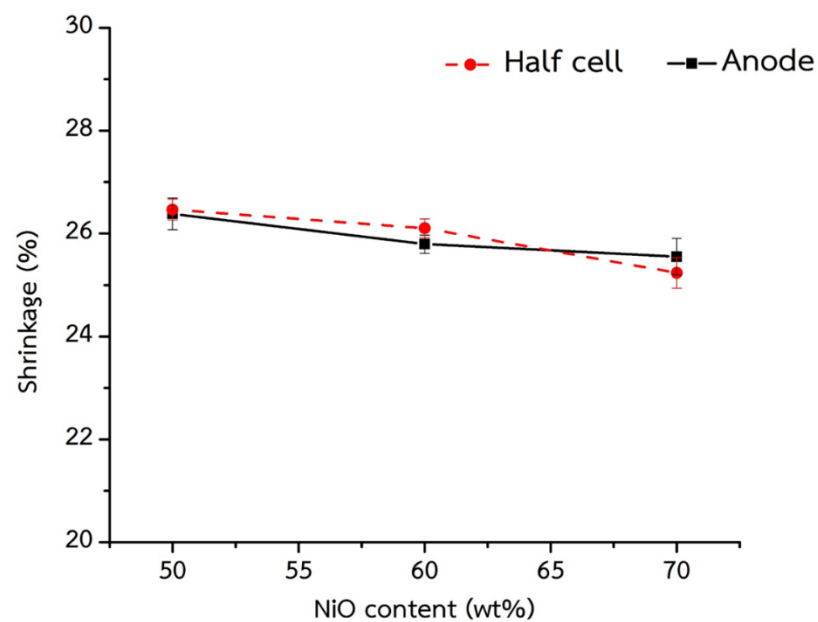
ในการศึกษาความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์บนแผ่นรองแอโนดชนิด NiO/YSZ50 NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 ชั้นอิเล็กโทรไลต์มีความหนา 2.95, 6.38 และ 8.65 ไมโครเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.19 ซึ่งจากผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าอัตราการตกสะสมอนุภาคสูงขึ้นเมื่ออัตราส่วนของ NiO ในแผ่นรองแอโนดสูงขึ้น ทั้งนี้คาดว่าเกิดจากการเพิ่มขึ้นของรูพรุนเปิดในแผ่นรองแอโนด NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 ก่อให้เกิดวิถีนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราการตกสะสมของอนุภาคลงบนเพิ่มขึ้น

เมื่อศึกษาการหดตัวของครึ่งเซลล์บนแผ่นรองแอโนดชนิด NiO/YSZ50 NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 โดยขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์ชนิด YSZ บนแผ่นรองแอโนดด้วยเทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโพรติก โดยใช้ความต่างศักย์ 30 โวลต์ และระยะเวลาในการตกสะสมของอนุภาค 2 นาที หลังจากนั้นนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงพบว่า เมื่ออัตราส่วนของ NiO ในแผ่นรองแอโนดสูงขึ้น การหดตัวของครึ่งเซลล์ลดลงเป็น 26.47 26.107 และ 25.24 ตามลำดับ และเมื่อเปรียบเทียบการหดตัวของครึ่งเซลล์กับแผ่นรองแอโนด (หัวข้อ 4.2.5.1) จะเห็นว่าครึ่งเซลล์มีการหดตัวใกล้เคียงกับแผ่นรองแอโนด ดังแสดงในภาพที่ 4.20 จากข้อมูลข้างต้นจึงมีความเป็นไปได้ว่าสัดส่วนการหดตัวของชิ้นงานครึ่งเซลล์จะขึ้นอยู่กับการหดตัวของแผ่นรองแอโนดเป็นหลัก

หลังจากการศึกษาปัจจัยในการเตรียมแผ่นรองแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ที่มีผลต่อสมบัติกายภาพของชิ้นงานครึ่งเซลล์แล้ว ในขั้นถัดไปผู้วิจัยจะทำการเผาไรต์กั้นชิ้นงานครึ่งเซลล์เพื่อแปลง NiO เป็น Ni ซึ่งใช้เป็นคะตะลิสต์และตัวนำไฟฟ้าในแผ่นรองแอโนด และเป็นการเตรียมชิ้นงานเพื่อให้สามารถใช้งานเป็นเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งได้จริง ในหัวข้อต่อไปจึงเป็นการศึกษาผลของโครงสร้างจุลภาคของครึ่งเซลล์หลังกระบวนการรีดักชัน ตามด้วยการทดสอบและเปรียบเทียบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่เตรียมได้



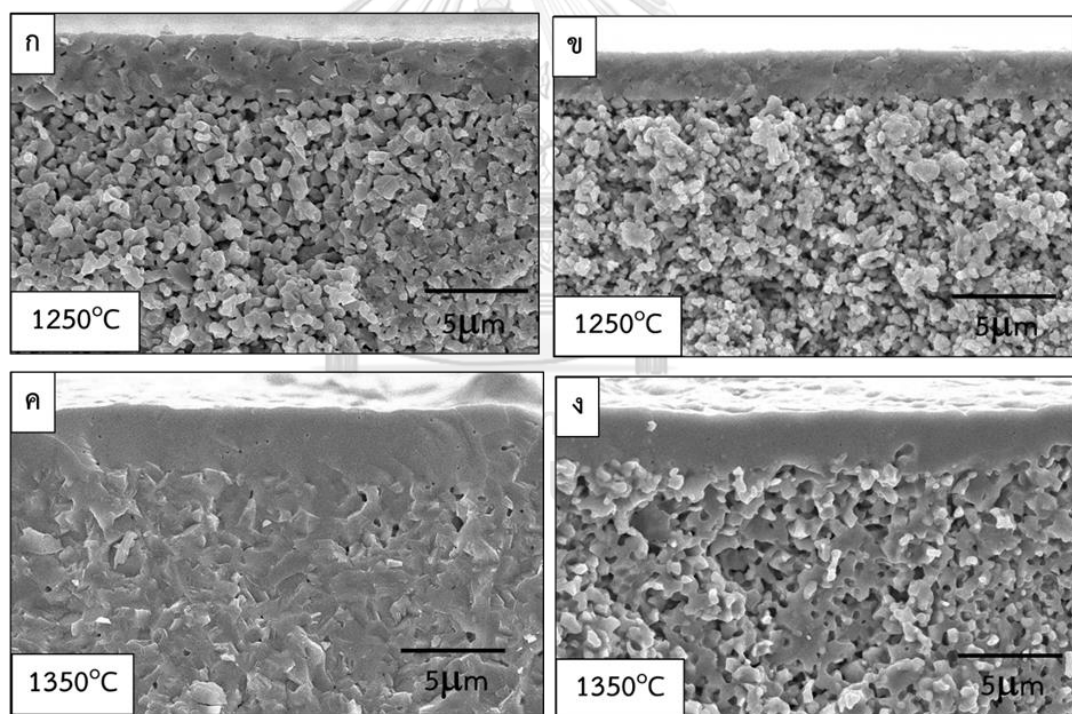
ภาพที่ 4.19 ภาพจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM แสดงภาพตัดขวางของครึ่งเซลล์ที่มีปริมาณผงนิเกิลออกไซด์แตกต่างกัน ดังนี้ (ก) ร้อยละ 50 (ข) ร้อยละ 60 และ (ค) ร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก หลังอุณหภูมิเผาผนึกร่วม 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



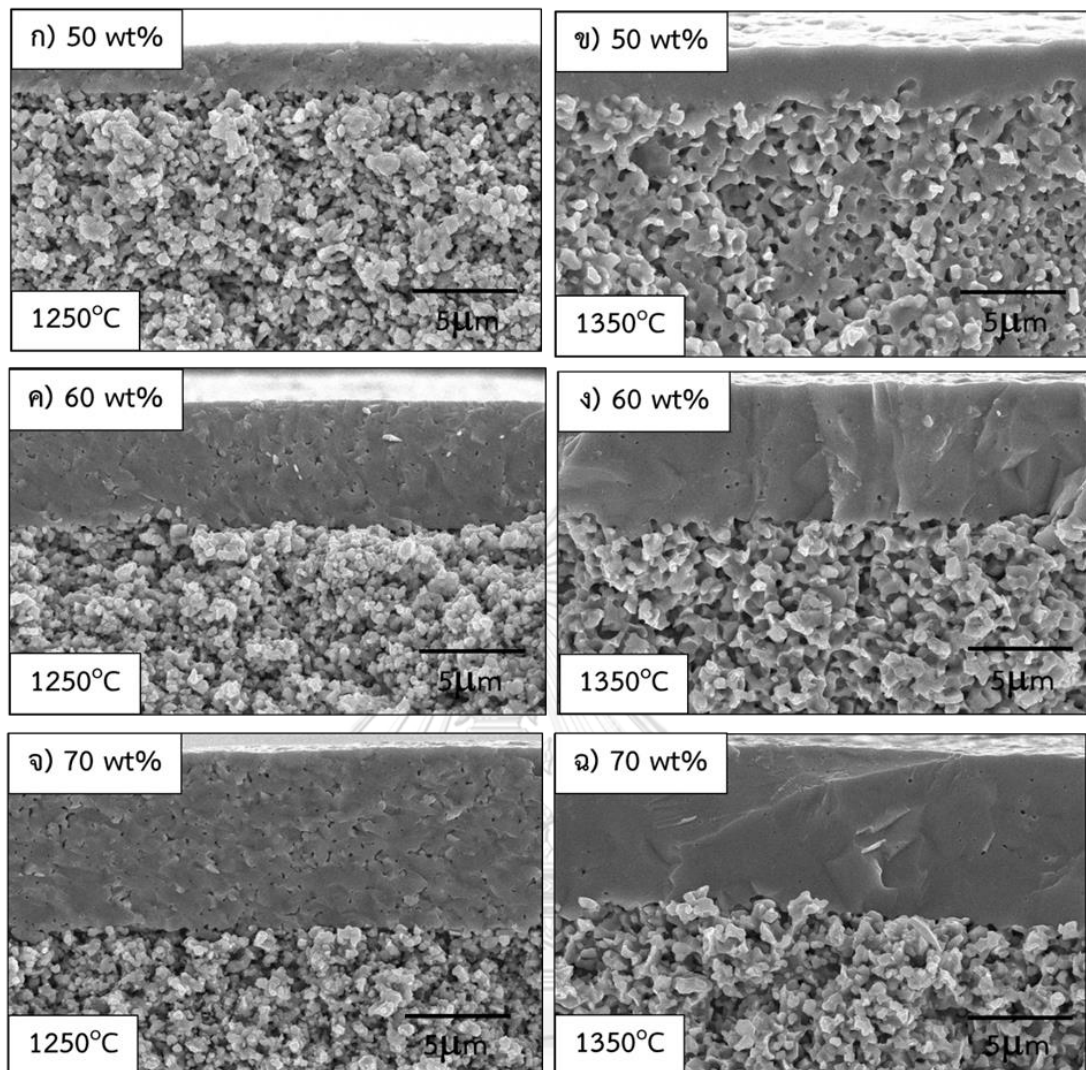
ภาพที่ 4.20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของ NiO : YSZ ต่อการหดตัวของครึ่งเซลล์และแผ่นรองแอโนดหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

