

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
การนำไฟฟ้าและความต้านทานไฟฟ้าของเพอโรฟสไกต์ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$
ที่โด๊ปด้วย Ni และ Mo

Conductivity and Impedance of Ni – and Mo – doped
 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ Perovskites

โดย
นางสาวปยุตยาพร คำแดง

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2563

โครงการ การนำไฟฟ้าและความต้านทานไฟฟ้าของเพอร์อฟสไกต์ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6.6}$ ที่โดปด้วย Ni และ Mo

โดย นางสาวปณยาพร คำแดง

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

- | | |
|--|------------------|
| 1. ศาสตราจารย์ ดร.พรเทพ สมพรพิสุทธิ์ | ประธานกรรมการ |
| 2. รองศาสตราจารย์ ดร.เสาวรักษ์ เพ็องสวัสดิ์ | กรรมการ |
| 3. รองศาสตราจารย์ ดร.โสภณวดี ไชยอนันต์สุจริต | อาจารย์ที่ปรึกษา |

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

โสภณวดี ไชยอนันต์สุจริต

(รองศาสตราจารย์ ดร.โสภณวดี ไชยอนันต์สุจริต)

อาจารย์ที่ปรึกษา

(รองศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ โฮვნ)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ 27 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2564

ชื่อโครงการ การนำไฟฟ้าและความต้านทานไฟฟ้าของเพอรอฟสไกต์ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6.6}$ ที่โดปด้วย Ni และ Mo

ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวปยุตยาพร คำแดง เลขประจำตัว 6033063723

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.โสมวดี ไชยอนันต์สุจริต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2563

บทคัดย่อ

ดับเบิลเพอรอฟสไกต์ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6.6}$ (PBCO), $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6.6}$ (PBCNO) และ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6.6}$ (PBCMO) โดยที่ $x=0.1$ 0.2 และ 0.3 สำหรับใช้เป็นวัสดุแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิปานกลาง (600-800 องศาเซลเซียส) สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยปฏิกิริยาที่สภาวะของแข็ง โดยการเผาแคลไซน์และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ตามลำดับ ผลการศึกษาโครงสร้างพบว่าวัสดุที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็นดับเบิลเพอรอฟสไกต์แบบออร์โธโรมบิก เมื่อแทนที่ตำแหน่ง Co ด้วย Ni พบว่า $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.6}$ มีค่าการนำไฟฟ้าสูงถึง 715 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตรที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เมื่อศึกษาประสิทธิภาพของวัสดุเพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งเดี่ยว โดยใช้อิเล็กโทรไลต์ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ และแอโนด Ni-Fe พบว่าขั้วแคโทด $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.6}$ ให้กำลังไฟฟ้าสูงถึง 340.13 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตรที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีความต้านทานไฟฟ้า $1.85 \Omega\text{cm}^2$ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และมีความเข้ากันได้กับสารอิเล็กโทรไลต์ ในขณะที่การแทนที่ตำแหน่ง Co ด้วย Mo จะมีโครงสร้าง BaO_2 เจือปนเมื่อ $\text{Mo} = 0.2-0.3$ แสดงถึงขีดจำกัดของ Mo ในโครงสร้างที่ 0.1 โมล สรุปได้ว่า $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.6}$ สามารถที่จะนำไปพัฒนาใช้เป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิปานกลางได้

คำสำคัญ: เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง, ดับเบิลเพอรอฟสไกต์, PBCO

Project Title Conductivity and Impedance of Ni – and Mo – doped $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ Perovskites
Student Name Miss Punyaporn Khamdaeng Student ID 6033063723
Advisor Name Associate Professor Soamwadee Chaianansutcharit, Ph.D.
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2020

Abstract

$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (PBCO), $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6-\delta}$ (PBCNO) and $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-\delta}$ (PBCMO) double perovskite where $x=0.1$ 0.2 and 0.3, as cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs), were synthesized by solid state reaction with calcination and sintering temperature at 1000°C for 6 hours and 1100°C 12 hours, respectively. The structural study by X-ray powdered diffraction indicates all synthesized materials have orthorhombic structure. When Ni was doped, $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ shows a high conductivity of 715 S/cm^2 at 300°C . The single cell SOFC performance of $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ cathode with the Ni-Fe anode and the LSGM electrolyte showed the maximum power density of 340.13 mW/cm^2 at 800°C , the polarization resistance of $1.85 \Omega \text{ cm}^2$ at 800°C , and the excellent chemical compatibility with LSGM electrolyte material. For Mo doping in PBCO structure, BaO_4 impurity was found at $\text{Mo} = 0.2\text{-}0.3 \text{ mol}$, which indicates the Mo solid solution limit up to $x=0.1$. Therefore $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ was suggested as potential cathode material for IT-SOFCs.

Keywords: Solid oxide fuel cell, Double perovskite, PBCO

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและรายงานฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดีเนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์จากอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ
รองศาสตราจารย์ ดร.โสภณวดี ไชยอนันต์สุจริต ที่ได้ให้คำปรึกษา คำแนะนำ ตลอดจนแนวคิดในการแก้ปัญหา
การทำวิจัย รวมทั้งตรวจทานแก้ไขและปรับปรุงรายงานด้วยความเอาใจใส่เป็นอย่างดี ผู้วิจัยจึงขอขอบพระคุณเป็น
อย่างสูง

ขอขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร.พรเทพ สมพรพิสุทธิ์ และรองศาสตราจารย์ ดร.เสาวรักษ์ เพ็ญสวัสดิ์
ที่สละเวลาอันมีค่าให้เกียรติเป็นกรรมการสอบงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ เครื่องมือ อุปกรณ์
และสารเคมีต่าง ๆ ในงานวิจัยให้สำเร็จลุล่วง และคณาจารย์ภาควิชาเคมีทุกท่านที่ได้ให้ความรู้และทักษะต่าง ๆ
ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในงานวิจัย

ขอขอบคุณนางสาวยุพดี อึ้งอาภรณ์ นิสิตปริญญาเอก ที่ให้ความรู้ คำแนะนำ และความช่วยเหลืออย่างดี
ทั้งในด้านวิชาการและการดำเนินงานวิจัย

ท้ายนี้ ขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และสมาชิกในครอบครัวที่มอบความรักและกำลังใจที่ดีเสมอมา
รวมทั้งพี่ ๆ เพื่อน ๆ ในภาควิชาเคมีทุกคน ที่ทำให้ผู้วิจัยสามารถผ่านพ้นอุปสรรคไปได้จนเสร็จสิ้นการวิจัย ผู้วิจัย
จะระลึกถึงความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวมาแล้ว รวมถึงบุคคลที่ไม่ได้เอ่ยนามไว้ ณ ที่นี้ตลอดไป

สารบัญ

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ค
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ซ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	2
1.5 ทฤษฎีและแนวความคิดที่นำมาใช้ในการวิจัย.....	4
บทที่ 2 วิธีการทดลอง.....	11
2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	11
2.2 สารเคมี.....	12
2.3 วิธีการทดลอง.....	12
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	17
3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD).....	17
3.2 การศึกษาการนำไฟฟ้าของสารดับเบิลเพอร์อฟสไกต์ด้วยเทคนิค 4 probe DC.....	20
3.3 การศึกษาความเข้ากันได้ระหว่างสารเพอร์อฟสไกต์และสารอิเล็กโทรไลต์.....	25
3.4 การศึกษาความต้านทานไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวด้วยเทคนิค Impedance spectrometry.....	26
3.5 การศึกษาสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน.....	30
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง.....	31
4.1 สรุปผลการทดลอง.....	31
4.2 ข้อเสนอแนะ.....	31
เอกสารอ้างอิง.....	33
ภาคผนวก ก.....	35
ประวัติผู้วิจัย.....	36

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1.1 การใช้ประโยชน์และช่วงการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด	5
ตารางที่ 2.1 สารเคมีที่ใช้	12
ตารางที่ 2.2 สารที่ใช้สังเคราะห์ PrBaCo _{2-x} O _{6-δ} ปริมาณ 5 กรัม.....	13
ตารางที่ 2.3 สารที่ใช้สังเคราะห์ PrBaCo _{2-x} Ni _x O _{6-δ} (x=0.1, 0.2 และ 0.3) ปริมาณ 5 กรัม.....	13
ตารางที่ 2.4 สารที่ใช้สังเคราะห์ PrBaCo _{2-x} Mo _x O _{6-δ} (x=0.1, 0.2 และ 0.3) ปริมาณ 5 กรัม.....	13
ตารางที่ 2.5 สารที่ใช้เตรียมแผ่นอิเล็กโทรไลต์ La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O ₃ ปริมาณ 8 กรัม	14
ตารางที่ 3.1 ค่าคงที่แลตทิซของ PrBaCo _{2-x} Ni _x O _{6-δ} ที่ x=0.1, 0.2 และ 0.3.....	20
ตารางที่ 3.2 ค่าคงที่แลตทิซของ PrBaCo _{2-x} Mo _x O _{6-δ} ที่ x=0.1, 0.2 และ 0.3	20
ตารางที่ 3.3 ค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะของ PrBaCo _{2-x} Ni _x O _{6-δ} ที่ x=0.1, 0.2 และ 0.3	24
ตารางที่ 3.4 ค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะของ PrBaCo _{2-x} Mo _x O _{6-δ} ที่ x=0.1, 0.2 และ 0.3	25
ตารางที่ 3.5 ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทานของเซลล์เดี่ยว.....	30

สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 1.1	โครงสร้างของดับเบิลเพอโรฟสไกต์ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	2
รูปที่ 1.2	แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง	6
รูปที่ 1.3	โครงสร้างของเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ	7
รูปที่ 1.4	โครงสร้างดับเบิลเพอโรฟสไกต์แบบต่าง ๆ	7
รูปที่ 1.5	การสร้างพันธะโควาเลนต์ระหว่างอะตอมออกซิเจนและอะตอมของโลหะ	8
รูปที่ 1.6	ภาพจำลองตามกฎของแบรกก์	9
รูปที่ 1.7	Nyquist plot	10
รูปที่ 2.1	การติดตามพลวัตของอินพุตการนำไฟฟ้าด้วยวิธี 4 probe DC	15
รูปที่ 2.2	การติดตั้งเซลล์เดี่ยวสำหรับวัดประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง	16
รูปที่ 3.1	เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันแฟรกโตแกรมของ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (PBCO)	17
รูปที่ 3.2	เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันแฟรกโตแกรมของ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6-\delta}$ ที่ $x=0.1, 0.2$ และ 0.3	18
รูปที่ 3.3	เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันแฟรกโตแกรมของ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-\delta}$ ที่ $x=0.1, 0.2$ และ 0.3	19
รูปที่ 3.4	ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6-\delta}$ ที่ $x=0.1, 0.2$ และ 0.3	21
รูปที่ 3.5	ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-\delta}$ ที่ $x=0.1, 0.2$ และ 0.3	22
รูปที่ 3.6	ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\sigma$ และ $1000/T$ ของ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0.1-0.3$) ที่อุณหภูมิ 300-800°C	23
รูปที่ 3.7	ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\sigma$ และ $1000/T$ ของ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0.1-0.3$) ที่อุณหภูมิ 300-800°C	23
รูปที่ 3.8	ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานก่อกัมมันต์และอัตราส่วนที่โดป Ni และ Mo	24
รูปที่ 3.9	เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันแฟรกโตแกรมของสารผสม $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ และ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	26
	หลังการเผาที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	
รูปที่ 3.10	ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เดี่ยว $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ และ $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ ที่อุณหภูมิ 600°C	27
รูปที่ 3.11	ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เดี่ยว $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ และ $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ ที่อุณหภูมิ 700°C	28
รูปที่ 3.12	ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เดี่ยว $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ และ $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ ที่อุณหภูมิ 800°C	28
รูปที่ 3.13	Nyquist plot สำหรับความต้านทานไฟฟ้าของ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ที่อุณหภูมิ 600-800°C	29
รูปที่ 3.14	Nyquist plot สำหรับความต้านทานไฟฟ้าของ $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ ที่อุณหภูมิ 600-800°C	29

บทที่ 1

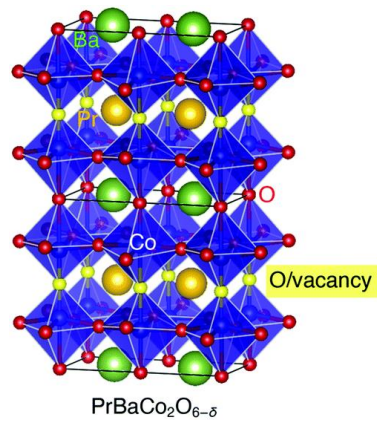
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบัน การขยายตัวอย่างต่อเนื่องของเศรษฐกิจโดยเฉพาะภาคอุตสาหกรรมและภาคธุรกิจส่งผลให้มีการใช้ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น พลังงานไฟฟ้าสามารถผลิตจากหลากหลายแหล่งพลังงาน เช่น น้ำมัน ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ ลม น้ำ แสงอาทิตย์ และความร้อนใต้พิภพ ส่วนใหญ่เป็นพลังงานที่มีอย่างจำกัด ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ซึ่งบางแหล่งพลังงานยังก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ จึงมีการค้นคว้าหาพลังงานทางเลือกแบบใหม่ที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม นั่นคือเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งเป็นการเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพสูง โดยอาศัยกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี เพื่อช่วยลดการเผาไหม้เชื้อเพลิงในกระบวนการผลิตไฟฟ้า และลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นสาเหตุของภาวะโลกร้อนออกสู่บรรยากาศ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ให้กำลังไฟฟ้าสูงตั้งแต่ระดับกิโลวัตต์จนถึงระดับเมกะวัตต์เมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น แต่การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส ส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงมีอายุการใช้งานสั้นและแตกหักได้ง่าย เนื่องจากการขยายตัวทางความร้อนของวัสดุที่ใช้ จึงได้มีความพยายามที่จะพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าวให้ใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำลง (ประมาณ 600-800 องศาเซลเซียส) แต่อย่างไรก็ตามพบว่าที่อุณหภูมิดังกล่าวจะทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีกำลังไฟฟ้าที่ต่ำลงด้วย เนื่องจากการนำไฟฟ้าที่ลดลง ดังนั้นนักวิจัยจึงต้องเลือกหาวัสดุใหม่ ๆ ที่สามารถเพิ่มการนำไฟฟ้าและช่องว่างออกซิเจนได้ดี สามารถทนความร้อนที่อุณหภูมิสูงเพื่อนำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าได้^[1-6] โดยงานวิจัยที่ผ่านมาในระยะแรกให้ความสนใจกับโลหะออกไซด์ที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เป็นหลัก เพราะมีคุณสมบัติที่สามารถนำไฟฟ้าได้ทั้งแบบอิเล็กตรอนและแบบไอออน ต่อมาได้มีรายงานว่าการใช้โลหะออกไซด์ที่มีโครงสร้างดับเบิลเพอโรฟสไกต์ จะสามารถเพิ่มการนำไฟฟ้าและช่องว่างของออกซิเจนได้ดีกว่าโครงสร้างธรรมดา อีกทั้งยังสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นได้ทั้งขั้วแคโทดและขั้วแอโนด