#### 4.3 โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบเคมีของเครื่องเซลล์หลังกระบวนการเผาไรต์กั้น

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของโครงสร้างจุลภาคหลังกระบวนการเผาไรต์กั้นของเครื่องเซลล์เชื้อเพลิงโดยเผาในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงพบว่า เครื่องเซลล์ที่ผ่านการเผาผนึกที่ 1250 และ 1350°C มีรูพรุนเพิ่มมากขึ้นหลังจากถูกเผาในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน เนื่องจากนิกเกิลออกไซด์ถูกรีดิวซ์ไปเป็นนิกเกิล ทำให้เกิดรูพรุนในแผ่นรองแอโนดเพิ่มมากขึ้น (ภาพที่ 4.21 -ภาพที่ 4.22) ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค BET ซึ่งพบว่า ที่ทุกอัตราส่วนของ NiO พื้นที่ผิวของแผ่นรองแอโนดมีค่าเพิ่มขึ้นหลังการเผาไรต์กั้น และเมื่ออัตราส่วนของ NiO ในแผ่นรองแอโนดสูงขึ้น พื้นที่ผิวหลังการเผาไรต์กั้นมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น โดยเครื่องเซลล์ที่ใช้แผ่นรองแอโนดที่ NiO/YSZ50 มีพื้นที่ผิวของรูพรุน 1.18 m<sup>2</sup>/g และเมื่อสัดส่วนของ NiO เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 60 และ 70 แผ่นรองแอโนดมีพื้นที่ผิวของรูพรุนเพิ่มขึ้นเป็น 1.49 และ 1.50 m<sup>2</sup>/g ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.6



ภาพที่ 4.21 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM แสดงภาพตัดขวางของเครื่องเซลล์ที่ใช้แผ่นรองแอโนด NiO/YSZ50 ที่อุณหภูมิเผาผนึกที่ 1250°C (ก) ก่อนไรต์กั้น (ข) หลังไรต์กั้น และที่อุณหภูมิเผาผนึกที่ 1350°C (ค) ก่อนไรต์กั้น (ง) หลังไรต์กั้น



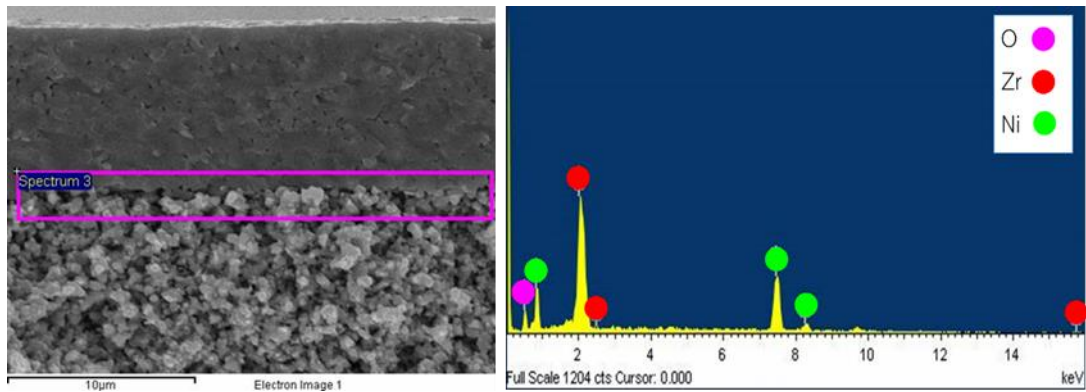
ภาพที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM แสดงภาพตัดขวางของครีเซลล์หลังรีดักชันของแผ่นรองแอโนด (ก) NiO/YSZ50 (ค) NiO/YSZ60 และ (จ) NiO/YSZ70 ที่อุณหภูมิเผาผนึกร่วม 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และภาพตัดขวางของครีเซลล์หลังรีดักชันของแผ่นรองแอโนด (ข) NiO/YSZ50 (ง) NiO/YSZ60 และ (ฉ) NiO/YSZ70 ที่อุณหภูมิเผาผนึกร่วม 1350°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังรีดักชันที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 3.0, 4.5 และ 5.5 ชั่วโมงตามลำดับ

ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของครึ่งเซลล์ที่เผาที่ 1250°C และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 3.0, 4.5 และ 5.5 ชั่วโมงตามลำดับด้วยเทคนิค BET

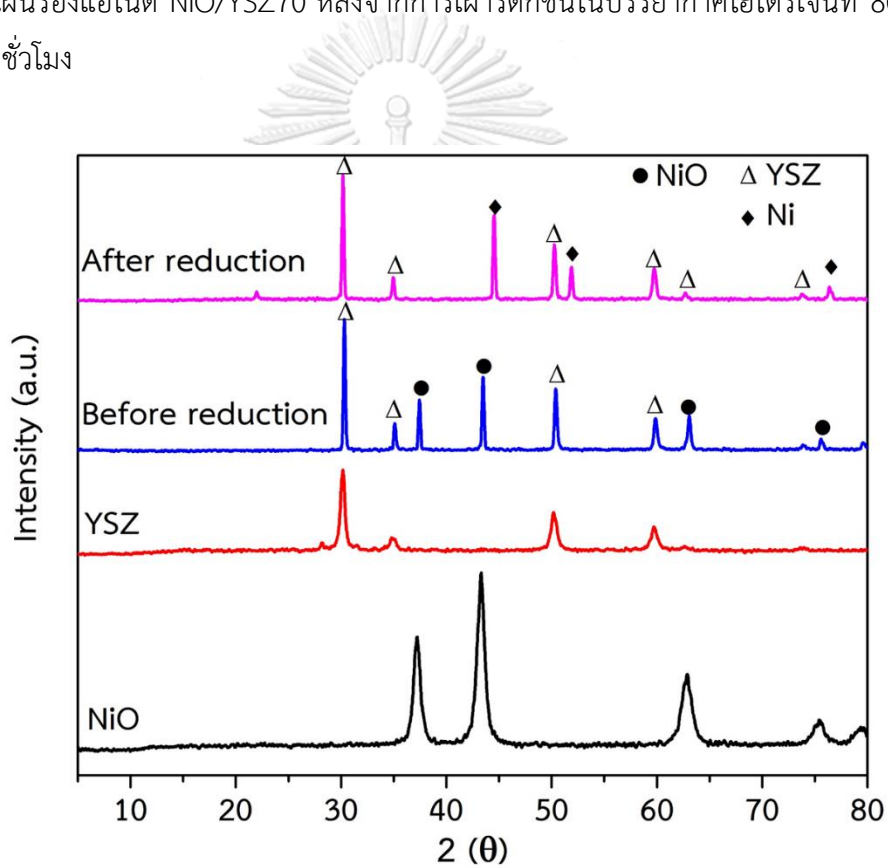
NiO content (wt%)	BET Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	
	Before reduction	After reduction
50	0.71	1.18
60	0.76	1.49
70	0.98	1.50

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบเคมีของครึ่งเซลล์บริเวณรอยต่อ ระหว่างชั้นอิเล็กโทรไลต์กับ แผ่นรองแอโนด NiO/YSZ70 หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 5.5 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค EDS ดังแสดงในภาพที่ 4.23 พบว่า ที่บริเวณรอยต่อระหว่างชั้นอิเล็กโทรไลต์กับ แผ่นรองแอโนด ประกอบด้วยธาตุ Ni Zr และ O ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าที่บริเวณรอยต่อไม่มีธาตุอื่นเกิดขึ้น หลังการเผาที่อุณหภูมิ 800°C และทั้งสองชั้นยังคงเชื่อมติดกัน

เมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของแผ่นรองแอโนด NiO/YSZ70 พบว่าก่อน เผาที่อุณหภูมิ 800°C แผ่นรองแอโนด NiO/YSZ70 ประกอบด้วยเฟส NiO และเฟส YSZ และหลังจากการเผา ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 5.5 ชั่วโมง พบว่าชิ้นงานประกอบด้วยเฟส Ni และ YSZ เท่านั้น ไม่พบเฟสของ NiO ดังแสดงในแสดงในภาพที่ 4.24 ซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่า NiO ได้ถูกรีดิวซ์ในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนเกิดเป็น Ni ในแผ่นรองแอโนด แต่อย่างไรก็ตามผลการ วิเคราะห์จะแสดงการเปลี่ยนเฟสจาก NiO เป็น Ni เฉพาะบริเวณที่ X-ray เข้าถึงเท่านั้น ในการ วิเคราะห์นี้ยังไม่สามารถสรุปได้ว่า NiO ในแผ่นรองแอโนดทั้งชิ้นงานจะเปลี่ยนเป็น Ni ทั้งหมดได้



ภาพที่ 4.23 ผล EDS ของครึ่งเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งบริเวณรอยต่อระหว่างชั้นอิเล็กโทรไลต์และแผ่นรองแอโนด NiO/YSZ70 หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 5.5 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.24 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของแผ่นรองแอโนด NiO/YSZ70 หลังเผาที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 5.5 ชั่วโมง



#### 4.4 การทดสอบสมบัติและประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

ในงานวิจัยส่วนนี้ได้เลือกชิ้นงานครึ่งเซลล์ที่ใช้แผ่นรองแอโนด ชนิด NiO/YSZ50 NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C จากนั้นนำมาประกอบเป็นเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้แผ่นแพลตินัมเป็นขั้วแคโทด และทำการทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีและวัดค่า I-V

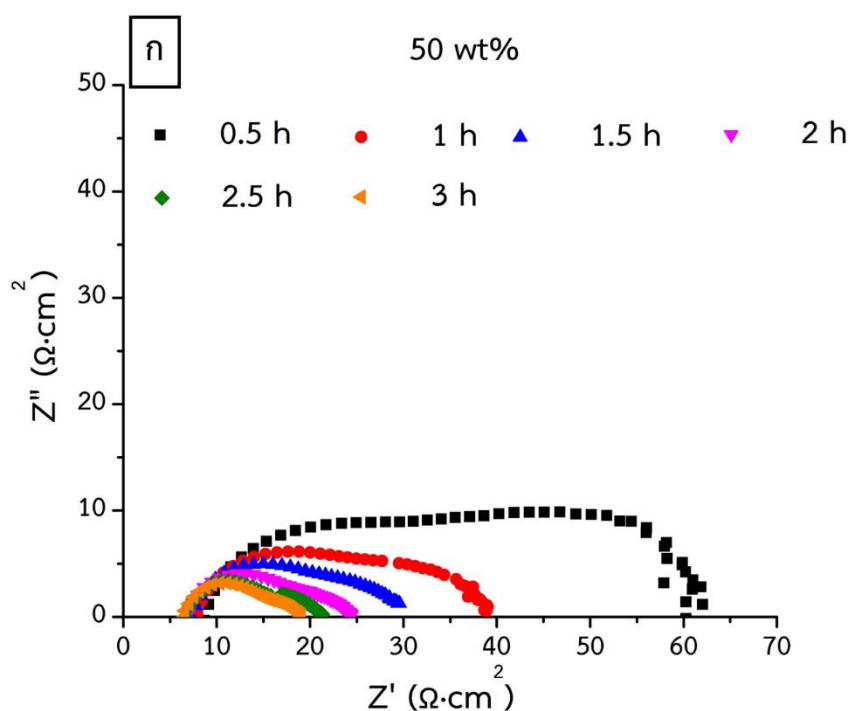
##### 4.4.1 ผลการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี (EIS)

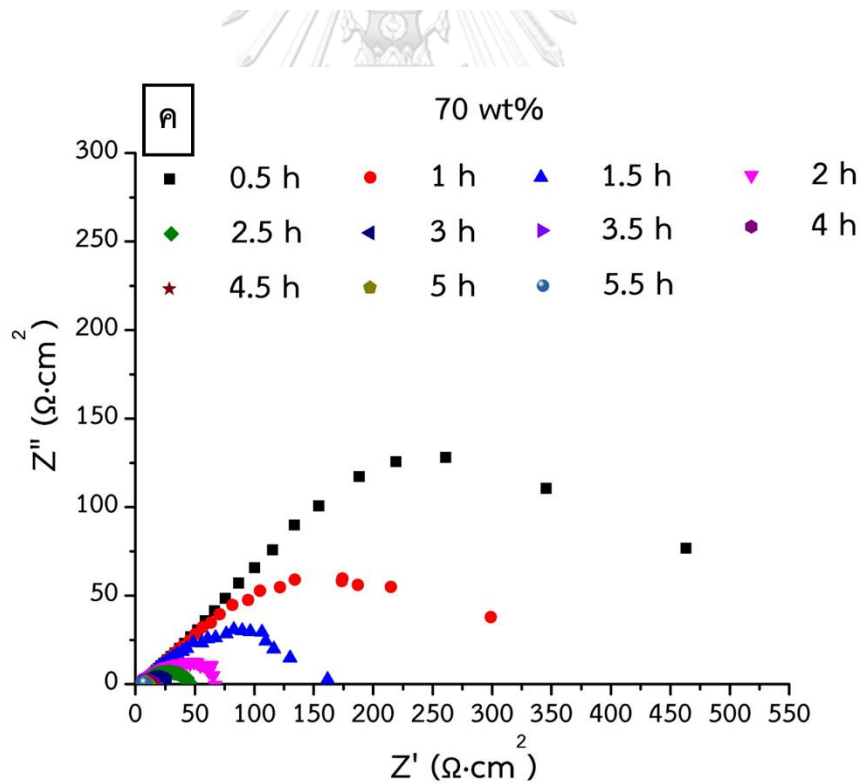
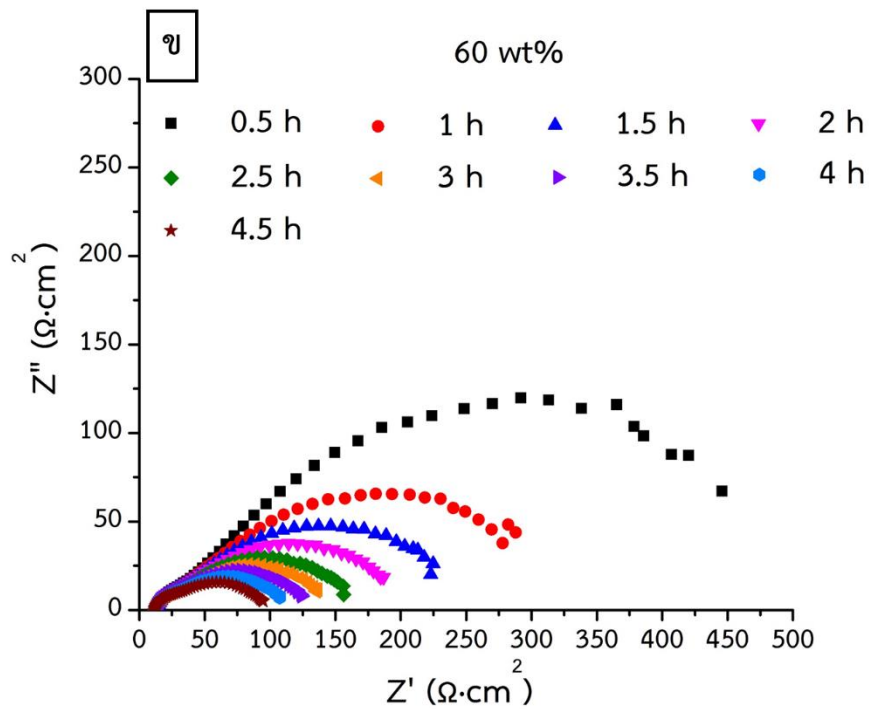
งานวิจัยนี้นอกจากจะศึกษาผลของโครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบเคมีหลังรีดักชันของครึ่งเซลล์เชื้อเพลิงแล้ว ยังศึกษาผลของเวลาการรีดักชันในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน ( $H_2$ ) ต่อผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EIS ของเซลล์เดี่ยวที่ OCV โดยผลการวิเคราะห์พบว่าเซลล์ที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NiO/YSZ50 NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 เมื่อเพิ่มเวลาการเผาที่รีดักชันในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนนานขึ้น ค่าอิมพีแดนซ์รวมมีการเปลี่ยนแปลงแสดงในกราฟ Nyquist (ภาพที่ 4.25) ซึ่งงานวิจัยนี้เลือกใช้ equivalent circuit ดังภาพที่ 4.26 ในการแปลผล ซึ่งวงจรที่ใช้ประกอบด้วย (i) ความต้านทานแบบ ohmic ( $R_o$ ) ซึ่งเป็นความต้านทานต่อการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและไอออนในเซลล์ (ii) ความต้านทานแบบ Faradaic ( $R_p$ ) ซึ่งเป็นค่าความต้านทานจากข้อจำกัดทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าในการส่งไอออนหรืออิเล็กตรอนมายังรอยต่อระหว่างอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์เพื่อตอบสนองต่อความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นในระบบ ซึ่งมีค่าเท่ากับ ผลรวมของ  $R_1+R_2$  ในภาพที่ 4.28 และ (iii) ค่าความจุไฟฟ้า (C) ที่เกิดจากการสะสมของประจุที่บริเวณรอยต่อระหว่างอิเล็กโทรดกับชั้นอิเล็กโทรไลต์ระหว่างปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า

ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ EIS ที่ได้พบว่าค่า  $R_o$  และ  $R_p$  มีแนวโน้มลดลงเมื่อระยะเวลาการเผาที่รีดักชันนานขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4.27 - ภาพที่ 4.28 (ตารางที่ 4.7) ซึ่งแสดงว่าหลังการเผาที่รีดักชันแผ่นรองแอโนดมีการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเพราะ NiO ถูกรีดิวซ์ไปเป็น Ni ส่งผลให้ค่า  $R_o$  ลดลง ในขณะที่ค่า  $R_p$  มีแนวโน้มลดลงเกิดจากการเพิ่มขึ้นของ TPB จากสัดส่วน Ni ที่เพิ่มมากขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊ส  $H_2$  ในอัตราที่สูงขึ้นและเกิดการแลกเปลี่ยนประจุที่รอยต่อระหว่างอิเล็กโทรไลต์และแอโนดเกิดมากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อเผาที่รีดักชันเป็นระยะเวลาหนึ่งจะพบว่าอัตราการเปลี่ยนแปลงค่า  $R_o$  และ  $R_p$  มีแนวโน้มลดลงและเริ่มคงที่ ทั้งนี้เกิดจากปริมาณ NiO ในแผ่นรองแอโนดลดลง เนื่องจากถูกรีดิวซ์ไปเป็น Ni ในระหว่างการเผาที่รีดักชัน ดังนั้นในการทดลองประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงจะเลือกระยะเวลาการเผาที่รีดักชันที่ 3.0, 4.5 และ 5.5 ชั่วโมงสำหรับเซลล์ที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NiO/YSZ50 NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 ตามลำดับ

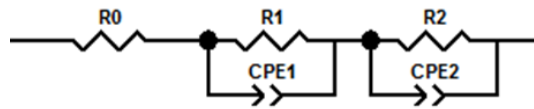
จากผลการทดลองยังแสดงให้เห็นว่าเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ที่ใช้แผ่นรองแอโนด NiO/YSZ50 มีค่า  $R_o$  สูงกว่าของแผ่นรองแอโนด NiO/YSZ70 เนื่องจากแผ่นรองแอโนด NiO/YSZ50 มีอัตราส่วนของ NiO ที่รีดิวซ์เป็น Ni ต่ำกว่า NiO/YSZ70 จึงส่งผลให้มีสภาพนำไฟฟ้าของแผ่นรองแอโนดที่ต่ำกว่าแผ่นรอง NiO/YSZ70 เมื่อพิจารณาค่า  $R_p$  ของครึ่งเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ที่ใช้แผ่นรองแอโนด NiO/YSZ50 พบว่ามีค่าสูงกว่าที่แผ่นรองแอโนด NiO/YSZ70 เช่นกัน ซึ่งเกิดจากอัตราส่วนของ Ni ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของขั้วแอโนดที่ต่ำกว่า ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์ที่ใช้แผ่นรองแอโนด NiO/YSZ50 จึงต่ำกว่าแผ่นรองแอโนด NiO/YSZ70 ดังแสดงในภาพที่ 4.28

แต่เมื่อพิจารณาเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ที่ใช้แผ่นรองแอโนด NiO/YSZ60 พบว่าทั้งค่า  $R_o$  และ  $R_p$  มีค่าสูงกว่าที่แผ่นรองแอโนด NiO/YSZ50 และ NiO/YSZ70 ซึ่งผลการทดลองที่ได้ไม่เป็นไปตามการคาดหมาย แม้ว่าทำการทดลองซ้ำในชิ้นงานใหม่ ก็ยังพบว่าได้ค่าใกล้เคียงเดียว ซึ่งผู้วิจัยคาดว่าเกิดจากโครงสร้างจุลภาคภายในของรูพรุนของชั้นแอโนด NiO/YSZ60 ที่ปิดกั้นการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไฮโดรเจนกับ NiO จึงทำให้ NiO รีดิวซ์ได้ในสัดส่วนที่ต่ำกว่าแผ่นรองแอโนด NiO/YSZ50 และ NiO/YSZ70 ทั้งนี้จากการวิเคราะห์สัดส่วนรูพรุนเปิดและพื้นที่ผิวพบว่า มีค่าที่ใกล้เคียงกับแผ่นรองแอโนด NiO/YSZ50 และ NiO/YSZ70 จึงอาจจะเป็นไปได้ว่าเกิดจากการเรียงตัวของผง YSZ และ NiO ที่แตกต่างจากอัตราส่วนอื่นจนก่อให้เกิดการปิดกั้นของ YSZ รอบ NiO ขึ้น

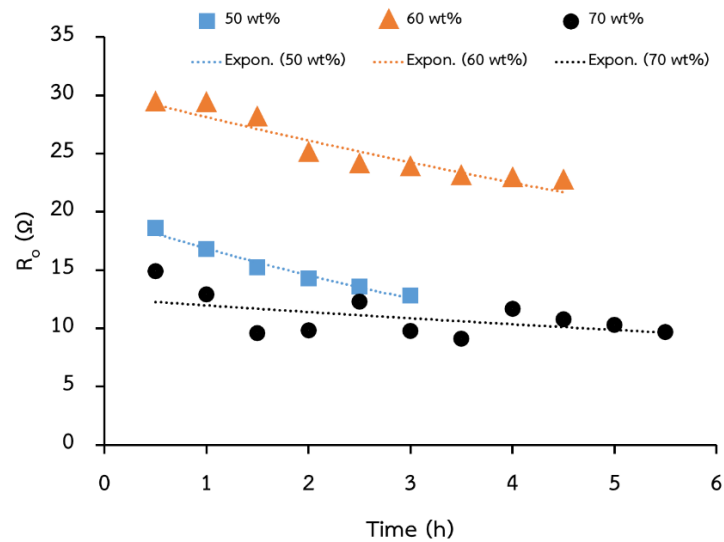




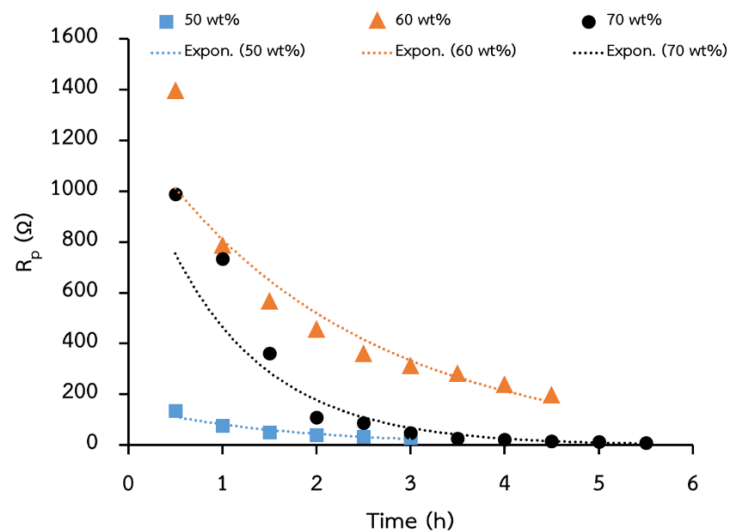
ภาพที่ 4.25 กราฟอิมพีแดนซ์ของเซลล์เดี่ยวที่ OCV ที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด (ก) NiO/YSZ50 (ข) NiO/YSZ60 และ (ค) NiO/YSZ70 หลังการเผาไร้ดักชั้นในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่ 800°C ที่ระยะเวลาต่างๆ (ครึ่งเซลล์ผ่านเผาผนึกรวมที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง)



ภาพที่ 4.26 วงจร equivalent circuit



ภาพที่ 4.27 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $R_o$  ต่อเวลาการเผาไร้ดักชั้นในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน ที่ 800°C ของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NiO/YSZ50 NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 (ครึ่งเซลล์ผ่านเผาผนึกพร้อมที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง)