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยสนใจที่จะศึกษาวัสดุที่มีโครงสร้างดับเบิลเพอโรฟสไกต์ชนิด $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6.6}$ โดยการแทนที่ตำแหน่งโคบอลต์ด้วยนิกเกิลและโมลิบดีนัมในอัตราส่วน 0.1, 0.2 และ 0.3 โดยจะทำการสังเคราะห์วัสดุด้วยปฏิกิริยาที่สภาวะของแข็ง ศึกษาผลการแทนที่โลหะนิกเกิลและโมลิบดีนัมต่อโครงสร้างและการนำไฟฟ้า ตลอดจนศึกษาการต้านทานไฟฟ้าในรูปแบบเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว เพื่อพัฒนาประสิทธิภาพของวัสดุในการประยุกต์ใช้เป็นขั้วแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง



รูปที่ 1.1 โครงสร้างของดับเบิลเพอโรฟสไกต์ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ^[7]

1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย

1.2.1 สังเคราะห์วัสดุเพอโรฟสไกต์ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_6$ โดยแทนที่ตำแหน่ง Co ด้วย Ni และ Mo ในอัตราส่วน 0.1, 0.2 และ 0.3 ด้วยปฏิกิริยาที่สภาวะของแข็ง

1.2.2 ศึกษาประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิค Conductivity และ Impedance spectrometry

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้วัสดุเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่มีประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิปานกลาง (600-800 องศาเซลเซียส)

1.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ajay และคณะ (2019) ได้ศึกษารูพรุนของวัสดุแคโทด $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ โดยการเปรียบเทียบการสังเคราะห์ด้วยวิธีสภาวะของแข็งและวิธีการเผาไหม้ พบว่าทั้งสองวิธีให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์และความเป็นผลึกสูง แต่วิธีสภาวะของแข็งให้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างจุลภาคที่มีรูพรุนมากกว่า จึงเหมาะใช้เป็นวัสดุแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง ในขณะที่วิธีการเผาไหม้จะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเม็ดเล็กกว่า โครงสร้างไม่มีรูพรุน จึงไม่มีช่องว่างให้แลกเปลี่ยนไอออนที่ช่วยในการผลิตกระแสไฟฟ้า^[8]

Politov และคณะ (2017) ได้ศึกษาข้อบกพร่องทางอุณหพลศาสตร์ที่อุณหภูมิสูงของดับเบิลเพอโรฟสไกต์ที่ถูกแทนที่ด้วยนิกเกิล $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6-\delta}$ ที่อัตราส่วน $x=0.1, 0.2$ และ 0.3 โดยทำการสังเคราะห์สารด้วยวิธี Glycine nitrate precursors ซึ่งเป็นการสังเคราะห์สารจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน พบว่าโครงสร้างของเพอโรฟสไกต์ที่แทนที่ด้วยนิกเกิลจะมีโครงสร้างผสมระหว่างโครงสร้างเทตระโกนัลและโครงสร้างออร์โทโรมบิกของโคบาลต์ผสมอยู่ และการแทนที่ด้วยนิกเกิลในอัตราส่วน 0.2 จะเพิ่มความเสถียรของแลตทิซผลึกและความเข้มข้นของตัวพาประจุได้^[9]

Jingsheng และคณะ (2020) ได้ศึกษาลักษณะของเพอโรฟสไกต์ที่แทนที่ด้วยโมลิบดีนัม $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{5+\delta}$ ในอัตราส่วน $x=0.00, 0.03, 0.05$ และ 0.07 สำหรับใช้เป็นขั้วแคโทดที่อุณหภูมิปานกลาง จากการสังเคราะห์วัสดุด้วยวิธีโซลเจล พบว่าเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันแปรกโตแกรมของ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{5+\delta}$ ที่ $x=0.00, 0.03$ และ 0.05

มีความบริสุทธิ์และมีโครงสร้างออร์โทโรมบิก แต่ที่ $x=0.07$ จะมี BaMoO_4 เจือปน อย่างไรก็ตามการแทนที่โมลิบดีนัมไม่มีผลต่อสมมาตรโครงสร้างผลึก แต่มีผลต่อโครงสร้างแลตทิซของ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ เพียงเล็กน้อย ซึ่งส่งผลต่อการขนส่งออกซิเจนและประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้า โดยพบว่าการนำไฟฟ้าที่อัตราส่วน $x=0.05$ และ 0.07 มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งงานวิจัยนี้สรุปได้ว่า $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{5+\delta}$ ที่ $x=0.03$ มีศักยภาพสำหรับใช้เป็นขั้วแคโทดที่อุณหภูมิปานกลางได้ดี^[10]

Mattia และคณะ (2017) ได้ศึกษาโครงสร้างสมมาตรและสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของดับเบิลเพอโรฟสไกต์ที่ถูกแทนที่ด้วยไนโอเบียม $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+\delta}$ ที่ $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ และ 1.00 เพื่อใช้เป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิปานกลาง โดยทำการสังเคราะห์วัสดุด้วยปฏิกิริยาที่สภาวะของแข็ง ผลการวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันแฟร็กโตแกรมพบว่า $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+\delta}$ มีโครงสร้างแบบทอระโกนัลที่มีความบริสุทธิ์ เมื่อวัดประสิทธิภาพของเซลล์สมมาตรที่มีอิเล็กโทรไลต์เป็นซามาเรียมโดปซีเรีย (Samarium doped ceria, SDC) พบว่าความต้านทานไฟฟ้าที่ $x=0.25$ และพลังงานกระตุ้นที่ $x=0.50$ มีค่าต่ำที่สุด มีค่าการนำไฟฟ้าสูงในช่วงอุณหภูมิ $400-500^\circ\text{C}$ ถึง 300 ± 2 S/cm และ 279 ± 4 S/cm ตามลำดับ ซึ่งงานวิจัยนี้สรุปว่า $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+\delta}$ ที่ $x=0.25$ และ 0.50 สามารถนำไฟฟ้าได้ดี^[11]

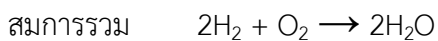
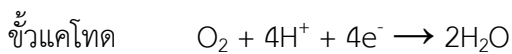
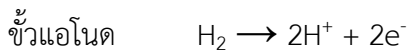
Ling และคณะ (2011) ได้ศึกษาดับเบิลเพอโรฟสไกต์ที่ถูกแทนที่ด้วยเหล็ก $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ในอัตราส่วน $x=0, 0.5, 1.0, 1.5$ และ 2.0 เพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิปานกลาง โดยทำการสังเคราะห์วัสดุด้วยกระบวนการเผาไหม้ พบว่าการนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ลดลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของเหล็กในโครงสร้าง และเมื่อศึกษาความเข้ากันได้ (Compatibility) ของวัสดุตั้งกล่าวกับอิเล็กโทรไลต์ โดยเปรียบเทียบกับอิเล็กโทรไลต์ระหว่างซามาเรียมโดปซีเรีย (Samarium doped ceria, SDC) และอิตเทรียสเตบิลิซเซอร์โคเนีย (Yttria stabilized zirconia, YSZ) พบว่าวัสดุมีความเข้ากันได้กับซามาเรียมโดปซีเรียโดยไม่เกิดปฏิกิริยาระหว่างกัน แต่จะทำปฏิกิริยากับอิตเทรียสเตบิลิซเซอร์โคเนียได้โครงสร้างของ BaZrO_3 เกิดขึ้น สรุปได้ว่า การแทนที่ด้วยเหล็กลดประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าของ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ^[12]

Xiangnan และคณะ (2013) ได้ศึกษาดับเบิลเพอโรฟสไกต์ที่ถูกแทนที่ด้วยสแกนเดียม $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{6-\delta}$ ในอัตราส่วน $x=0.00, 0.10, 0.20, \dots$ ถึง 1.00 สำหรับใช้เป็นขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิปานกลาง โดยทำการสังเคราะห์วัสดุด้วยวิธีโซลเจล พบว่าเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันแฟร็กโตแกรมของ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{6-\delta}$ ที่ $x=0.00-0.20$ จะแสดงโครงสร้างทอระโกนัล ที่ $x=0.30-0.40$ จะแสดงโครงสร้างทอระโกนัลและลูกบาศก์ผสมกันอยู่ ที่ $x=0.50-0.90$ จะแสดงโครงสร้างลูกบาศก์ และที่ $x=1.00$ พบว่าสารไม่มีความบริสุทธิ์ การนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุมีค่าลดลงเมื่ออัตราส่วนของสแกนเดียมเพิ่มขึ้น นอกจากนี้เมื่อวัดประสิทธิภาพของเซลล์สมมาตรที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นแกโดลิเนียมโดปซีเรีย (Gadolinium doped ceria, GDC) พบว่า ที่ $x=0.05$ ค่าความต้านทานไฟฟ้าของเซลล์อยู่ในช่วง $0.123-0.022$ Ωcm^2 ที่อุณหภูมิ $600-750$ องศาเซลเซียส ซึ่งงานวิจัยนี้สรุปว่า $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{6-\delta}$ ที่ $x=0.50$ เหมาะสมสำหรับใช้เป็นขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิปานกลาง^[13]

1.5 ทฤษฎีและแนวความคิดที่นำมาใช้ในการวิจัย

1.5.1 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell)^[14]

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่เปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าผ่านกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี มีลักษณะการทำงานคล้ายกับแบตเตอรี่ แต่ต่างกันที่เชื้อเพลิงของแบตเตอรี่ใช้สารเคมีและสามารถกักเก็บพลังงานไว้ได้ในตัว ส่วนเซลล์เชื้อเพลิงใช้แก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากการเปลี่ยนรูปของแก๊สธรรมชาติ เช่น แอลกอฮอล์ เอทานอล และเมทานอล และใช้แก๊สออกซิเจนจากอากาศเป็นตัวออกซิไดส์ เมื่อเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์จะได้น้ำและความร้อนเป็นผลพลอยได้ ดังสมการ ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงเป็นพลังงานสะอาด ไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้ที่ก่อให้เกิดแก๊สที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม เช่น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน และแก๊สไนตรัสออกไซด์ เป็นต้น



เซลล์เชื้อเพลิงแบ่งออกเป็น 6 ประเภท ขึ้นอยู่กับชนิดของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้และอุณหภูมิในการทำงาน ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบที่ใช้เมทานอลโดยตรง (Direct methanol fuel cell, DMFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ (Alkaline fuel cell, AFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cell, PAFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลว (Molten carbonate fuel cell, MCFC) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell, SOFC) ดังตารางที่ 1.1

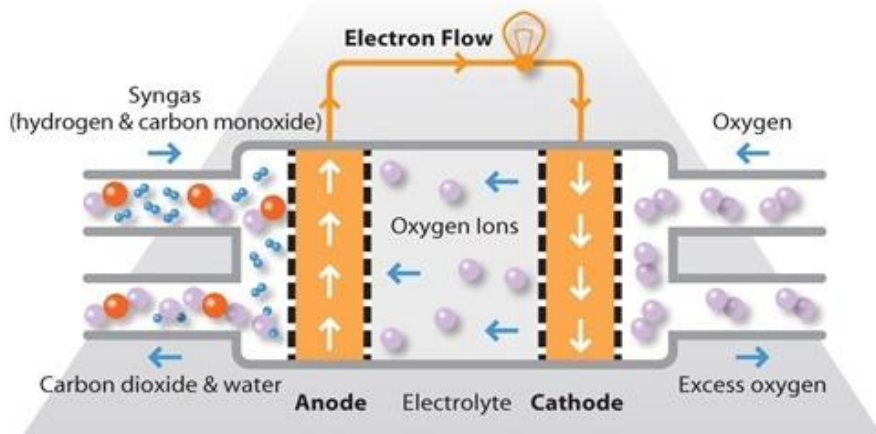
ตารางที่ 1.1 การใช้ประโยชน์และช่วงการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด^[16]

ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง	อิเล็กโทรไลต์	เชื้อเพลิง	อุณหภูมิในการทำงาน	กำลังไฟฟ้า	ประสิทธิภาพ
Proton Exchange Fuel Cell (PEMFC)	พอลิเมอร์	ไฮโดรเจน	50-100°C	<1 kW-100 kW	60% สำหรับพาหนะ 35% สำหรับแหล่งพลังงานอยู่กับที่
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)		เมทานอลบริสุทธิ์	60-130°C		
Alkaline Fuel Cell (AFC)	โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	ไฮโดรเจนบริสุทธิ์	90-100°C	10-100 kW	60%
Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)	กรดฟอสฟอริก	ไฮโดรเจน	150-200°C	400 kW	40%
Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)	เกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว	แก๊สธรรมชาติ	600-700°C	300 kW-3 MW	45-50%
Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)	อิตเทรียมสเตรปีไลซ์เซอร์โคเนีย	ไฮโดรคาร์บอน	700-1000°C	1 kW-2 MW	60%

1.5.2 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cells, SOFCs)^[15]

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดชนิดนี้ประกอบด้วยขั้วแอโนด ขั้วแคโทด อิเล็กโทรไลต์ และวัสดุเชื่อมต่อระหว่างขั้ว โดยทั่วไปขั้วแอโนดจะเป็นเซอร์เมต (Cermets) ที่มีนิกเกิลผสมกับอิเล็กโทรไลต์ เช่น นิกเกิลอิตเทรียสเตบิลไซเซอร์โคเนียเซอร์เมต (Nickel yttria stabilized zirconia, Ni-YSZ) ขั้วแคโทดเป็นเพอรอฟสไกต์ออกไซด์ เช่น สตรอนเทียมโดปแลนทานัมแมนแกไนท์ (Strontium doped lanthanum manganite, LSM) อิเล็กโทรไลต์ทำจากเซรามิกส์ เช่น อิตเทรียสเตบิลไซเซอร์โคเนีย (Yttria stabilized zirconia, YSZ) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวนำออกซิเจนไอออนที่อุณหภูมิ 600-1000 องศาเซลเซียส และวัสดุเชื่อมต่อระหว่างขั้วคือแลนทานัมโครไมท์ (Lanthanum chromite, LaCrO₃) ซึ่งการที่เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งมีองค์ประกอบเป็นเซรามิกส์ทั้งหมดจึงไม่มีปัญหาเรื่องการกัดกร่อนของเซลล์ เซลล์สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูง และยังสามารถใช้แก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ เช่น แก๊สธรรมชาติ มีเทน เอทานอล เมทานอล หรือน้ำมันดีเซลมาผลิตกระแสไฟฟ้าได้ แต่ข้อเสียของการทำงานที่อุณหภูมิสูงจะทำให้เซลล์เชื้อเพลิงอาจเกิดการแตกหักจากการขยายตัวทางความร้อนของวัสดุที่ใช้

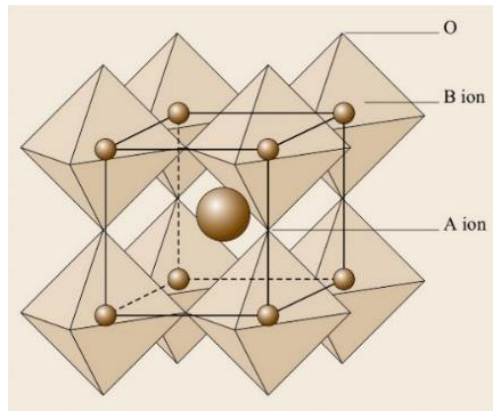
หลักการการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง จะเริ่มจากแก๊สออกซิเจนในอากาศจะถูกส่งไปยังขั้วแคโทดของเซลล์ เมื่อออกซิเจนได้รับอิเล็กตรอนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันและแตกตัวกลายเป็นออกซิเจนไอออน ไหลเข้าสู่อิเล็กโทรไลต์เพื่อเคลื่อนไปยังขั้วแอโนด ในขณะที่แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเข้าสู่เซลล์ทางขั้วแอโนดและเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออน ให้น้ำและคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ โดยออกซิเจนไอออนจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและปลดปล่อยอิเล็กตรอนที่สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ ดังรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง^[15]

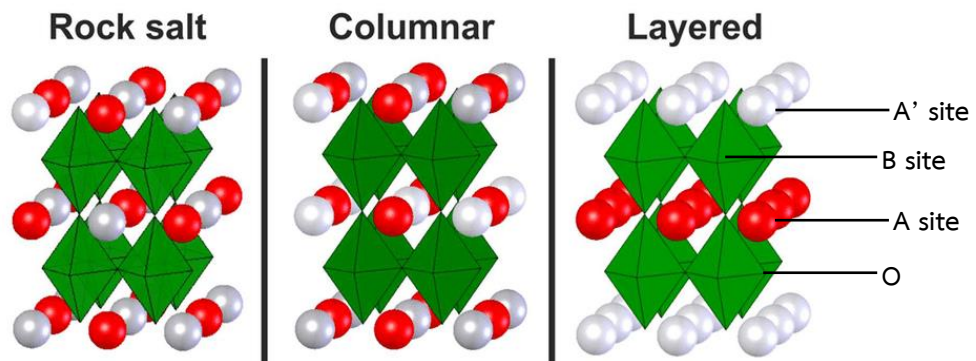
1.5.3 เพอรอฟสไกต์ออกไซด์ (Perovskite)^[17]

เพอรอฟสไกต์เป็นสารประกอบที่มีสูตรทั่วไปคือ ABO₃ โดยที่ตำแหน่ง A ส่วนใหญ่จะเป็นธาตุโลหะหมู่แอลคาไลน์เอิร์ทหรือแร่ธาตุหายากขนาดใหญ่ ประจุ +2, +3 และจะอยู่ตรงกลางของแลตทิซ มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 12 ส่วนตำแหน่ง B จะเป็นธาตุโลหะทรานซิชันขนาดเล็ก ประจุ +3, +4 ซึ่งจะอยู่ที่มุมของแลตทิซ มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 ดังรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 โครงสร้างของเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ^[18]

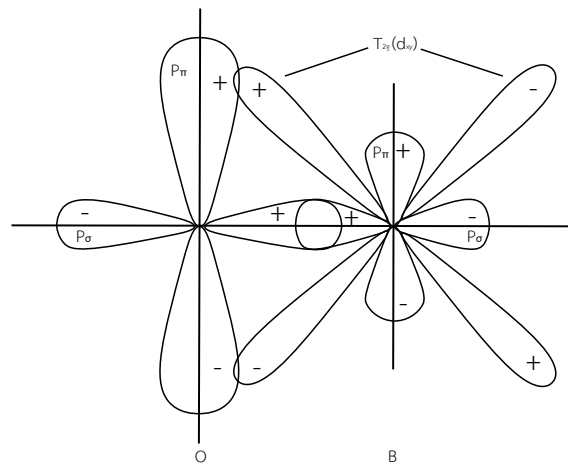
โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ 2 เซลล์หน่วย (Unit cell) เรียกว่า ดับเบิลเพอโรฟสไกต์ (Double perovskite) มีสูตรทั่วไปคือ $AA'B_2O_6$ โดยรูปแบบลำดับของตำแหน่ง A และ A' ก่อให้เกิดโครงสร้าง 3 แบบ ได้แก่ Rock salt order, Columnar order และ Layered order ดังรูปที่ 1.4 ทำให้ดับเบิลเพอโรฟสไกต์มีคุณสมบัติที่สำคัญต่าง ๆ เช่น โดยปกติสารประกอบเพอโรฟสไกต์มีพฤติกรรมเหมือน Antiferromagnetic แต่เมื่อถูกโดปด้วยธาตุที่มีสมบัติเป็นแม่เหล็กจะมีพฤติกรรมเหมือน Ferromagnetic ได้



รูปที่ 1.4 โครงสร้างดับเบิลเพอโรฟสไกต์แบบต่าง ๆ^[19]

1.5.4 การนำไฟฟ้าของเพอโรฟสไกต์ (Electrical conductivity)^[19-20]

ภายในโครงสร้างของเพอโรฟสไกต์จะมีการซ้อนทับระหว่างออร์บิทัล p ของออกซิเจนและออร์บิทัล d_{xy} ของอะตอมโลหะแทรนซิชันตำแหน่ง B เพื่อสร้างพันธะโควาเลนต์ ดังรูปที่ 1.5 ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ไปยังช่องว่างอิเล็กตรอนของอะตอมโลหะอื่นได้ ส่งผลให้วัสดุนำไฟฟ้าได้



รูปที่ 1.5 การสร้างพันธะโควาเลนต์ระหว่างอะตอมออกซิเจนและอะตอมของโลหะ

เมื่อมีการแทนที่ตำแหน่ง A ด้วยประจุที่น้อยกว่า โครงสร้างจะเกิดการชดเชยประจุให้เกิดความสมดุล การเพิ่มประจุบวกที่ตำแหน่ง B โดยการเคลื่อนที่ของหลุมอิเล็กตรอนทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้ง่ายจึงเกิดการนำไฟฟ้าแบบอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic conductivity) หรือเรียกการนำแบบนี้ว่า การนำชนิด n (n-type semiconductor) ส่วนการนำไฟฟ้าแบบไอออน (Ionic conductivity) เกิดจากการลดประจุลบ เพื่อชดเชยประจุในโครงสร้างโดยการปล่อยออกไซด์ไอออน O^{2-} ทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจน (Oxygen vacancies) ออกไซด์ไอออนจึงสามารถเคลื่อนที่ได้ง่าย หรือเรียกการนำแบบนี้ว่า การนำชนิด p (p-type semiconductor)

1.5.5 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction)^[21]

เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการศึกษาสารตัวอย่างที่อยู่ในกลุ่มของแข็งที่มีความเป็นผลึก เพื่อตรวจสอบลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างของสาร โดยสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ ซึ่งการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นั้นทำให้เกิดรูปแบบที่มีความจำเพาะ สามารถระบุอัตลักษณ์ของผลึก เฟส และความบริสุทธิ์ของสารได้ ไม่ทำลายสารตัวอย่าง

เมื่อรังสีเอกซ์จากหลอดกำเนิดแสงตกกระทบระนาบผลึก (Lattice planes) จะเกิดการกระเจิงของรังสีเอกซ์ไปที่ตัวรับสัญญาณ (Detector) โดยรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (d-spacing) จะเกิดการเลี้ยวเบน และคลื่นที่เกิดการแทรกสอดกันแบบเสริมจะทำให้สามารถระบุมุมของการเลี้ยวเบน (Bragg angle or theta) ที่จำเพาะต่อระยะห่างระหว่างระนาบผลึกได้ ตามสมการของแบรกก์ (Bragg's law)

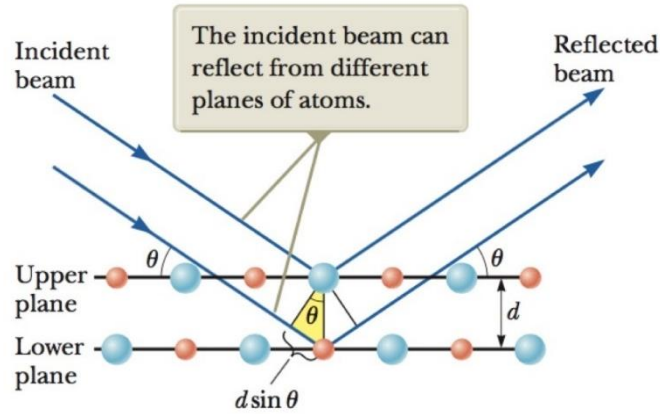
$$2d\sin\theta = n\lambda$$

โดยที่ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

θ คือ มุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

n คือ จำนวนนับ

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์



รูปที่ 1.6 ภาพจำลองตามกฎของแบรกก์^[22]

เอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตแกรม (X-ray diffraction pattern) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กับความเข้มสัมพัทธ์ของพีคการเลี้ยวเบนของสารแต่ละชนิดที่มีลักษณะเฉพาะตัว เมื่อเทียบเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตแกรมจากการทดลองกับสารมาตรฐาน (The Joint Committee and Powder Diffraction Standards, JCPDS) ที่เป็นฐานข้อมูลในรูปแบบของไฟล์การ์ด (File card) มีข้อมูลและรายละเอียดรวมไปถึงเลขกำกับ ทำให้สามารถจำแนกชนิดของสารประกอบนั้นได้

1.5.6 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)^[23-24]

อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคทางไฟฟ้าเคมีที่วัดความขัด (Impedance, Z) หรือความต้านทานเชิงซ้อนของระบบตามความถี่ของศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับ (AC) ซึ่งอิมพีแดนซ์จะต่างจากความต้านทาน (Resistant, R) ในวงจรไฟฟ้าทั่วไปที่ไม่ขึ้นกับความถี่ แต่อิมพีแดนซ์จะขึ้นกับความถี่ของกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านวงจรที่มีผลมาจากความจุและความเหนี่ยวนำ ตามกฎของโอห์ม (Ohm's Law)

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V \cos(\omega t)}{I \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 (\cos \phi + i \sin \phi)$$

โดยที่ Z คือ อิมพีแดนซ์

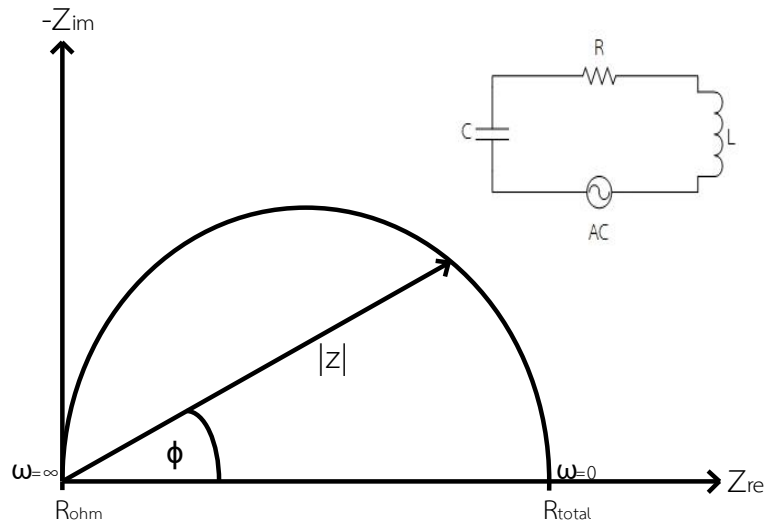
V คือ ศักย์ไฟฟ้า

I คือ กระแสไฟฟ้า

ω คือ ความถี่เชิงมุม

ϕ คือ เฟสที่เปลี่ยนแปลงไป

การอธิบายกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง จะอาศัยการสร้างกราฟที่เรียกว่า Nyquist plot ซึ่งประกอบด้วยข้อมูล 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนจริง $Z_{re} = Z_0 \cos \phi$ ในแนวแกน X และส่วนจินตภาพ $-Z_{im} = Z_0 \sin \phi$ ในแนวแกน Y ดังรูปที่ 1.7



รูปที่ 1.7 Nyquist plot

โดยค่าความต้านทานนี้อ่านจากจุดตัดแกน x ($y=0$) ที่ช่วงความถี่สูงเป็นค่าความต้านทานของโอห์ม (Ohmic resistance, R_{ohm}) และช่วงความถี่ต่ำเป็นค่าความต้านทานทั้งหมด (Total resistance, R_{total}) ซึ่งความแตกต่างระหว่างช่วงความถี่สูงและต่ำนี้เป็นค่าโพลาไรเซชันของความต้านทาน (Polarization resistance, R_p) ที่สัมพันธ์กับการดูดซับ, การกระจายตัว และขั้นตอนการขนส่งประจุบนขั้วไฟฟ้า โดยส่วนใหญ่ความต้านทานของโอห์มมาจากอิเล็กโทรไลต์, ขั้วไฟฟ้า และการสัมผัสของลวด

1.5.7 การขยายตัวเนื่องจากความร้อน^[22]

เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น วัตถุที่เป็นของแข็งหรือของเหลวได้รับความร้อนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือปริมาตรเพิ่มขึ้นเรียกว่า การขยายตัวเนื่องจากความร้อน ซึ่งเกิดขึ้นได้ 3 ลักษณะ ดังนี้

การขยายตัวเชิงเส้น $\Delta L = \alpha L \Delta T$

การขยายตัวเชิงพื้นที่ $\Delta A = \beta A \Delta T$

การขยายตัวเชิงปริมาตร $\Delta V = \gamma V \Delta T$

โดยที่ L, A, V คือ ความยาว, พื้นที่ และปริมาตร ตามลำดับ

$\Delta L, \Delta A, \Delta V$ คือ ความยาว, พื้นที่ และปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงไป ตามลำดับ

α, β, γ คือ สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน ซึ่งเป็นค่าความแตกต่างของความยาวหรือปริมาตรของวัตถุที่เปลี่ยนไป เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป 1 องศาเซลเซียส

บทที่ 2 วิธีการทดลอง

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

2.1.1 เตาเผา (Furnace)

ยี่ห้อ Nabertherm รุ่น P330 ใช้สำหรับเผาแคลไซต์และซินเตอร์วัสดุ โดยการเผาแคลไซต์เป็นการเผาเพื่อกำจัดความชื้น สิ่งปนเปื้อน และสารประกอบอินทรีย์ ส่วนการเผาซินเตอร์ (Sinter) เป็นการเผาเพื่อให้พันธะระหว่างอนุภาคเชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างผลึก

2.1.2 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-Ray Diffractometer)