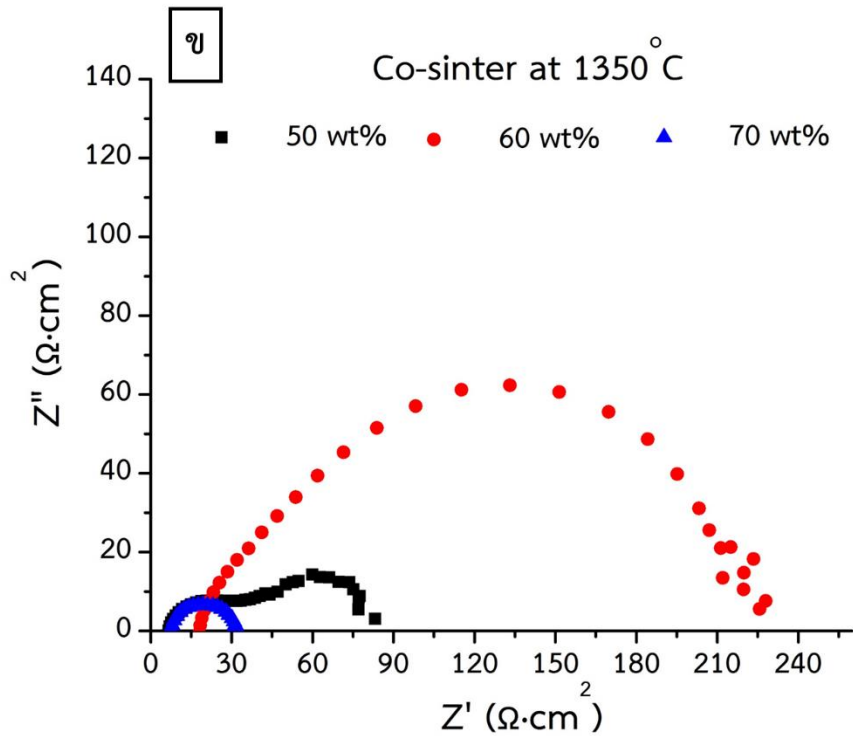
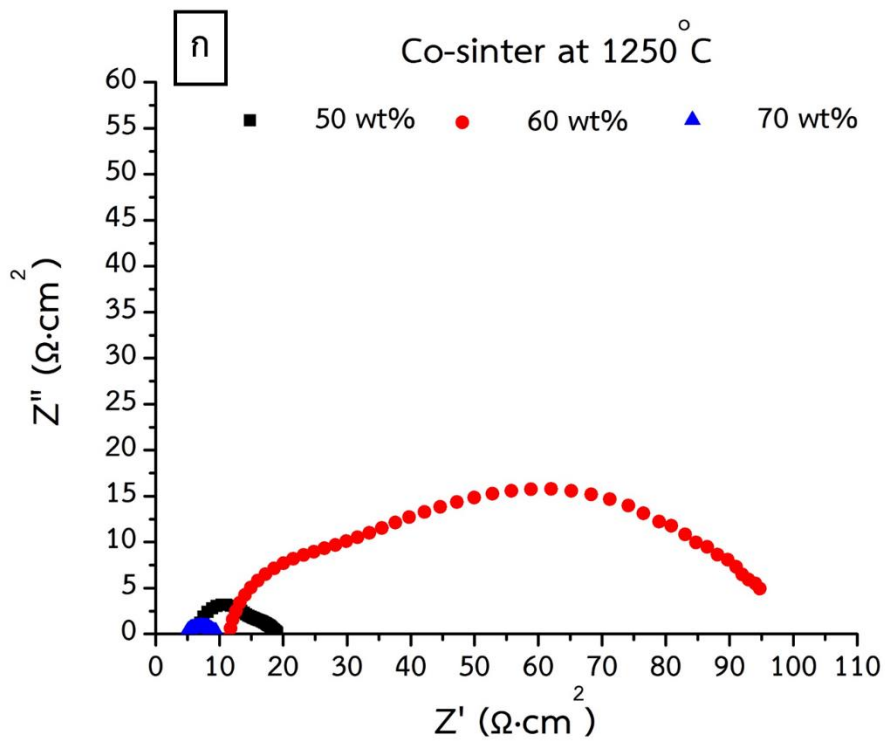
ภาพที่ 4.28 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $R_p$  ต่อระยะเวลาการเผาไร้ดักชั้นในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน ที่ 800°C ของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NiO/YSZ50 NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 (ครึ่งเซลล์ผ่านเผาผนึกพร้อมที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง)

ตารางที่ 4.7 ความสัมพันธ์ค่า  $R_o$  และ  $R_p$  หลังการเผาไร้ดักชั้นในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่  $800^{\circ}\text{C}$  ของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NiO/YSZ50 NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 เป็นเวลา 3.0 , 4.5 และ 5.5 ชั่วโมง ตามลำดับ (ครึ่งเซลล์ผ่านเผาผนึกพร้อมที่อุณหภูมิ  $1250^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง)

Time (h)	NiO content (wt%)					
	50		60		70	
	$R_o$ ( $\Omega$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )	$R_o$ ( $\Omega$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )	$R_o$ ( $\Omega$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )
0.5	18.6	136.5	29.3	1392.25	14.9	989
1	16.8	76.3	29.25	782	12.9	734
1.5	15.25	51.22	28	561.58	9.6	362
2	14.3	39.58	25	451.2	9.81	109.28
2.5	13.6	32.5	24	355.55	12.3	86.84
3	12.8	27.79	23.76	307	9.8	48.77
3.5	-	-	23	277.75	9.1	26.15
4	-	-	22.8	233.9	11.7	22.17
4.5	-	-	22.6	192.9	10.8	15.34
5	-	-	-	-	10.3	12.75
5.5	-	-	-	-	9.67	10.10

### จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เมื่อเปรียบเทียบค่า  $R_o$  และ  $R_p$  ของเซลล์เดี่ยวเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ที่ใช้แผ่นรองแอโนด NiO/YSZ50 NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 ที่ผ่านเผาผนึกพร้อมที่  $1250$  และ  $1350^{\circ}\text{C}$  (หลังผ่านการเผาไร้ดักชั้นในบรรยากาศไฮโดรเจนเป็นเวลา 3.0, 4.5 และ 5.5 ชั่วโมง ตามลำดับ) ดังในภาพที่ 4.29 และตารางที่ 4.8 พบว่า ค่า  $R_o$  และ  $R_p$  ของเซลล์ที่ใช้อุณหภูมิเผาผนึกพร้อม  $1250^{\circ}\text{C}$  มีค่าต่ำกว่าเซลล์ที่อุณหภูมิเผาผนึกพร้อม  $1350^{\circ}\text{C}$  ในทุกอัตราส่วนของ NiO ทั้งนี้ เนื่องจากที่อุณหภูมิเผาผนึกพร้อม  $1250^{\circ}\text{C}$  แผ่นรองแอโนดมีสัดส่วนรูพรุนเปิดสูงกว่า ทำให้แก๊สไฮโดรเจนสามารถไหลผ่านไปยังส่วนต่างๆ ของแอโนดได้ดีกว่า ส่งผลให้ NiO ในแผ่นรองแอโนดถูกรีดิวซ์ไปเป็น Ni ได้มากกว่า ดังนั้นเซลล์ที่เผาผนึกพร้อมที่  $1250^{\circ}\text{C}$  จึงมีค่าการนำไฟฟ้าโดยรวมและอัตราการการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยที่สูงกว่าเซลล์ที่เผาผนึกพร้อมที่  $1350^{\circ}\text{C}$



ภาพที่ 4.29 กราฟอิมพีแดนซ์ของเซลล์เดี่ยวที่ OCV ที่เครื่องเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์หลังการเผาผนึกพร้อมที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ดังนี้ (ก) 1250°C และ (ข) 1350°C

ตารางที่ 4.8 ความสัมพันธ์ค่า  $R_o$  และ  $R_p$  ของครึ่งเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์หลังการเผาผนึกร่วมที่ อุณหภูมิ 1250 และ 1350°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่ 800°C เป็นเวลา 3.0, 4.5 และ 5.5 ชั่วโมงของแผ่นรองแอโนด NiO/YSZ50 NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 ตามลำดับ

Cosintering temperature (°C)	NiO content (wt%)			
	50	60	70	
1250	$R_o$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	6.14	10.85	4.64
	$R_1$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	7.87	10.56	0.84
	$C_{R1}$ (F·cm <sup>-2</sup> )	$5.52 \times 10^{-7}$	$8.08 \times 10^{-7}$	$1.44 \times 10^{-5}$
	$R_2$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	5.47	82.03	4.01
	$C_{R2}$ (F·cm <sup>-2</sup> )	$3.15 \times 10^{-5}$	$1.50 \times 10^{-5}$	$8.25 \times 10^{-5}$
	$R_p$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	13.34	92.59	4.85
	$R_{\text{total}}$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	19.48	103.44	9.48
	1350	$R_o$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	5.68	16.68
$R_1$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )		23.06	28.41	6.87
$C_{R1}$ (F·cm <sup>-2</sup> )		$8.73 \times 10^{-7}$	$2.44 \times 10^{-7}$	$4.33 \times 10^{-7}$
$R_2$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )		61.73	176.88	18.74
$C_{R2}$ (F·cm <sup>-2</sup> )		$4.19 \times 10^{-4}$	$1.10 \times 10^{-6}$	$1.75 \times 10^{-6}$
$R_p$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )		84.79	205.29	25.82
$R_{\text{total}}$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )		90.47	221.97	32.90

\*หมายเหตุ  $R_p$  คือ  $R_1 + R_2$

เมื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ EIS กับงานวิจัยก่อนหน้าพบว่าค่า  $R_o$  และ  $R_p$  ของเซลล์เดี่ยวมีค่าสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา<sup>[24-27]</sup> ซึ่งมีค่า  $R_o$  อยู่ในช่วง 4.64 – 7.08  $\Omega/\text{cm}^2$  และค่า  $R_p$  อยู่ในช่วง 4.85 – 205.29  $\Omega/\text{cm}^2$  คาดว่ามีสาเหตุมาจาก NiO ในแผ่นรองแอโนดไม่สามารถถูกรีดิวซ์ไปเป็น Ni ได้หมด เนื่องจากแผ่นรองแอโนดมีสัดส่วนรูพรุนเปิดต่ำ (ช่วง 1.55 – 18.72%) เมื่อเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้า ทำให้แก๊สไฮโดรเจนไหลผ่านไปยังส่วนต่างๆ ของแอโนดได้น้อยลง