ยี่ห้อ Rigaku รุ่น DMAX 2200 Ultima+ ใช้สำหรับตรวจสอบโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ โดยมีแหล่งกำเนิดแสงคือ $\text{Cu K}\alpha$ ตัวกรองเป็นโมโนโครเมเตอร์ และตัวรับสัญญาณคือ D/teX Ultra 250 ซึ่งวิเคราะห์ที่มุม 2θ ในช่วง 20-80 องศา

2.1.3 เครื่องวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Potentiostat/Galvanostat)

ยี่ห้อ Metrohm Autolab รุ่น PGSTAT302N ใช้ร่วมกับโปรแกรม NOVA สำหรับวัดความต่างศักย์ไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิ 300-800 องศาเซลเซียส และความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุเพอรอฟสไกต์ในช่วงอุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส

2.1.4 เครื่องไดลาโตมิเตอร์ (Dilatometer, DIL)

ยี่ห้อ NETZSCH รุ่น DIL 402 Expedit Select ใช้สำหรับวัดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุ (Thermal expansion coefficient, COE) โดยจะทำการวัดความยาวของชิ้นงานที่เปลี่ยนไปตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที

2.2 สารเคมี

ตารางที่ 2.1 สารเคมีที่ใช้

สารเคมี	มวลโมเลกุล (กรัม/โมล)
La ₂ O ₃	325.807
SrCO ₃	147.628
Ga ₂ O ₃	187.443
MgO	40.304
Pr ₆ O ₁₁	1021.44
BaCO ₃	197.37
Co ₃ O ₄	240.80
NiO	74.69
MoO ₃	143.94
Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	404.00
Ethyl cellulose	-
Monoisobutyrate	216.32

หมายเหตุ - ไม่ระบุ

2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 การสังเคราะห์สาร

2.3.1.1 การสังเคราะห์ดัดเบิลเพอโรฟสไกต์

ซึ่ง Pr₆O₁₁, BaCO₃, Co₃O₄ และ NiO หรือ MoO₃ ตามอัตราส่วนที่ต้องการดังตารางที่ 2.2-2.4 และ บดสารผสมในโถงอะลูมินาเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ในเตาเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3.3 องศาเซลเซียสต่อนาที นำผงดัดเบิลเพอโรฟสไกต์ที่ได้ มาบดให้ละเอียดในโถงอะลูมินานาน 1 ชั่วโมง เพื่อให้สารมีอนุภาคเล็กลง ทำปฏิกิริยากันได้ดี และง่ายต่อการอัดแผ่น

2.3.1.2 การเตรียมแผ่นเมมเบรนของดัดเบิลเพอโรฟสไกต์

ซึ่งผงดัดเบิลเพอโรฟสไกต์หนักประมาณ 2.2 กรัม เทใส่ลงในแม่พิมพ์วงกลมที่มีขนาด เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 เซนติเมตร นำแม่พิมพ์ดังกล่าวไปวางบนแท่นเครื่องอัดความดันเพื่อขึ้นรูปให้เป็นแผ่น เมมเบรน โดยใช้ความดัน 3 ตัน เป็นเวลา 2 นาที นำแผ่นเมมเบรนที่ได้ไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3.3 องศาเซลเซียสต่อนาที

ตารางที่ 2.2 สารที่ใช้สังเคราะห์ PrBaCo₂O_{6.6} ปริมาณ 5 กรัม

สาร	ตัวย่อ	ปริมาณสารที่ใช้ (กรัม)		
		Pr ₆ O ₁₁	BaCO ₃	Co ₃ O ₄
PrBaCo ₂ O ₆	PBCO	1.7364	2.0132	1.6374

ตารางที่ 2.3 สารที่ใช้สังเคราะห์ PrBaCo_{2-x}Ni_xO_{6.6} (x=0.1, 0.2 และ 0.3) ปริมาณ 5 กรัม

สาร	ตัวย่อ	ปริมาณสารที่ใช้ (กรัม)			
		Pr ₆ O ₁₁	BaCO ₃	Co ₃ O ₄	NiO
PrBaCo _{1.9} Ni _{0.1} O ₆	PBC _{1.9} Ni _{0.1} O	1.7364	2.0132	1.5556	0.0762
PrBaCo _{1.8} Ni _{0.2} O ₆	PBC _{1.8} Ni _{0.2} O	1.7364	2.0132	1.4737	0.1524
PrBaCo _{1.7} Ni _{0.3} O ₆	PBC _{1.7} Ni _{0.3} O	1.7364	2.0132	1.3918	0.2286

ตารางที่ 2.4 สารที่ใช้สังเคราะห์ PrBaCo_{2-x}Mo_xO_{6.6} (x=0.1, 0.2 และ 0.3) ปริมาณ 5 กรัม

สาร	ตัวย่อ	ปริมาณสารที่ใช้ (กรัม)			
		Pr ₆ O ₁₁	BaCO ₃	Co ₃ O ₄	MoO ₃
PrBaCo _{1.9} Mo _{0.1} O ₆	PBC _{1.9} Mo _{0.1} O	1.7364	2.0132	1.5556	0.1454
PrBaCo _{1.8} Mo _{0.2} O ₆	PBC _{1.8} Mo _{0.2} O	1.7364	2.0132	1.4737	0.2879
PrBaCo _{1.7} Mo _{0.3} O ₆	PBC _{1.7} Mo _{0.3} O	1.7364	2.0132	1.3918	0.4275

2.3.1.3 การสังเคราะห์และเตรียมแผ่นอิเล็กโทรไลต์

สังเคราะห์อิเล็กโทรไลต์ La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ (LSGM) โดยซัง La₂O₃, SrCO₃, Ga₂O₃ และ MgO น้ำหนักดังตารางที่ 2.5 ทำการบดสารตั้งต้นในโถงอะลูมินาเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่ได้ไปบดให้ละเอียดในโถงอะลูมินาเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำการขึ้นรูปผงอิเล็กโทรไลต์ให้เป็นแผ่นเช่นเดียวกับการเตรียมแผ่นเมมเบรน โดยใช้ความดัน 3 ตัน เป็นเวลา 2 นาที นำแผ่นอิเล็กโทรไลต์ไปเผาซินเตอร์ที่ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อให้ได้แผ่นอิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนาแน่นสูง นำแผ่นอิเล็กโทรไลต์ความหนาแน่นสูงไปขัดผิวหน้าเพื่อให้ได้แผ่นอิเล็กโทรไลต์ที่บางจนได้ความหนาประมาณ 0.3 มิลลิเมตร แล้วนำแผ่นอิเล็กโทรไลต์ไปล้างทำความสะอาดผิวหน้าด้วยเครื่องล้างอัลตราโซนิก (Ultrasonic cleaner หรือ Sonicator) เป็นเวลา 20 นาที

ตารางที่ 2.5 สารที่ใช้เตรียมแผ่นอิเล็กโทรไลต์ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ ปริมาณ 8 กรัม

สาร	ตัวย่อ	ปริมาณสารที่ใช้ (กรัม)			
		La_2O_3	SrCO_3	Ga_2O_3	MgO
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	LSGM	4.8382	0.4872	2.4742	0.2660

2.3.1.4 การสังเคราะห์วัสดุแอโนด Ni-Fe

ชั่ง NiO ประมาณ 4.5 กรัม และ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 2.5289 กรัม ละลายด้วยน้ำขจัดไอออน (Deionized water, DI water) ที่อุณหภูมิประมาณ 40-50 องศาเซลเซียส จนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน และทิ้งไว้ที่อุณหภูมิดังกล่าวประมาณ 2 ชั่วโมง จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิให้กับสารละลายเพื่อระเหยน้ำจนสารละลายแห้งกลายเป็นผง นำผงที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำมาบดในโกร่งอะลูมินา ให้ละเอียดเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นนำกลับไปเผาแคลไซน์อีกครั้งที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

2.3.1.5 การเตรียมสารละลายดับเบิลเพอร์ออฟสไกด์สำหรับขั้วแคโทด

บดแผ่นดับเบิลเพอร์ออฟสไกด์ความหนาแน่นสูงให้ละเอียดเป็นเวลา 15-30 นาที จากนั้นชั่งผงดับเบิลเพอร์ออฟสไกด์หนัก 1 กรัม ผสมกับ Ethyl cellulose หนัก 0.06 กรัม นำมาบดให้เข้ากันในโกร่งอะเกต ค่อย ๆ หยด Monoisobutyrate ที่ละลายในขณะบดสาร จนได้จำนวนหยดครบ 17 หยด เพื่อให้สารมีความละเอียดมากและผสมเข้ากันได้เป็นอย่างดี

2.3.1.6 การเตรียมสารละลาย Ni-Fe สำหรับขั้วแอโนด

ทำเช่นเดียวกับการเตรียมสารละลายดับเบิลเพอร์ออฟสไกด์ โดยชั่ง Ni-Fe หนัก 1 กรัมมาบดผสมกับ Ethyl cellulose หนัก 0.06 กรัม ในโกร่งอะเกต แล้วเติม Monoisobutyrate 17 หยด

2.3.2 การตรวจสอบโครงสร้างของดับเบิลเพอร์ออฟสไกด์ด้วยเทคนิค XRD

นำแผ่นเมมเบรนของดับเบิลเพอร์ออฟสไกด์และแผ่นอิเล็กโทรไลต์ไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน โดยวิเคราะห์มุม 2θ ในช่วง 20-80 องศา

2.3.3 ศึกษาการนำไฟฟ้าด้วยวิธี 4 probe DC

นำแผ่นเมมเบรนเพอร์ออฟสไกด์ความหนาแน่นสูงมาตัดเป็นชิ้นงานที่มีลักษณะสี่เหลี่ยมผืนผ้า มีขนาดความกว้าง 5 มิลลิเมตร ยาว 12 มิลลิเมตร จากนั้นใช้กระดาษทรายแบบละเอียดขัดด้านข้างของแผ่นเมมเบรนให้เรียบ ทำการวัดความกว้าง ความยาว และความหนาของแผ่นเมมเบรนด้วยเวอร์เนียร์ คาลิปเปอร์ ทำการต่อขั้วไฟฟ้าโดยการนำลวดแพลทตินัม (Pt wire) ที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 99.95% ยาว 2 เซนติเมตร จำนวน 4 เส้น มาติดที่ชิ้นงานด้านข้าง 2 เส้น และตรงกลาง 2 เส้น ดังรูปที่ 2.1 โดยใช้โลหะแพลทตินัมเป็นตัวเชื่อมระหว่างชิ้นงานและลวดแพลทตินัม จากนั้นนำชิ้นงานที่ต่อลวดแล้วไปเผาที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3.3 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อให้ลวดติดกับชิ้นงาน จากนั้นต่อปลายลวดทั้ง 4 เส้น

กับโพรบ (Probe) ของเครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้า เริ่มทำการวัดการนำไฟฟ้าโดยการให้กระแสไฟฟ้าไปที่ปลายชิ้นงานทั้งสองข้าง และวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วที่ระยะทาง L ในช่วงอุณหภูมิ 300-800 องศาเซลเซียส แล้วนำค่าความต่างศักย์ที่วัดได้ไปคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด จากสมการที่ 2.1

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{L}{W \times T} \quad (2.1)$$

โดยที่ σ คือ ค่าการนำไฟฟ้า (S/cm)

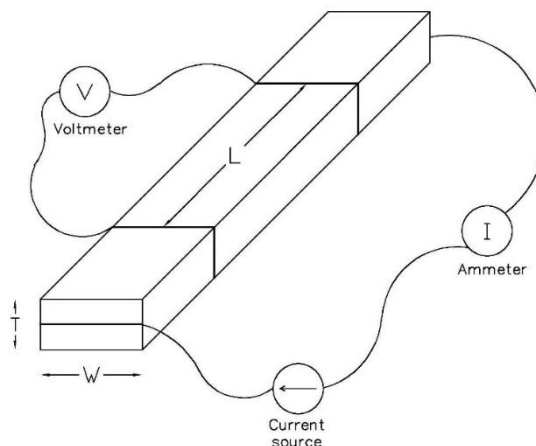
I คือ กระแสไฟฟ้าที่ผ่านเข้าไปในแผ่นเมมเบรน (A)

V คือ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (V)

L คือ ระยะระหว่างขั้ว (cm)

W คือ ความกว้างของแผ่นเมมเบรน (cm)

T คือ ความหนาของแผ่นเมมเบรน (cm)



รูปที่ 2.1 การติดลวดแพลททินัมเพื่อวัดการนำไฟฟ้าด้วยวิธี 4 probe DC

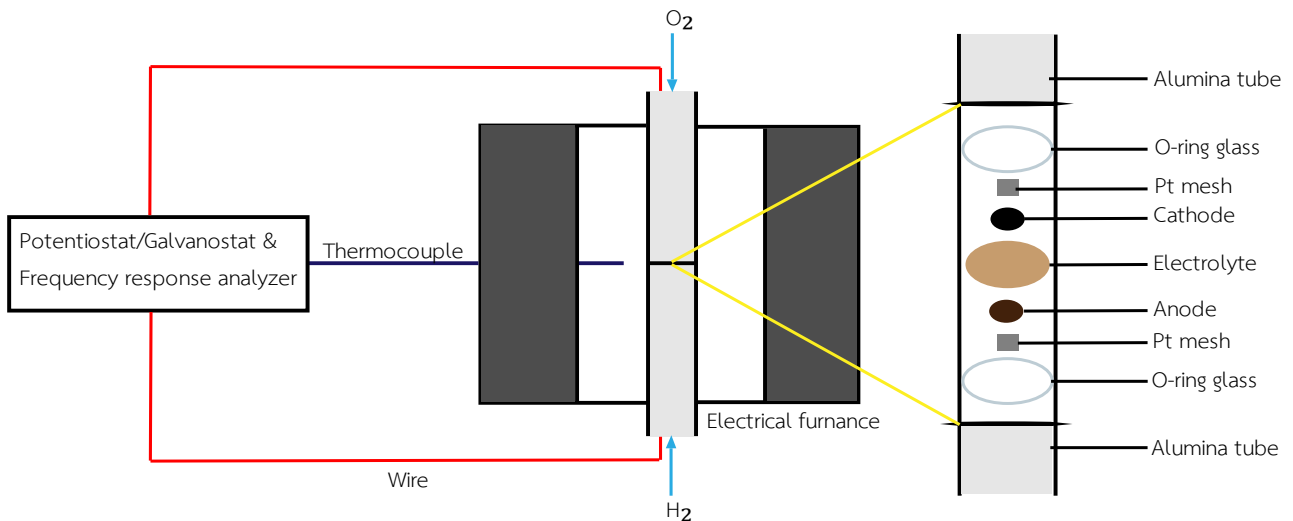
2.3.4 ศึกษาความเข้ากันได้ระหว่างสารดับเบิลเพอโรฟสไกต์และสารอิเล็กโทรไลต์

ซึ่งผงดับเบิลเพอโรฟสไกต์ $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_6$ ปริมาณ 1 กรัมและผงอิเล็กโทรไลต์ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ ปริมาณ 1 กรัม มาบดผสมกันในโถรง้อลูมินาเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วสารผสมที่ได้ไปวิเคราะห์หาโครงสร้างและชนิดด้วยเทคนิค XRD

2.3.5 ศึกษาความต้านทานไฟฟ้าด้วยเทคนิค Impedance spectrometry

นำสารละลายดับเบิลเพอโรฟสไกต์มาพิมพ์สกรีน (Screen) ที่ด้านบนของแผ่นอิเล็กโทรไลต์เพื่อขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทด และนำสารละลาย Ni-Fe มาพิมพ์สกรีนอีกด้านหนึ่งเพื่อขึ้นรูปเป็นขั้วแอโนด จากนั้นนำเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวไปเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที เพื่อให้ชิ้นงานติดกัน จากนั้นนำแหวนแก้ว (O-ring glass) และตะแกรงแพลททินัม (Pt mesh) มาประกบติดที่ขั้วทั้งสองข้าง แล้วนำชุดเซลล์ดังกล่าวไปวางลงบนท่ออะลูมินา

ที่อยู่ในเตาปฏิกรณ์ ดังรูปที่ 2.2 เริ่มให้อุณหภูมิเตาปฏิกรณ์จนถึง 1000 องศาเซลเซียส นาน 15 นาที เพื่อให้แหวนแก้วหลอมเหลวและเชื่อมเซลล์เดียวกับท่ออะลูมินาป้องกันการรั่วไหลของแก๊สในการเกิดปฏิกิริยา จากนั้นลดอุณหภูมิเตาปฏิกรณ์ลงจนถึง 800 องศาเซลเซียส และเปิดให้แก๊สออกซิเจนไหลเข้าสู่ระบบทางขั้วแคโทดด้วยอัตราการไหล 100 มิลลิลิตรต่อนาที และแก๊สไฮโดรเจนไหลเข้าสู่ระบบทางขั้วแอโนดด้วยอัตราการไหลเท่ากัน ทำการวัดค่าแรงดันวงจรเปิด (open circuit voltage, OCV) และความต้านทานไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่อุณหภูมิ 800, 700 และ 600 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



รูปที่ 2.2 การติดตั้งเซลล์เดี่ยวสำหรับวัดประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

2.3.6 ศึกษาสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน

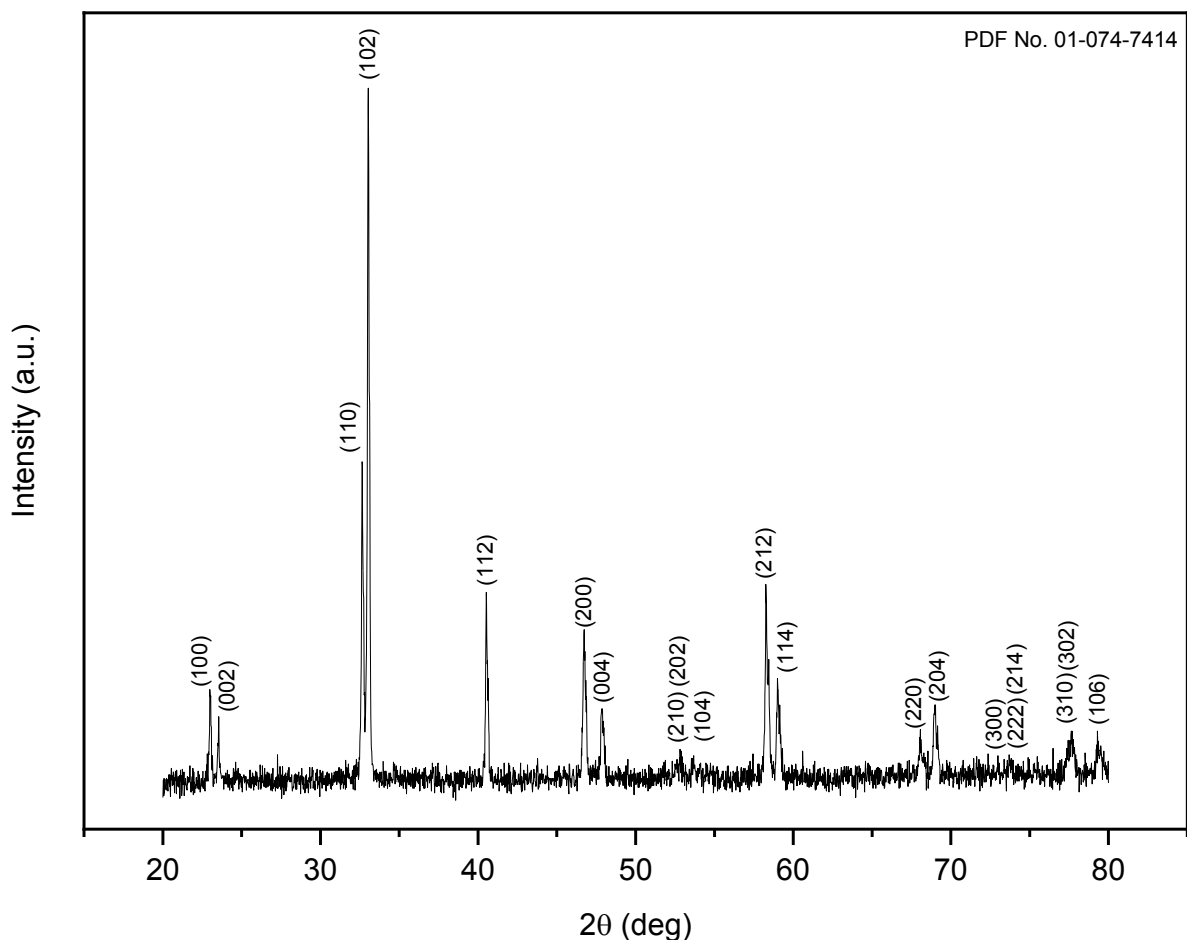
ขังสารดับเพลิงเพอรอฟสไกต์ที่สังเคราะห์ได้หนัก 6 กรัม นำไปอัดแผ่นที่ความดัน 5 ตัน เป็นเวลา 3 นาที จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3.3 องศาเซลเซียสต่อนาที นำแผ่นที่ได้มาตัดเป็นชิ้นงานมีลักษณะเป็นทรงสี่เหลี่ยมที่มีความยาวประมาณ 11 มิลลิเมตร ความกว้าง 5-7 มิลลิเมตร และความหนาประมาณ 4 มิลลิเมตร นำส่งตัวอย่างไปวิเคราะห์ที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวในช่วงอุณหภูมิ 30-1000 องศาเซลเซียส

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)

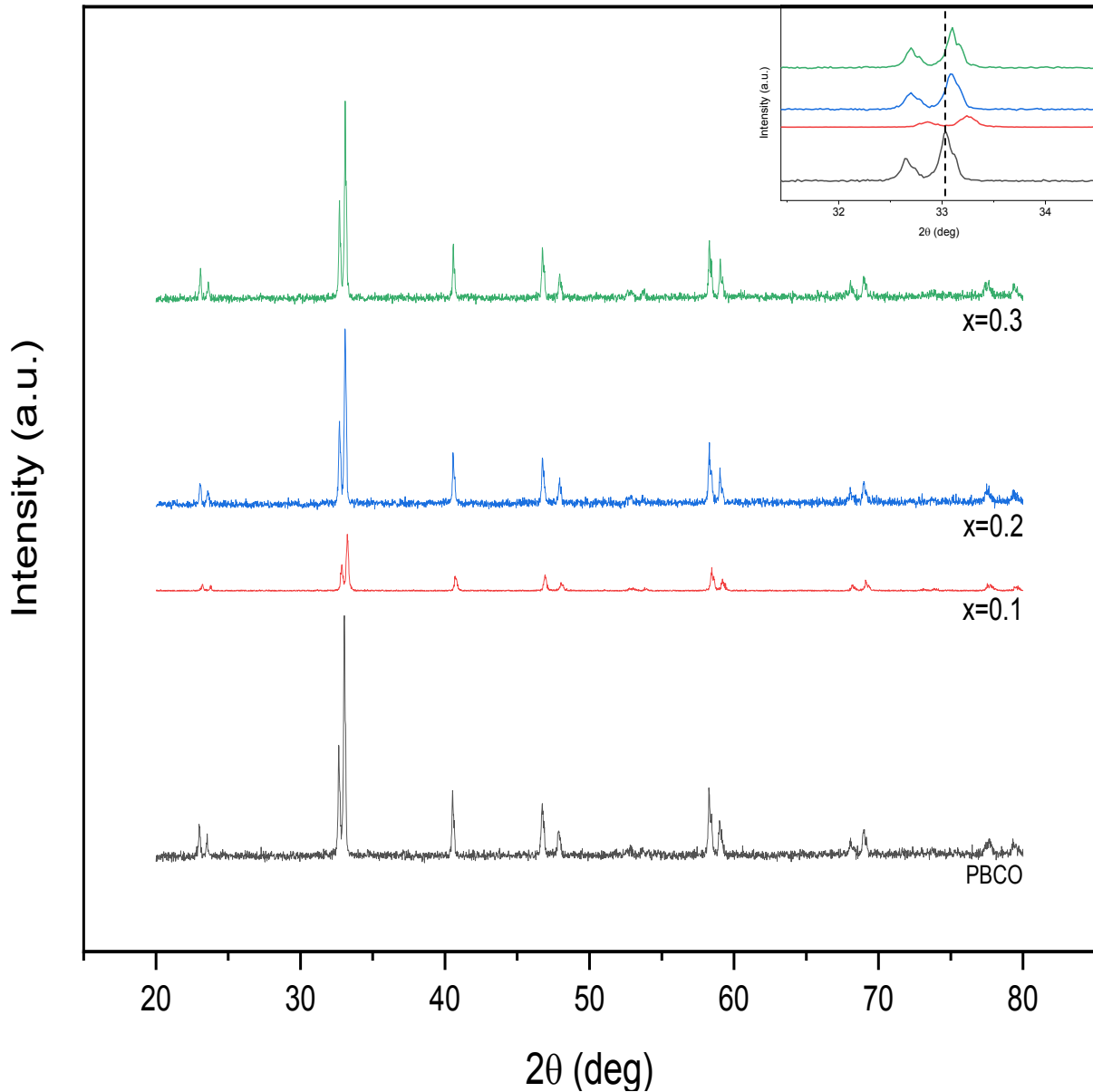
เมื่อทำการวิเคราะห์สารกลุ่มเพอโรฟสไกต์ 7 ชนิด ได้แก่ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6.8}$ (PBCO), $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6.8}$ และ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6.8}$ โดยที่ $x=0.1, 0.2$ และ 0.3 ด้วยเทคนิค XRD ให้เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันแฟรคโตแกรม ดังรูปที่ 3.1-3.3 ซึ่งจะเห็นได้ว่า $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6.8}$ เป็นโครงสร้างดับเบิลเพอโรฟสไกต์แบบออร์โทโรมบิกที่มีความบริสุทธิ์ โดยให้การหักเหแสงที่ระนาบ (100) (002) (110) (102) (112) (200) (004) (220) (204) (212) (114) (220) (204) (214) (302) (106) ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันแฟรคโตแกรมของ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6.8}$ (PBCO)

การแทนที่โลหะ Ni ในตำแหน่ง Co พบว่า $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6.8}$ ที่ $x=0.1-0.3$ เป็นโครงสร้างดับเบิลเพอโรฟสไกต์แบบออร์โทโรมบิกที่มีความบริสุทธิ์เช่นเดียวกับโครงสร้างพื้นฐาน PBCO โดยการแทนที่โลหะ Ni ในตำแหน่ง Co มีผลต่อโครงสร้างของดับเบิลเพอโรฟสไกต์เล็กน้อย เนื่องจาก Ni^{3+} (รัศมีไอออน 0.60 Å) มีขนาดเล็กกว่า Co^{3+} (รัศมีไอออน 0.61 Å) ส่งผลให้ยูนิตเซลล์มีขนาดเล็กลง ระยะห่างระหว่างระนาบน้อยลง ทำให้เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันแฟรคโตแกรมมีค่า 2θ มากขึ้น ตามกฎของแบรกก์ ดังรูปที่ 3.2 เมื่อเปรียบเทียบกับ

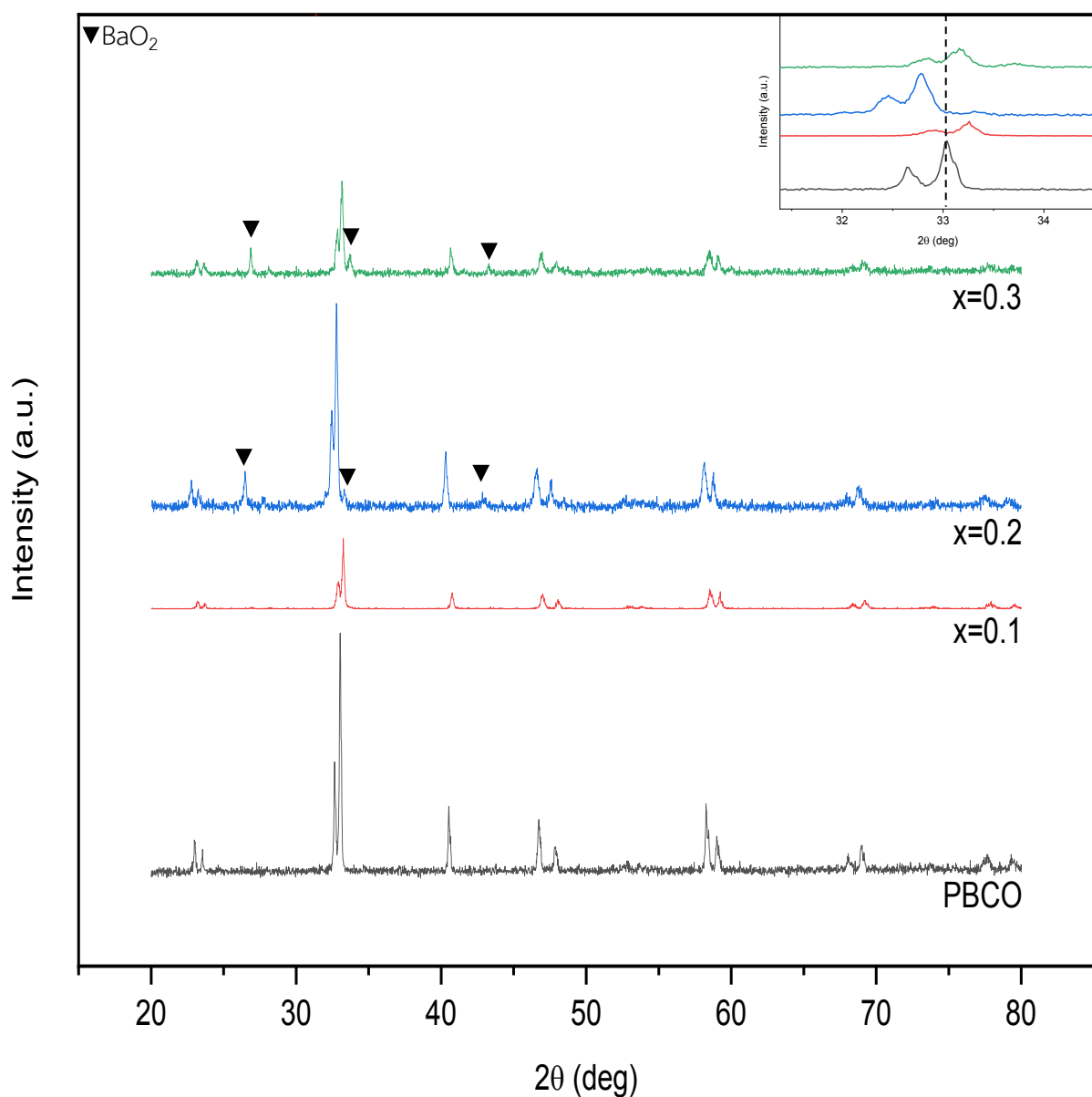
ค่าคงที่แลตทิซ ดังตารางที่ 3.1 พบว่าเพอโรฟสไกต์มีค่าคงที่แลตทิซสอดคล้องกับเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันแฟรกโตแกรม ในรูปที่ 3.2 ดังที่กล่าวมา สรุปได้ว่า การใส่ Ni ในโครงสร้าง ยูนิตเซลล์จะมีขนาดเล็กลง แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ Ni ในโครงสร้าง พบว่า เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันแฟรกโตแกรมมีค่า 2θ น้อยลง และค่าคงที่แลตทิซมีค่าเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก Ni มีเลขออกซิเดชันที่หลากหลาย ได้แก่ +2 และ +3 ทำให้ Ni^{3+} ถูกรีดิวซ์เป็น Ni^{2+} (รัศมีไอออน 0.69 Å) ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า Ni^{3+}