#### 4.4.2 ผลการทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าจากการวัดค่า I-V

เซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง เตรียมได้จากใช้แผ่นแพลตินัมเป็นขั้วแคโทด วางบนชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่ขึ้นรูปด้วยเทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโพริติกลงบนแผ่นรองแอโนดที่ NiO/YSZ50 NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 และนำไปเผาผนึกพร้อมที่อุณหภูมิ 1250 – 1350°C จากนั้นเมื่อนำเซลล์เดี่ยวข้างต้นไปทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีที่อุณหภูมิ 800°C โดยมีอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 300 มล./นาที่ และอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 100 มล./นาที่ พบว่าเซลล์ที่ขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์ลงบนแผ่นรองแอโนดที่ NiO/YSZ50 NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 มีค่าความต่างศักย์วงจรเปิดของเซลล์อยู่ที่ 0.99 - 1.03 โวลต์ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับความต่างศักย์ผันกลับที่สถานะมาตรฐาน (0.98 V) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า เซลล์เดี่ยวที่เตรียมได้พร้อมที่จะผลิตกระแสไฟฟ้าและไม่เกิดการลัดวงจรภายในเซลล์ เมื่อพิจารณาค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์พบว่า เซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนด NiO/YSZ50 NiO/YSZ60 และ NiO/YSZ70 มีค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์อยู่ที่ 12.84 2.63 และ 40.08 mW/cm<sup>2</sup> ตามลำดับ (ตารางที่ 4.9) ซึ่งเมื่อวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซลล์เดี่ยวที่ได้จะพบว่า เมื่อปริมาณนิกเกิลออกไซด์ในแผ่นรองแอโนดเพิ่มขึ้น ค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากเมื่อปริมาณนิกเกิลออกไซด์ในแผ่นรองแอโนดเพิ่มขึ้น ทำให้มีสภาพนำไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ค่ากำลังไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น

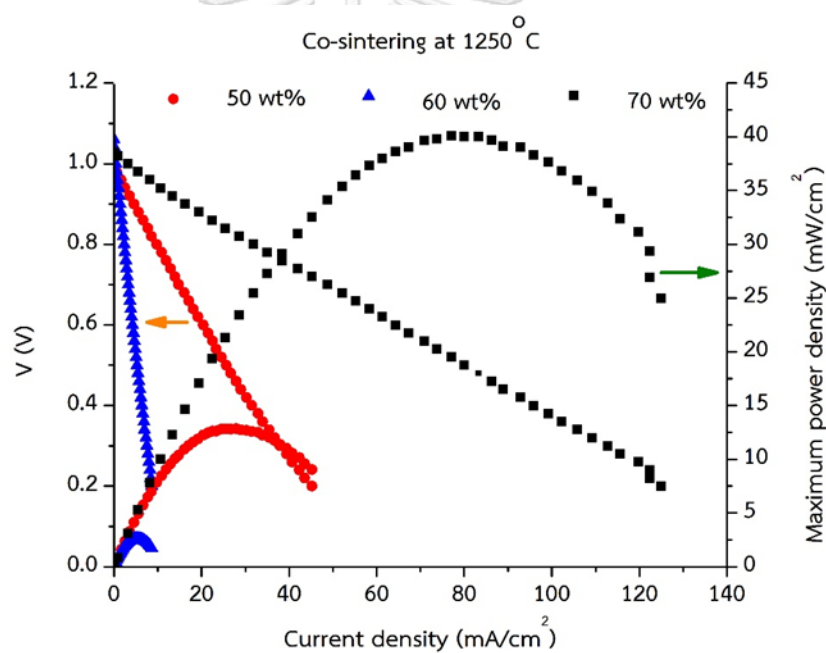
แต่อย่างไรก็ตาม ผลค่ากำลังไฟฟ้าในทุกเซลล์เดี่ยวที่ได้ยังมีค่าต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา<sup>[24-27]</sup> ซึ่งรายงานค่ากำลังไฟฟ้าอยู่ในช่วง 450 -1250 mW/cm<sup>2</sup> ซึ่งจากการวิเคราะห์รูปแบบของกราฟ IV ที่ได้คาดว่าสาเหตุสำคัญที่ทำให้กำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์มีค่าค่อนข้างต่ำเนื่องจากการเกิด ohmic loss จากการที่ NiO รีดิวซ์เป็น Ni ไม่หมดทั้งชิ้นงาน ซึ่งคาดว่าเกิดจากการที่สัดส่วนรูพรุนเปิดของชิ้นงานที่ค่อนข้างต่ำ (ช่วง 1.55 – 18.72%) เมื่อเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้า (สัดส่วนรูพรุนในช่วง 22-36%) ทำให้แก๊สไฮโดรเจนไม่สามารถเข้าถึง NiO ในบางส่วนของชิ้นงาน

เมื่อพิจารณาค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์ที่ใช้อุณหภูมิเผาผนึกร่วมแตกต่างกันดังแสดงในภาพที่ 4.30 – ภาพที่ 4.31 พบว่า ค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์ที่เผาผนึกร่วมที่ 1250°C มีค่าสูงกว่าที่ 1350°C ในทุกอัตราส่วนของ NiO ของชั้นแอโนด เนื่องจากแผ่นรองแอโนดที่ถูกเผาผนึกร่วม 1250°C มีปริมาณรูพรุนในแผ่นรองแอโนดมากกว่าแผ่นรองแอโนดที่ถูกเผาผนึกร่วม 1350°C ดังแสดงในภาพที่ 4.18 ทำให้ NiO ถูกรีดิวซ์ไปเป็น Ni ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากกว่าและมีปริมาณ TPB มากกว่า ส่งผลให้ค่ากำลังไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามค่ากำลังไฟฟ้าที่ได้ยังมีค่าต่ำอาจมาเนื่องจาก NiO ในแผ่นรองแอโนดบางส่วนไม่ถูกรีดิวซ์ไปเป็น Ni ซึ่งอาจเกิดจาก NiO ถูกปิดกั้นด้วย YSZ ทำให้แผ่นรองแอโนดมีตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงส่งผลให้อิเล็กตรอนและออกซิเจนไอออนเคลื่อนที่ช้าลง เป็นผลให้ค่ากำลังไฟฟ้าต่ำกว่า

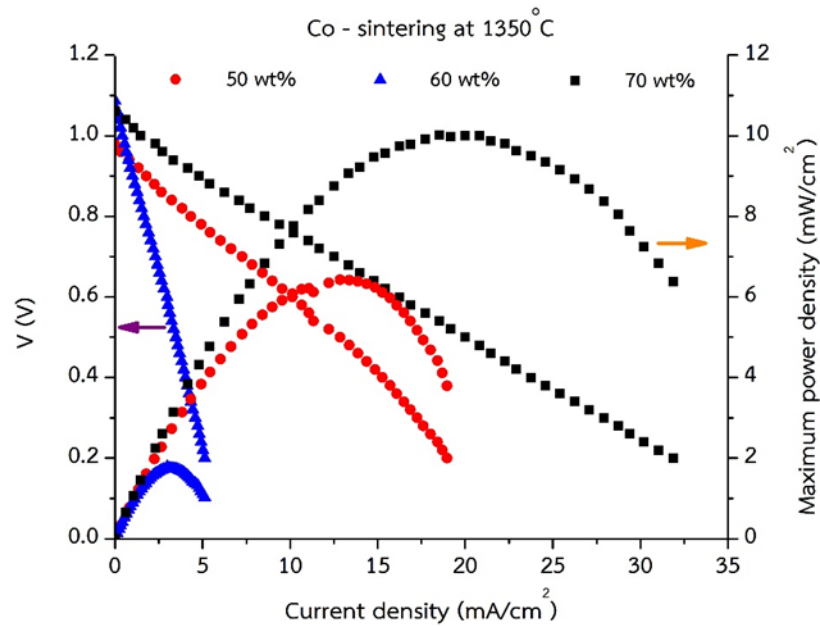


ตารางที่ 4.9 ค่าความต่างศักย์วงจรเปิดและกำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์ที่อุณหภูมิ 800°C บนแผ่นรองแอโนดที่ปริมาณนิกเกิลออกไซด์แตกต่างกัน หลังผ่านการเผาผนึกร่วมที่อุณหภูมิ 1250 และ 1350°C

NiO content (wt %)	1250°C		1350°C	
	OCV (V)	Maximum Power density (mW/cm <sup>2</sup> )	OCV (V)	Maximum Power density (mW/cm <sup>2</sup> )
50	0.99	12.84	0.98	6.43
60	1.06	2.63	1.09	1.79
70	1.03	40.08	1.06	10.01



ภาพที่ 4.30 กราฟ current – voltage ของเซลล์เดี่ยวที่ใช้ที่อุณหภูมิเผาผนึกร่วม 1250°C ที่อุณหภูมิการทำงาน 800°C



ภาพที่ 4.31 กราฟ current – voltage ของเซลล์เดี่ยวที่ใช้ที่อุณหภูมิเผาผนึกร่วม 1350°C ที่อุณหภูมิการทำงาน 800°C