รูปที่ 3.2 เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันแฟรกโตแกรมของ PrBaCo_{2-x}Ni_xO_{6.8} ที่ x=0.1, 0.2 และ 0.3

เมื่อแทนที่ Co ด้วย Mo พบว่า PrBaCo_{2-x}Mo_xO_{6.8} ที่ x=0.1 เป็นโครงสร้างดับเบิลเพอโรฟสไกต์แบบออร์โทโรมบิกที่มีความบริสุทธิ์เช่นเดียวกับโครงสร้างพื้นฐาน PBCO โดยการแทนที่โลหะ Mo ในตำแหน่ง Co มีผลต่อโครงสร้างของดับเบิลเพอโรฟสไกต์ เนื่องจาก Mo⁶⁺ (รัศมีไอออน 0.59 Å) มีขนาดเล็กกว่า Co³⁺ (รัศมีไอออน 0.61 Å) ส่งผลให้ยูนิตเซลล์มีขนาดเล็กลง ระยะห่างระหว่างระนาบน้อยลง ทำให้เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันแฟรกโตแกรม

มีค่า 2θ มากขึ้น ตามกฎของแบรกก์ แต่ที่ $x=0.2-0.3$ มี BaO_2 เจือปนอยู่ (PDF No. 00-007-0233) ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 26, 33 และ 43 ดังรูปที่ 3.3 ทำให้เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันแฟรคโตแกรมมีค่า 2θ น้อยลง ซึ่งหมายความว่า ยูนิทเซลล์มีขนาดใหญ่ขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเกิดขึ้นของ BaO_2 ที่หลุดจากการแทนที่ Mo เข้าไปในโครงสร้าง ทำให้โครงสร้างเกิดการบิดเบี้ยว ซึ่งบ่งชี้ถึงข้อจำกัดของสัดส่วนการแทนที่ Mo ในโครงสร้างพื้นฐาน PBCO ควรอยู่ที่ประมาณ 0.1 หรืออาจเกิดจากการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของ Mo^{6+} [11] เป็น Mo^{4+} (รัศมีไอออน 0.65 Å) ที่มีขนาดใหญ่กว่า Co^{3+} และโครงสร้างมีความเป็นผลึกลดลง ซึ่งสังเกตได้จากพิกที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 33 องศา เมื่อเปรียบเทียบกับค่าคงที่แลตทิซ ดังตารางที่ 3.2 พบว่าเพอรอฟสไกต์มีค่าคงที่แลตทิซสอดคล้องกับเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันแฟรคโตแกรมในรูปที่ 3.3 ดังที่กล่าวมา นั่นคือ เมื่อเพิ่มปริมาณ Mo ในโครงสร้าง ยูนิทเซลล์จะมีขนาดเล็กลง



รูปที่ 3.3 เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันแฟรคโตแกรมของ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-d}$ ที่ $x=0.1, 0.2$ และ 0.3

เนื่องจากโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ที่สังเคราะห์มีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกซึ่งสามารถคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์โดยใช้ค่าระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (d-spacing, d) และค่า Miller indices ที่ประกอบด้วยตัวเลขสามตัวในวงเล็บ (h,k,l) ของพีคที่มีความเข้มสูงสุดในเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตแกรม ตามสมการที่ 3.1

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.1)$$

โดยที่ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบแลตทิซ (Å)

h, k, l คือ Miller indices

a, b, c คือ แลตทิซพารามิเตอร์ (Å)

ตารางที่ 3.1 ค่าคงที่แลตทิซของ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6.6}$ ที่ $x=0.1, 0.2$ และ 0.3

ปริมาณโลหะ (mol)	แลตทิซพารามิเตอร์ (Å)			
	a	b	c	ปริมาตร
0.0	1.5694	2.5795	7.8497	31.7777
0.1	1.5486	1.7700	2.5061	6.8693
0.2	1.5694	2.2455	2.7867	9.8206
0.3	1.5694	2.2455	2.7423	9.6641

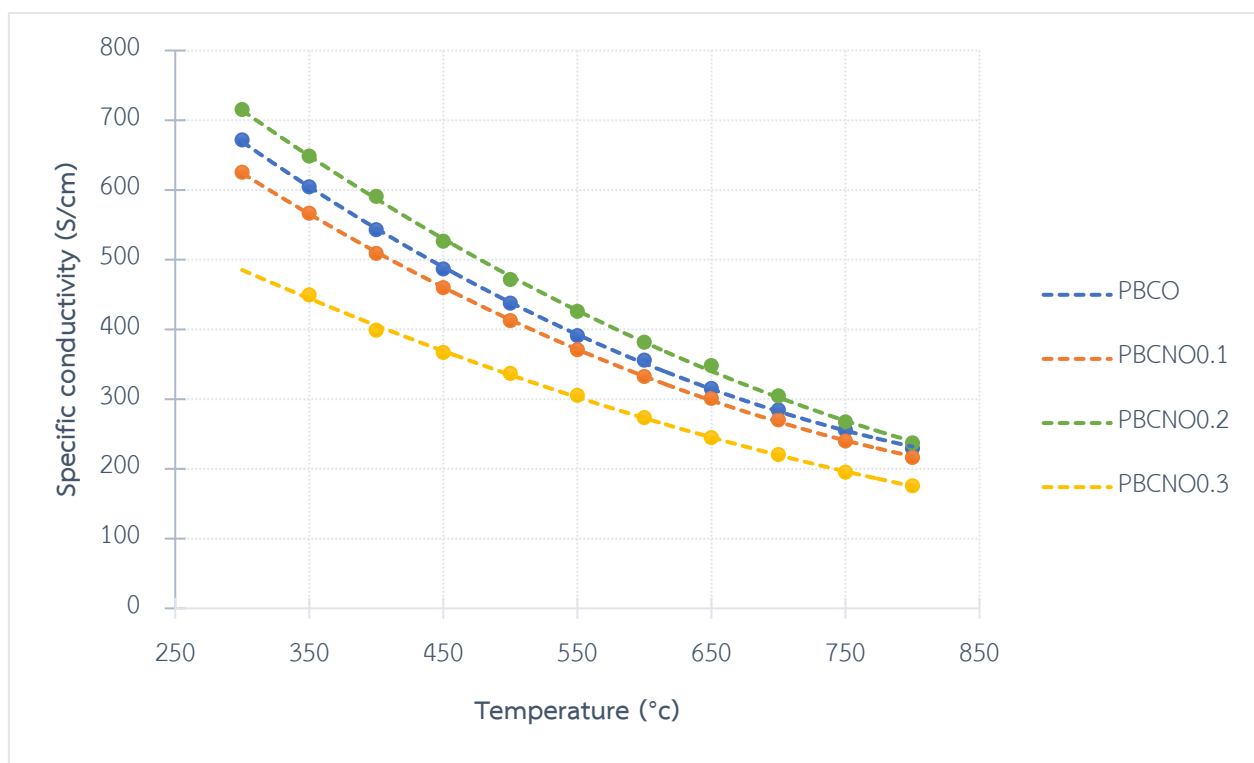
ตารางที่ 3.2 ค่าคงที่แลตทิซของ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6.6}$ ที่ $x=0.1, 0.2$ และ 0.3

ปริมาณโลหะ (mol)	แลตทิซพารามิเตอร์ (Å)			
	a	b	c	ปริมาตร
0.0	1.5694	2.5795	7.8497	31.7777
0.1	1.5436	1.6506	2.4799	6.3185
0.2	1.5908	6.4691	3.8171	39.282
0.3	1.5563	1.7587	2.6373	7.2185

3.2 การศึกษาการนำไฟฟ้าของสารดับเบิลเพอร์อฟสไกต์ด้วยเทคนิค 4 probe DC

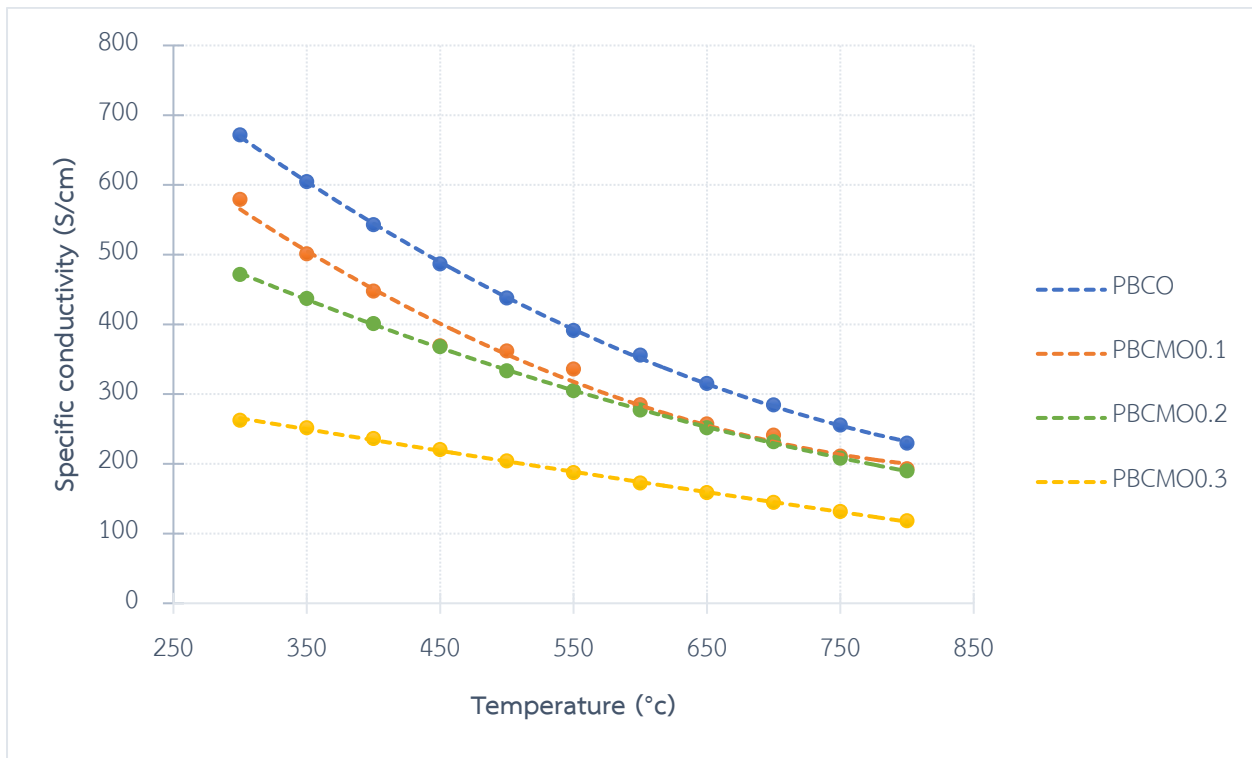
เมื่อวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารดับเบิลเพอร์อฟสไกต์ 7 ชนิด ได้แก่ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6.6}$ (PBCO), $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6.6}$ และ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6.6}$ โดยที่ $x=0.1, 0.2$ และ 0.3 ด้วยเทคนิค 4 probe DC ในช่วงอุณหภูมิ 300-800 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 3.4-3.5 จะเห็นได้ว่าค่าการนำไฟฟ้าลดลงที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น แสดงว่าวัสดุมีสมบัติการนำไฟฟ้าคล้ายแบบโลหะ กล่าวคือที่อุณหภูมิสูงโครงสร้างเกิดการสั่นอย่างมากจึงไปรบกวนการนำไฟฟ้าแบบออิเล็กทรอนิกส์

เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานมากเกินไปจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่และชนกันอย่างไร้ทิศทาง เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น หรืออาจมีสาเหตุมาจาก Co^{4+} ถูกรีดิวซ์เป็น Co^{3+} เนื่องจาก Co มีเลขออกซิเดชันที่หลากหลาย ได้แก่ +2, +3 และ +4 จึงทำให้ช่องว่างอิเล็กตรอนน้อยลง ส่งผลให้การนำไฟฟ้าแบบไอออนิกลดลง จากวัสดุที่เตรียมได้พบว่า $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6.6}$ ที่ $x=0.2$ จะมีค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะสูงที่สุดถึง 715 S/cm ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 3.4 อันเนื่องมาจากการแทนที่ Ni 0.2 โมลลงใน Co ส่งเสริมการนำไฟฟ้า เพราะ Ni มีอิเล็กตรอนมากกว่า Co ทำให้ภายในโครงสร้างมีอิเล็กตรอนเพิ่มมากขึ้น และเมื่อยูนิทเซลล์มีขนาดเล็กลงจึงทำให้เกิดการซ้อนทับระหว่างออร์บิทัล p ของออกซิเจนและออร์บิทัล d ของนิกเกิลเกิดได้ดีขึ้น อิเล็กตรอนจึงเคลื่อนที่ไปทั่วทั้งโครงสร้างได้ดี แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ Ni มากขึ้น พบว่าการนำไฟฟ้าลดลง อาจเนื่องจาก Ni^{3+} ถูกรีดิวซ์เป็น Ni^{2+} จึงทำให้ภายในโครงสร้างมีอิเล็กตรอนน้อยลง



รูปที่ 3.4 ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6.6}$ ที่ $x=0.1, 0.2$ และ 0.3

ส่วน $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6.6}$ ที่ $x=0.1-0.3$ มีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำกว่า PBCO และมีค่าการนำไฟฟ้าต่ำลงเมื่ออัตราส่วนการโด๊ป Mo ที่เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 3.5 เนื่องจาก Mo ที่มีประจุมากกว่า Co เข้าไปรบกวนการขนส่งอิเล็กตรอนของโซ่ Co-O-Co-O ส่งผลให้การนำไฟฟ้าแบบอิเล็กตรอนลดลง^[10] ทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนมากเกินไป ส่งผลให้อิเล็กตรอนไม่สามารถเคลื่อนที่ในโครงสร้างได้ ค่าการนำไฟฟ้าจึงลดลง



รูปที่ 3.5 ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6.8}$ ที่ $x=0.1, 0.2$ และ 0.3

การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในโครงสร้างสารดับเบิลเพอโรฟสไกต์สามารถอธิบายได้จากพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy, E_a) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากความชันของกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\sigma)$ กับ $1000/T$ ดังสมการที่ 3.2-3.3^[7,10]

$$\sigma = A \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

จะได้สมการเส้นตรง

$$\ln(\sigma) = \left(\frac{-E_a}{1000k_B}\right) \left(\frac{1000}{T}\right) + \ln(A) \quad (3.3)$$

โดยที่ σ คือ ค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะ (S/cm)

T คือ อุณหภูมิ (K)

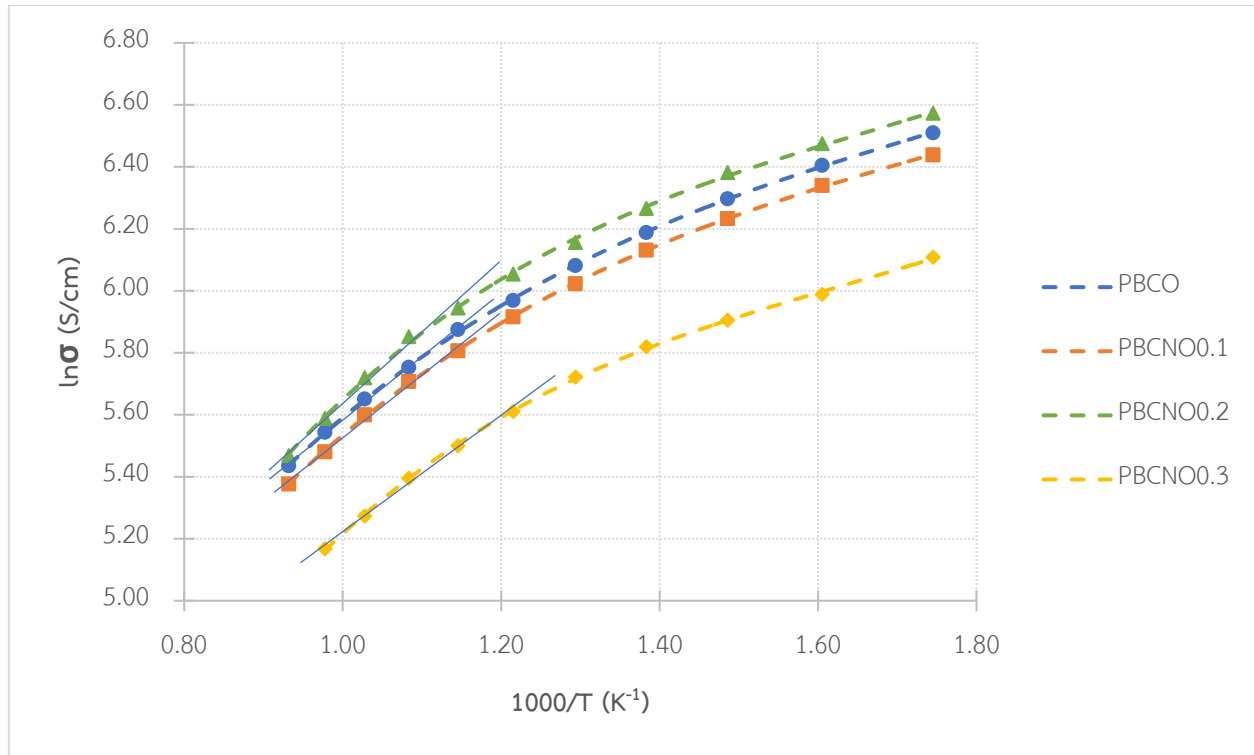
E_a คือ พลังงานก่อกัมมันต์สำหรับ Small polaron hopping mechanism (eV)

k_B คือ ค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์ (Boltzmann constant) เท่ากับ 8.6173303×10^{-5} eV/K

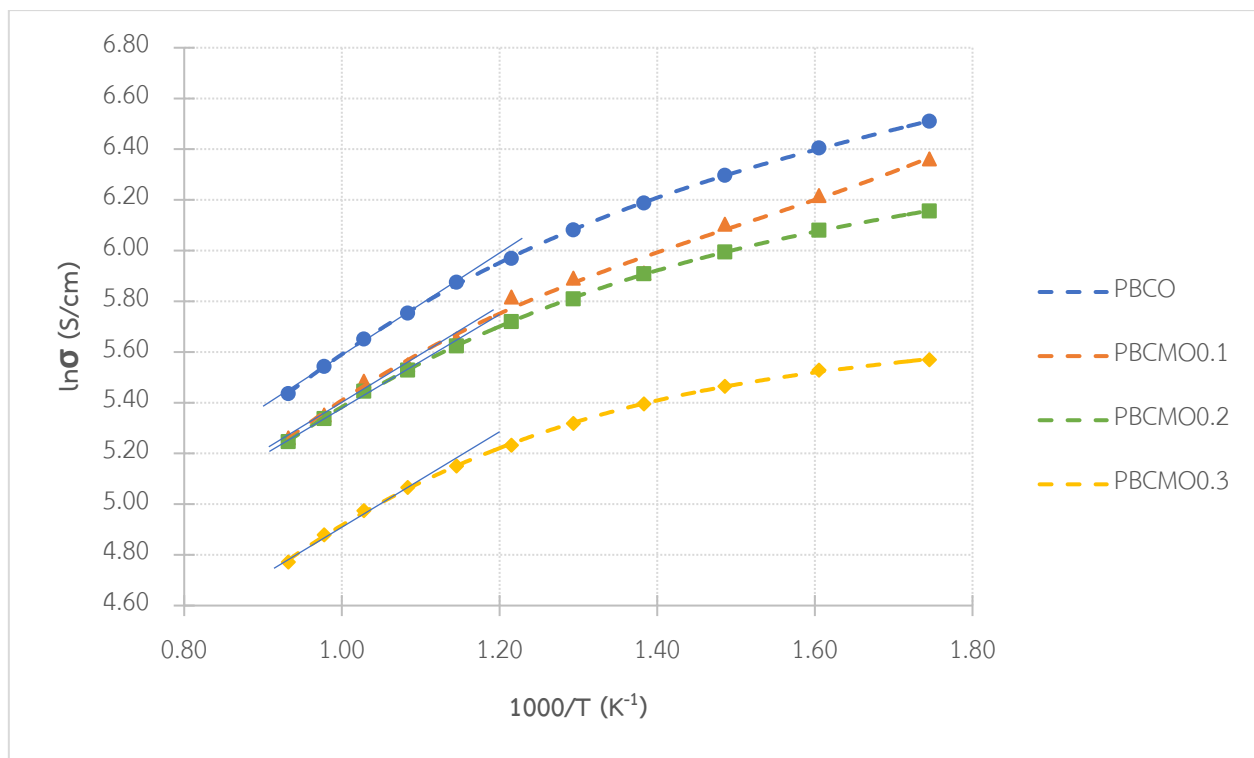
A คือ ค่าคงที่ (Pre-exponential constant)

เนื่องจากวัสดุมีสมบัติการนำไฟฟ้าคล้ายแบบโลหะ จึงทำให้มีความชันเป็นบวก ดังรูปที่ 3.6-3.7 ส่งผลให้พลังงานก่อกัมมันต์มีค่าติดลบ แสดงว่าอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้เอง แต่ที่อุณหภูมิต่ำกว่า

500 องศาเซลเซียส ($1000/T > 1.20\text{K}^{-1}$) ความชันลดลงจากเดิมเล็กน้อย แสดงว่าอิเล็กตรอนภายในโครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรม ส่งผลให้พลังงานก่อกัมมันต์เพิ่มขึ้น มีการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่มากขึ้น

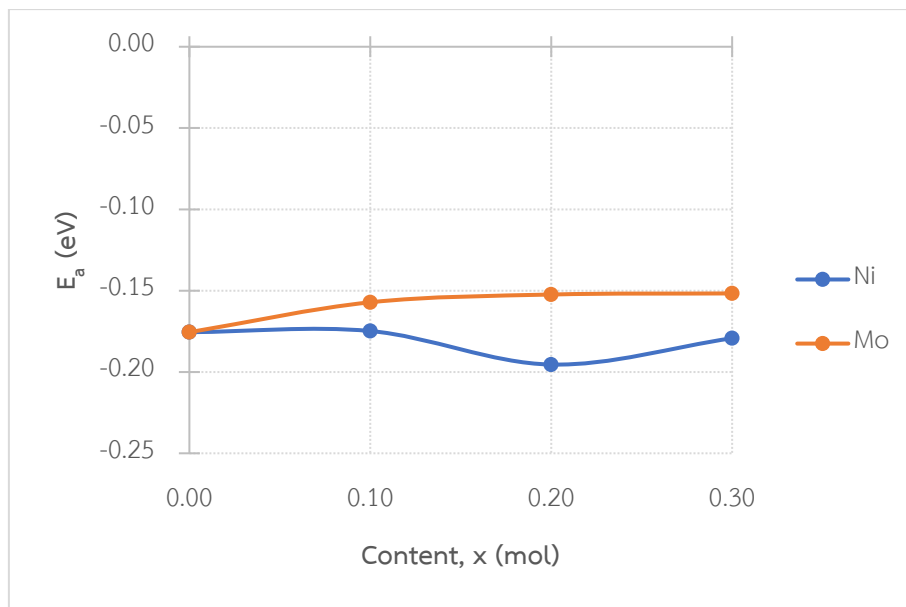


รูปที่ 3.6 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\sigma$ และ $1000/T$ ของ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0.1-0.3$) ที่อุณหภูมิ 300-800°C



รูปที่ 3.7 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\sigma$ และ $1000/T$ ของ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0.1-0.3$) ที่อุณหภูมิ 300-800°C

ซึ่งจะเห็นได้ว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของดับเบิลเพอร์อฟสไกต์ต้นแบบ PBCO มีค่าต่ำมากเมื่อแทนที่ Ni 0.2 โมล ดังรูปที่ 3.8 อันเนื่องมาจากการเพิ่มปริมาณ Ni ส่งผลให้เกิดช่องว่างอิเล็กทรอนิกส์มากขึ้น^[9] แสดงว่าอิเล็กทรอนิกส์สามารถเคลื่อนที่ผ่านโครงสร้างได้ดี เกิดการนำไฟฟ้าแบบอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งสอดคล้องกับค่าการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น ส่วนการแทนที่ Mo 0.1-0.3 โมล จะเห็นได้ว่าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าเพิ่มขึ้น แสดงว่าอิเล็กทรอนิกส์เกิดการเคลื่อนที่ได้ไม่ดี ทั้งนี้เนื่องมาจาก Mo มีเลขออกซิเดชันหลายค่า ได้แก่ +3, +4, +5 และ +6 อาจเกิดการเปลี่ยนเลขออกซิเดชันจาก Mo^{4+} เป็น Mo^{6+} ทำให้การนำไฟฟ้าแบบอิเล็กทรอนิกส์ลดลง และการเกิด BaO_2 เจือปนที่มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์^[25] จึงเกิดช่องว่างออกซิเจน ทำให้การนำไฟฟ้าแบบอิเล็กทรอนิกส์ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันแพรกกิงโตแกรม ทำให้มีค่าการนำไฟฟ้าลดลง



รูปที่ 3.8 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานก่อกัมมันต์และอัตราส่วนที่โดป Ni และ Mo

ตารางที่ 3.3 ค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะของ $PrBaCo_{2-x}Ni_xO_{6-\delta}$ ที่ $x=0.1, 0.2$ และ 0.3

	ค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะ (S/cm)							E _a (eV)
	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	มากที่สุด	
$PrBaCo_2O_{6-\delta}$	672	543	438	356	284	229	672	-0.18
$PrBaCo_{1.9}Ni_{0.1}O_{6-\delta}$	625	509	413	332	270	216	625	-0.17
$PrBaCo_{1.8}Ni_{0.2}O_{6-\delta}$	715	591	471	382	305	237	715	-0.20
$PrBaCo_{1.7}Ni_{0.3}O_{6-\delta}$	-	399	367	273	220	176	399	-0.18

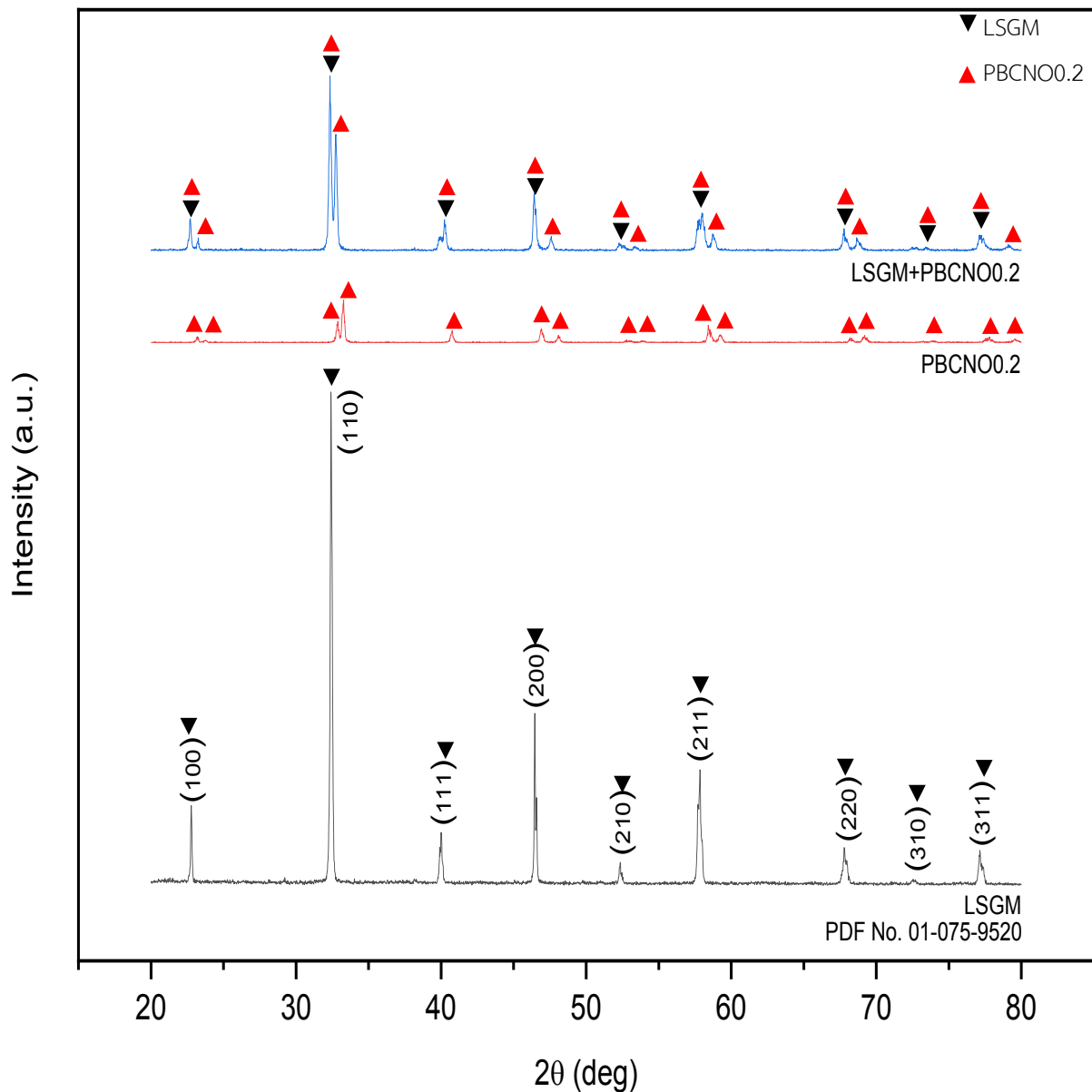
หมายเหตุ - ไม่สามารถวัดค่าได้

ตารางที่ 3.4 ค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะของ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6.6}$ ที่ $x=0.1, 0.2$ และ 0.3