จากผลการวิเคราะห์ประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้คาดว่าสาเหตุหลักที่ก่้างไฟฟ้าของเซลล์ต่ำกว่างานวิจัยอื่นๆ เกิดจากแผ่นรองแอโนดที่ยังมีรูพรุนต่อเนื่องต่ำกว่างานวิจัยอื่นๆที่ผ่านมา ดังนั้นขั้นตอนการเตรียมแผ่นรองแอโนดด้วยเทคนิคการฉีดขึ้นรูปวัสดุผง โดยใช้ตัวประสานผสมชนิดพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) และพอลิไวนิลบิวทีรอล (PVB) มีข้อดีในการลดขั้นตอนการกำจัดตัวประสานและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและสามารถออกแบบแผ่นรองให้มีรูปแบบการไหลของแก๊สที่หลากหลาย แต่ภาวะการเตรียมแผ่นรองแอโนดด้วยเทคนิค PIM ในงานวิจัยนี้ยังไม่เหมาะสมเพียงพอต่อการนำไปใช้งานจริง ซึ่งผู้วิจัยคาดว่า การเตรียมแผ่นรองแอโนดด้วยเทคนิคนี้จะต้องปรับปรุงขนาดและปริมาณรูพรุนภายในแผ่นรองแอโนดให้มีความเหมาะสมต่อไป

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการขึ้นรูปเครื่องเซลล์นิกเกิลออกไซด์-อิตเทรียสเดบิลิซ์เซอร์โคเนียด้วยเทคนิคการฉีดยาขึ้นรูปวัสดุผงและการตกตะกอนอิเล็กโทรโพธิติกเพื่อประยุกต์ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ โดยเริ่มต้นจากการศึกษาผลของตัวแปรและปรับตัวแปรให้เหมาะสมต่อการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดชนิด NiO/YSZ ด้วยเทคนิคการฉีดยาขึ้นรูปวัสดุผง และการขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์ชนิดอิตเทรียสเดบิลิซ์เซอร์โคเนียด้วยเทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรโพธิติกบนแผ่นรองแอโนดที่เตรียมได้ โดยจากการศึกษาพบว่าตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปส่งผลต่อสมบัติของแผ่นรองแอโนดและเครื่องเซลล์ โดยสรุปดังต่อไปนี้

1. อัตราส่วนระหว่างผง NiO/YSZ กับตัวประสาน ส่งผลต่อความสามารถในการขึ้นรูป การหดตัว และสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดซึ่งพบว่า เมื่ออัตราส่วนผง NiO/YSZ สูงขึ้นส่งผลให้ความสามารถในการขึ้นรูปลดลง การหดตัวลดลง และสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดลดลง

2. ระยะเวลาการบดผสม ส่งผลต่อการหดตัว และสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดซึ่งพบว่า เมื่อระยะเวลาการบดผสมเพิ่มขึ้น ส่งผลให้การหดตัวเพิ่มขึ้น และสัดส่วนรูพรุนเปิดของแผ่นรองแอโนดลดลง

3. อัตราส่วนของ NiO:YSZ ส่งผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์และสมบัติทางกายภาพของแผ่นรองแอโนด เช่น การหดตัว สัดส่วนรูพรุนเปิด เป็นต้น โดยพบว่า เมื่ออัตราส่วนของ NiO:YSZ เพิ่มขึ้น ส่งผลแผ่นรองแอโนดหดตัวลดลง สัดส่วนรูพรุนเปิดเพิ่มขึ้น และประสิทธิภาพของเซลล์เพิ่มขึ้น

4. ความต่างศักย์และเวลาการตกตะกอน โครงสร้างจุลภาคของแผ่นรองแอโนด และอุณหภูมิการเผาผนึกส่งผลต่อความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์และประสิทธิภาพของเซลล์ โดยพบว่า ความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น เมื่อความต่างศักย์และเวลาการตกตะกอนเพิ่มขึ้น

ซึ่งภาวะที่เหมาะสมสำหรับการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดและการเตรียมเครื่องเซลล์และประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าที่ได้สามารถสรุปได้ดังนี้

1. แผ่นรองแอโนดสามารถขึ้นรูปด้วยเทคนิคการฉีดยาขึ้นรูปวัสดุผงโดยใช้ feedstock สูตร F-34 ใช้ระยะเวลาบดผสมผงวัสดุ NiO/YSZ 24 ชั่วโมง และอุณหภูมิฉีดยาขึ้นรูป 190°C

2. ชั้นอิเล็กโทรไลต์ชนิดอิตเทรียสเดบิลิซ์เซอร์โคเนียสามารถขึ้นรูปบนแผ่นรองแอโนดด้วยเทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรโพธิติกโดยใช้ความต่างศักย์ 30 โวลต์ และระยะเวลาในการตกตะกอนของอนุภาค 2 นาที แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250°C ทำให้ได้อิเล็กโทรไลต์มีความหนาแน่นสูงและการรั่วซึมของเชื้อเพลิงและออกซิเจนน้อยที่สุด

3. กำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์ที่ได้อยู่ที่  $40.08 \text{ mW/cm}^2$  ที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  ของครึ่งเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ที่แผ่นรองแอโนด NiO/YSZ70 ที่ถูกเผาผนึกพร้อม  $1250^\circ\text{C}$

จากผลการวิเคราะห์ประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้พบว่า ค่ากำลังไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่ได้ยังมีค่าต่ำเนื่องจาก แผ่นรองแอโนดมีส่วนรูพรุนเปิดค่อนข้างต่ำส่งผลให้แก๊สไฮโดรเจนไม่สามารถเข้าถึง NiO เพื่อรีดิวซ์เป็น Ni ได้ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้กำลังไฟฟ้าของเซลล์ต่ำ

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรเพิ่มปริมาณรูพรุนขนาดใหญ่ในแผ่นรองแอโนดโดยการเติมตัว pore former เช่น แป้งข้าวโพด แกร์ไฟต์ เป็นต้น เพื่อให้สามารถเกิดการแพร่ออกไปได้
2. ควรทำการลดความหนาของแผ่นรองแอโนดเพื่อเป็นการลดความต้านทาน
3. ควรออกแบบแผ่นรองให้มีรูปแบบการไหลของแก๊สที่เหมาะสมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางไฟฟ้า

## รายการอ้างอิง

1. Shri Prakash, B., S. Senthil Kumar, and S.T. Aruna. 2014. Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 36: 149-179.
2. Andújar, J.M. and F. Segura. 2009. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. Renewable and Sustainable Energy Reviews 13: 2309-2322.
3. Du, Y. and N.M. Sammes. 2004. Fabrication and properties of anode-supported tubular solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources 136: 66-71.
4. Shen, Z., et al. 2012. Co-sintering anode and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub> thin electrolyte film for solid oxide fuel cell fabricated by co-tape casting. International Journal of Hydrogen Energy 37: 10337-10345.
5. Talebi, T., et al. 2010. Investigation on microstructures of NiO–YSZ composite and Ni–YSZ cermet for SOFCs. International Journal of Hydrogen Energy 35: 9440-9447.
6. Ding, J., et al. 2008. Slip casting combined with colloidal spray coating in fabrication of tubular anode-supported solid oxide fuel cells. Journal of the European Ceramic Society 28: 3113-3117.
7. Pal, U. and S. Singhal. 1990. Electrochemical vapor deposition of yttria-stabilized zirconia films. Journal of the Electrochemical Society 137: 2937-2941.
8. Cao, G.-z., et al. 1993. Pore narrowing and formation of ultrathin yttria-stabilized zirconia layers in ceramic membranes by chemical vapor deposition/electrochemical vapor deposition. Journal of the American Ceramic Society 76: 2201-2208.
9. Unal, O., T.E. Mitchell, and A.H. Heuer. 1994. Microstructures of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> electron beam-physical vapor deposition coatings on Ni-base superalloys. Journal of the American Ceramic Society 77: 984-992.
10. Xu, Z., et al. 2006. Electrophoretic deposition of YSZ electrolyte coatings for solid oxide fuel cells. Surface and Coatings Technology 201: 4484-4488.
11. Besra, L. and M. Liu. 2007. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). Progress in Materials Science 52: 1-61.

12. Talebi, T., et al. 2010. YSZ electrolyte coating on NiO–YSZ composite by electrophoretic deposition for solid oxide fuel cells (SOFCs). International Journal of Hydrogen Energy 35: 9455-9459.
13. Zhu, W.Z. and S.C. Deevi. 2003. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. Materials Science and Engineering: A 362: 228-239.
14. Rak, Z.S. 1999. New trends in powder injection moulding. Powder Metallurgy and Metal Ceramics 38: 126-132.
15. Panahi, A.K., H. Khoshkish, and M.R. Saraji. 2011. Fabrication of porous Ni–YSZ anodes by PSH-PIM. Ionics 17: 733-740.
16. Matula, G., et al. 2009. Application of powder injection moulding and extrusion process to manufacturing of Ni-YSZ anodes.
17. Weber, O. and T. Hanemann. Molding compounds based on partially water-soluble organic binder for production of complex shaped ceramic micro parts.
18. Wincewicz, K.C. and J.S. Cooper. 2005. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. Journal of Power Sources 140: 280-296.
19. Besra, L., S. Zha, and M. Liu. 2006. Preparation of NiO-YSZ/YSZ bi-layers for solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition. Journal of Power Sources 160: 207-214.
20. Meepho, M., et al. 2013. Preparation of NiO-YSZ substrate for electrophoretic deposition of thin YSZ film. Energy Procedia 34: 714-720.
21. Das, D. and R.N. Basu. 2014. Electrophoretically deposited thin film electrolyte for solid oxide fuel cell. Advances in Applied Ceramics 113: 8-13.
22. Wang, H., Z. Gao, and S.A. Barnett. 2016. Anode-supported solid oxide fuel cells fabricated by single step reduced-temperature co-firing. Journal of The Electrochemical Society 163: F196-F201.
23. Ung-arphorn, Y. 2558. Development of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\text{delta}}$  perovskite for solid oxide fuel cell. Master of Science. Department of Chemistry Chulalongkorn University.
24. Faes, A., et al. 2013. Fabrication of structured anode-supported solid oxide fuel cell by powder injection molding. Journal of Power Sources 227: 35-40.
25. Kluczowski, R., et al. 2014. Near net shape manufacturing of planar anode supported solid oxide fuel cells by using ceramic injection molding and screen printing. Journal of Power Sources 268: 752-757.

26. Xiao, J., et al. 2014. A novel low-pressure injection molding technique for fabricating anode supported solid oxide fuel cells. international journal of hydrogen energy 39: 5105-5112.
27. Kim, S.-D., et al. 2007. Effects of anode and electrolyte microstructures on performance of solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources 169: 265-270.
28. Chuankrerkkul, N., P.F. Messer, and H.A. Davies. 2008. Application of polyethylene glycol and polymethyl methacrylate as a binder for powder injection moulding of hardmetals. Chiang Mai J. Sci 35: 188-195.
29. Chuminjak, Y. 2554. Preparation of carbon nanotube films by electrophoretic deposition for use as electrochemical sensors Master of Science. Department of Physics and Materials Sciences Chiang Mai University.
30. Besra, L., C. Compson, and M. Liu. 2006. Electrophoretic deposition of YSZ particles on non-conducting porous NiO-YSZ substrates for solid oxide fuel cell applications.
31. Das, D. and R.N. Basu. 2014. Electrophoretic deposition of zirconia thin film on nonconducting substrate for solid oxide fuel cell application. Journal of the American Ceramic Society 97: 3452-3457.
32. Besra, L., C. Compson, and M. Liu. 2007. Electrophoretic deposition on non-conducting substrates: The case of YSZ film on NiO-YSZ composite substrates for solid oxide fuel cell application. Journal of Power Sources 173: 130-136.
33. Matsushima, T., H. Ohrui, and T. Hirai. 1998. Effects of sinterability of YSZ powder and NiO content on characteristics of Ni-YSZ cermets. Solid State Ionics 111: 315-321.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**



ตารางที่ 1 ตารางแสดงค่า  $2\theta$ , intensity และ hkl ของ NiO ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Center for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 00-047-1049

Pattern : 00-047-1049		Radiation = 1.540600		Quality : High		
NiO		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
		37.249	61	1	1	1
		43.276	100	2	0	0
		62.879	35	2	2	0
Nickel Oxide		75.416	13	3	1	1
Bunsenite, syn		79.409	8	2	2	2
		95.059	4	4	0	0
		106.993	3	3	3	1
		111.123	7	4	2	0
<b>Lattice</b> : Face-centered cubic		<b>Mol. weight</b> = 74.70				
<b>S.G.</b> : Fm-3m (225)		<b>Volume [CD]</b> = 72.88				
<b>a</b> = 4.17710		<b>Dx</b> = 6.808				
	<b>Z</b> = 4	<b>l/cor</b> = 6.15				
<p><b>Color</b>: Green  <b>Sample source or locality</b>: Sample obtained from J.T. Baker Chemical Corporation.  <b>Sample preparation</b>: Sample annealed for 72 hours at 1100 C.  <b>General comments</b>: Average relative standard deviation in intensity of the 5 strongest reflections for 3 specimen mounts = 1.1%.  <b>General comments</b>: Validated by calculated pattern.  <b>Additional pattern</b>: To replace 4-835.  <b>Optical data</b>: B=2.27  <b>Data collection flag</b>: Ambient.</p>						
<p>Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA., ICDD Grant-in-Aid (1991)  CAS Number: 1313-99-1</p>						
<b>Radiation</b> : CuK $\alpha$ 1		<b>Filter</b> : Monochromator crystal				
<b>Lambda</b> : 1.54060		<b>d-sp</b> : Diffractometer				
<b>SS/FOM</b> : F8=259(0.0039,8)		<b>Internal standard</b> : Si				

ตารางที่ 2 ตารางแสดงค่า  $2\theta$ , intensity และ hkl ของ Ni ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Center for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 00-001-1260

Pattern : 00-001-1260		Radiation = 1.540600				Quality : Deleted				
Ni		<b>2<math>\theta</math></b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>				
Nickel		44.600	100	1	1	1				
		51.911	50	2	0	0				
		76.809	32	2	2	0				
		93.221	32	3	1	1				
		98.085	4	2	2	2				
		143.974	8	3	3	1				
		154.355	8	4	2	0				
			8	4	2	2				
			8	5	1	1				
<b>Lattice</b> : Face-centered cubic <b>S.G.</b> : Fm-3m (225)		<b>Mol. weight</b> = 58.70 <b>Volume [CD]</b> = 43.52								
<b>a</b> = 3.51750  <b>Z</b> = 4		<b>Dx</b> = 8.959 <b>Dm</b> = 8.900								
<b>Deleted and rejected by:</b> Deleted by NBS card. <b>Color:</b> White <b>Melting point:</b> 1455 <b>Data collection flag:</b> Ambient.										
Hanawalt et al., Anal. Chem., volume 10, page 475 (1938)										
<b>Radiation</b> : MoKa <b>Lambda</b> : 0.70900 <b>SS/FOM</b> : F9= 6(0.1440,10)		<b>Filter</b> : Beta <b>d-sp</b> : Not given								

ตารางที่ 3 ตารางแสดงค่า  $2\theta$ , intensity และ hkl ของ  $Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93}$  ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Center for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 00-030-1468

Pattern : 00-030-1468		Radiation = 1.540600		Quality : High		
$Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93}$ $/92ZrO_2 \cdot 8Y_2O_3$  Yttrium Zirconium Oxide		<b>2th</b> 30.085 34.868 50.138 59.599 62.540 73.662 81.589 84.197 94.499 102.300 115.944	<b>i</b> 100 25 55 40 6 5 10 6 10 6 3	<b>h</b> 1 2 2 3 2 4 3 4 4 5 4	<b>k</b> 1 0 2 1 2 0 3 2 2 1 4	<b>l</b> 1 0 0 1 2 0 1 0 2 1 0
<b>Lattice</b> : Face-centered cubic <b>S.G.</b> : Fm-3m (225) <b>a</b> = 5.13900		<b>Mol. weight</b> = 121.75 <b>Volume [CD]</b> = 135.72 <b>Dx</b> = 5.959 <b>Z</b> = 4 <b>I/cor</b> = 1.70				
<b>General comments:</b> Composition of common "yttria-stabilized zirconia" solid state electrolyte. <b>Sample preparation:</b> Zr O2 + Y2 O3 fired at 1400 C for 6 days with one intermediate regrinding. <b>Color:</b> Light grayish brown <b>Data collection flag:</b> Ambient.						
Pfoertsch, McCarthy, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., ICDD Grant-in-Aid (1977)						
<b>Radiation</b> : CuK $\alpha$ <b>Lambda</b> : 1.54178 <b>SS/FOM</b> : F11= 60(0.0167,11)		<b>Filter</b> : Monochromator crystal <b>d-sp</b> : Not given <b>External standard</b> : Si				

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวศิริมา เชื้ออ่อน เกิดเมื่อวันที่ 28 ตุลาคม พ.ศ. 2534 ที่จังหวัดสระบุรี สำเร็จ การศึกษาระดับปริญญาตรี หลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ สาขาวัสดุศาสตร์ คณะ วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ปีการศึกษา 2556 และได้เข้าศึกษาต่อใน ระดับปริญญาโทบัณฑิต วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต หลักสูตรเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุ ศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2557 และสำเร็จการศึกษาใน ปี 2560

### การนำเสนอผลงานระดับชาติและบทความที่ได้รับการตีพิมพ์

S. Chauoon, N. Chuankrerkkul, M. Meepho and R. Pornprasertsuk, “Fabrication of NiO-ytria stabilized zirconia anode and thin film electrolyte using powder injection molding and electrophoretic deposition techniques”, The 42nd Congress on Science and Technology of Thailand (STT 42), Bangkok, Thailand, November 30th-December 2nd, 2016. (Oral); 762-766

### การนำเสนอผลงานระดับชาติ

S. Chauoon, N. Chuankrerkkul, M. Meepho and R. Pornprasertsuk, “Deposition of YSZ Thin Films on Powder-Injection Anodes by Electrophoretic Deposition Technique”, The 8th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology and The 23rd PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers, Bangkok, Thailand, May 23rd, 2016. (Poster)

### การนำเสนอผลงานระดับนานาชาติ

S. Chauoon, N. Chuankrerkkul, M. Meepho and R. Pornprasertsuk, “Deposition of YSZ Thin Films on Powder-Injection Anode by Electrophoretic Deposition Technique”, The 11th International symposium in Science and Technology 2016, Kansai University, Osaka, Japan, July 26th-28th, 2016. (Poster)