	ค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะ (S/cm)							E_g (eV)
	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	มากที่สุด	
$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6.6}$	672	543	438	356	284	229	672	-0.18
$\text{PrBaCo}_{1.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{6.6}$	579	448	362	285	241	193	579	-0.16
$\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{6.6}$	471	401	333	277	232	190	471	-0.15
$\text{PrBaCo}_{1.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{6.6}$	262	236	204	172	145	118	262	-0.15

3.3 การศึกษาความเข้ากันได้ระหว่างสารเพอรอฟสไกต์และสารอิเล็กโทรไลต์

ในการขึ้นรูปเป็นเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวนั้น ความเข้ากันได้ของสารที่ใช้เป็นขั้วแคโทดและอิเล็กโทรไลต์มีความสำคัญเป็นอย่างมาก เนื่องจากอุณหภูมิในการใช้งานของเซลล์อาจส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารทั้งสองเกิดเป็นสารใหม่ได้ ทำให้การนำไฟฟ้าของสารลดลงหรือทำให้อายุการใช้งานของเซลล์สั้นลง จึงได้นำ $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.6}$ มาผสมกับสารอิเล็กโทรไลต์ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ หรือ LSGM แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันแฟรกโตแกรมที่ได้แสดงโครงสร้างผสมระหว่างดับเบิลเพอรอฟสไกต์และอิเล็กโทรไลต์ โดยโครงสร้างไม่มีการเปลี่ยนแปลงไปจากโครงสร้างของสารตั้งต้น ดังรูปที่ 3.8 แสดงว่า สารทั้งสองชนิดไม่ทำปฏิกิริยากัน จึงสามารถสรุปได้ว่า $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.6}$ สามารถเข้ากันได้กับสารอิเล็กโทรไลต์ LSGM



รูปที่ 3.9 เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันแฟรกโทแกรมของสารผสม $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.6}$ และ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ หลังการเผาที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3.4 การศึกษาความต้านทานไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวด้วยเทคนิค Impedance spectrometry

จากการวัดค่าการนำไฟฟ้าพบว่า $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.6}$ ให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดจึงได้นำมาทดสอบประสิทธิภาพการทำงานและความต้านทานไฟฟ้า เมื่อนำ $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.6}$ มาขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวของแข็งออกไซด์ที่มี LSGM เป็นอิเล็กโทรไลต์ และ Ni-Fe เป็นขั้วแอโนด นำไปวัดค่าแรงดันวงจรเปิด ทำให้สามารถหาค่าความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า และแรงดันไฟฟ้าได้ ดังสมการที่ 3.4-3.5

$$J = \frac{I}{A} \quad (3.4)$$

โดยที่ J คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (mA/cm^2)

I คือ กระแสไหลที่เป็นกระแสไฟฟ้าจากภายนอกเข้าไปในเซลล์ (mA)

A คือ พื้นที่ขั้วไฟฟ้า (cm^2)

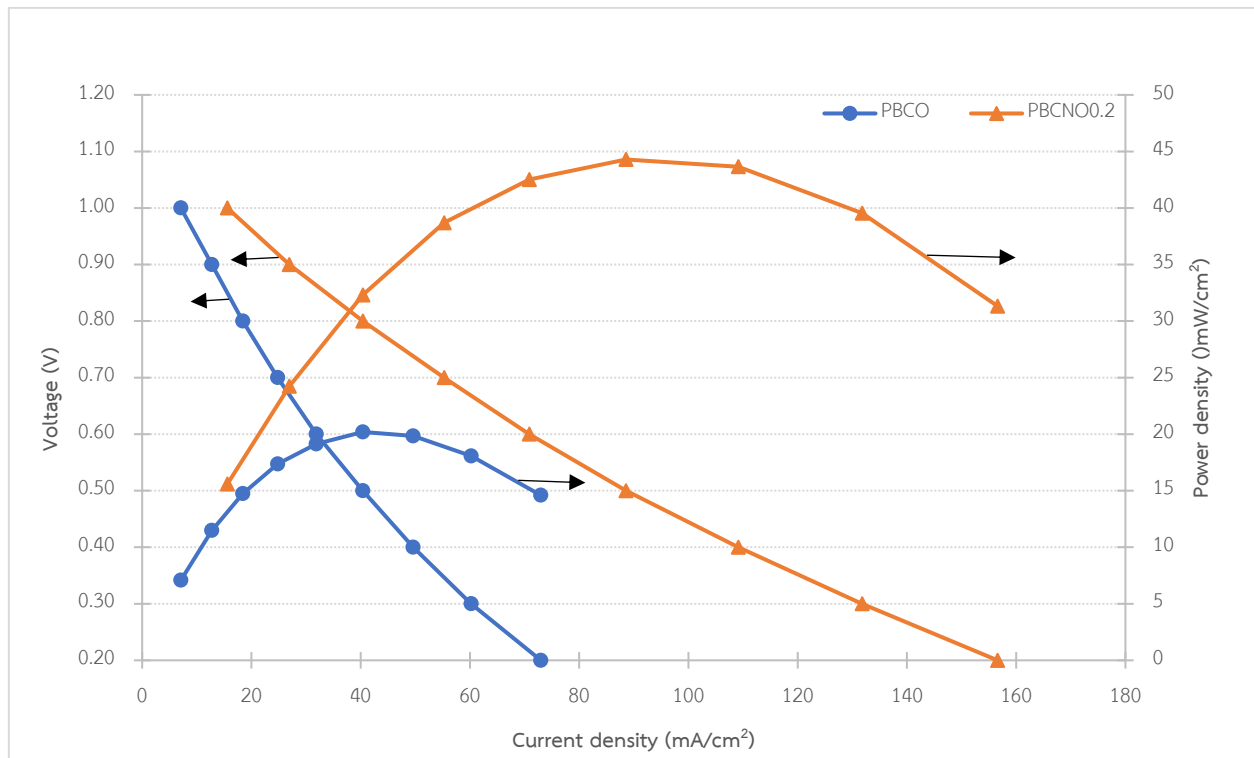
$$P = JE \quad (3.5)$$

โดยที่ P คือ ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (mW/cm^2)

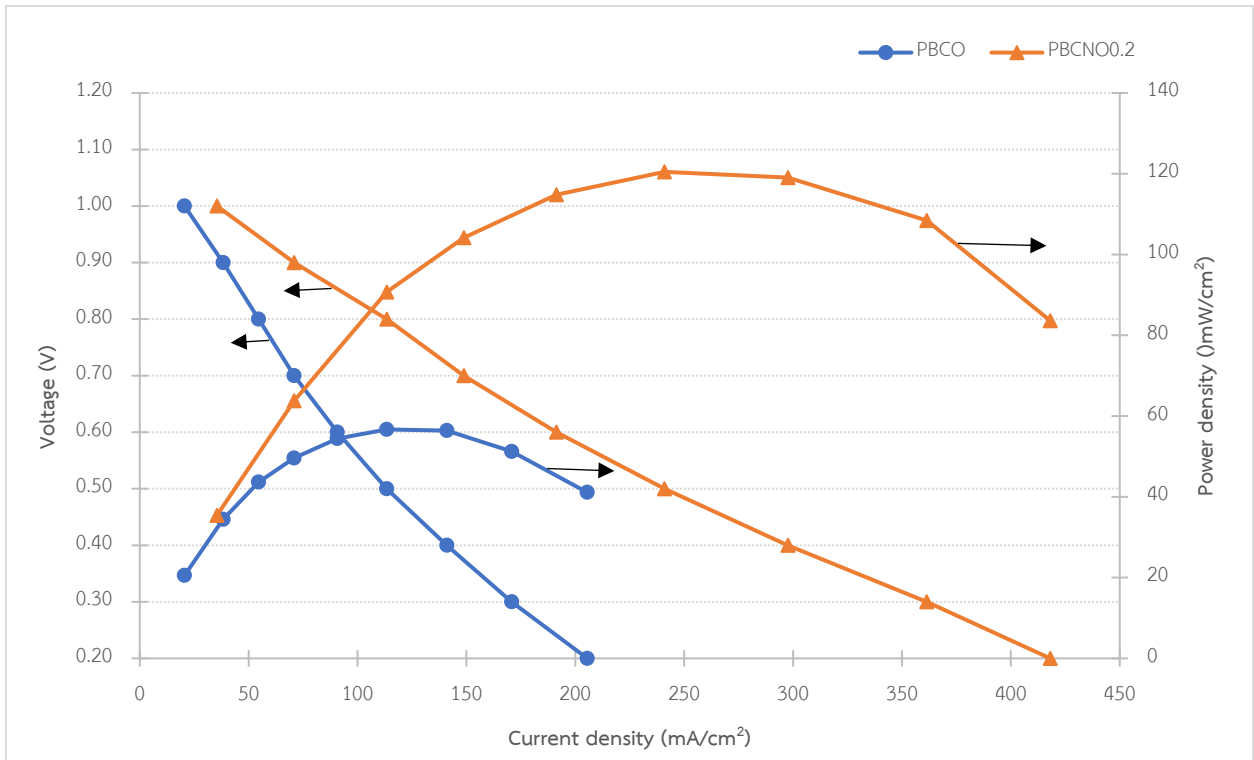
J คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (mA/cm^2)

E คือ แรงดันไฟฟ้า (V)

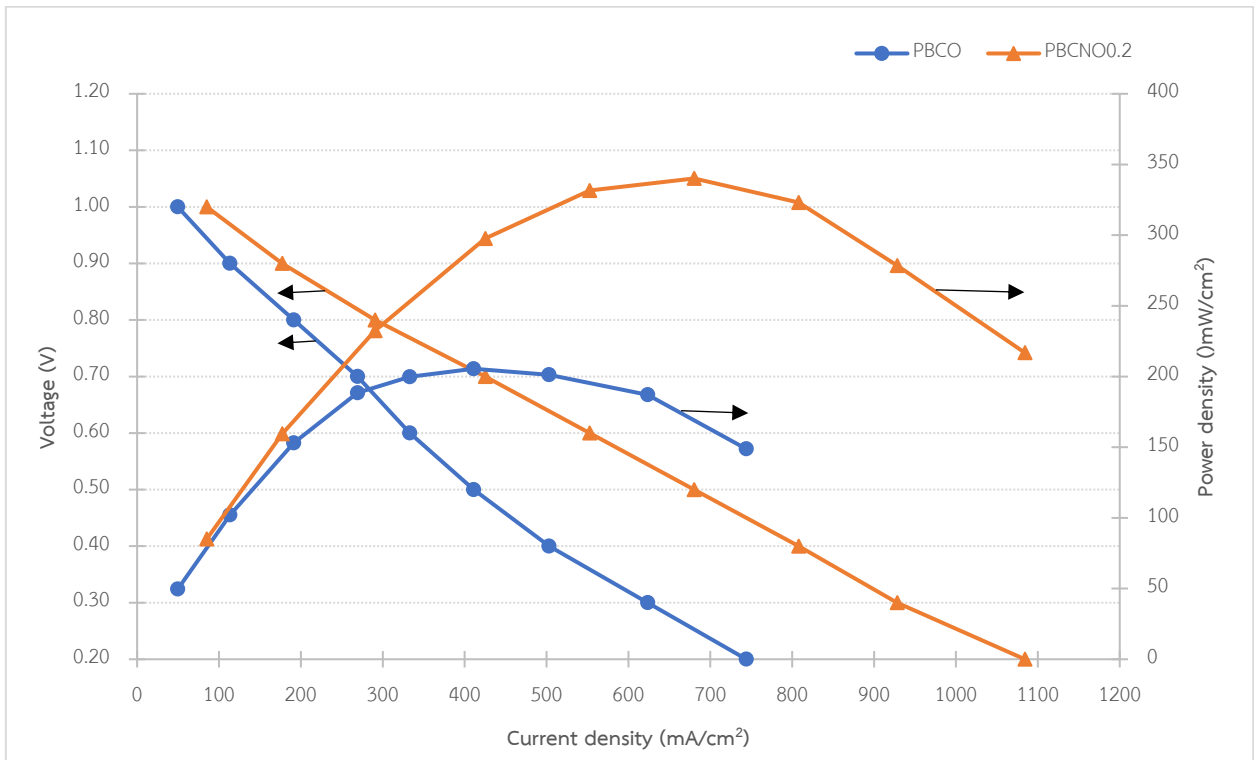
เพื่อประเมินประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ดังรูปที่ 3.9-3.11 จะเห็นได้ว่าเมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น (แกน x) ทำให้ $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.6}$ มีค่าแรงดันไฟฟ้า (แกน y ด้านซ้าย) สูงกว่าโครงสร้างพื้นฐาน PBCO ในทุกช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดลอง จากความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (แกน y ด้านขวา) และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แกน x) ที่จุดสูงสุดของกราฟให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่สูงถึง $44.29 \text{ mW}/\text{cm}^2$ $120.46 \text{ mW}/\text{cm}^2$ และ $340.13 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ที่อุณหภูมิ 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียสตามลำดับ ดังตารางที่ 3.5



รูปที่ 3.10 ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เดี่ยว $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6.6}$ และ $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.6}$ ที่อุณหภูมิ 600°C



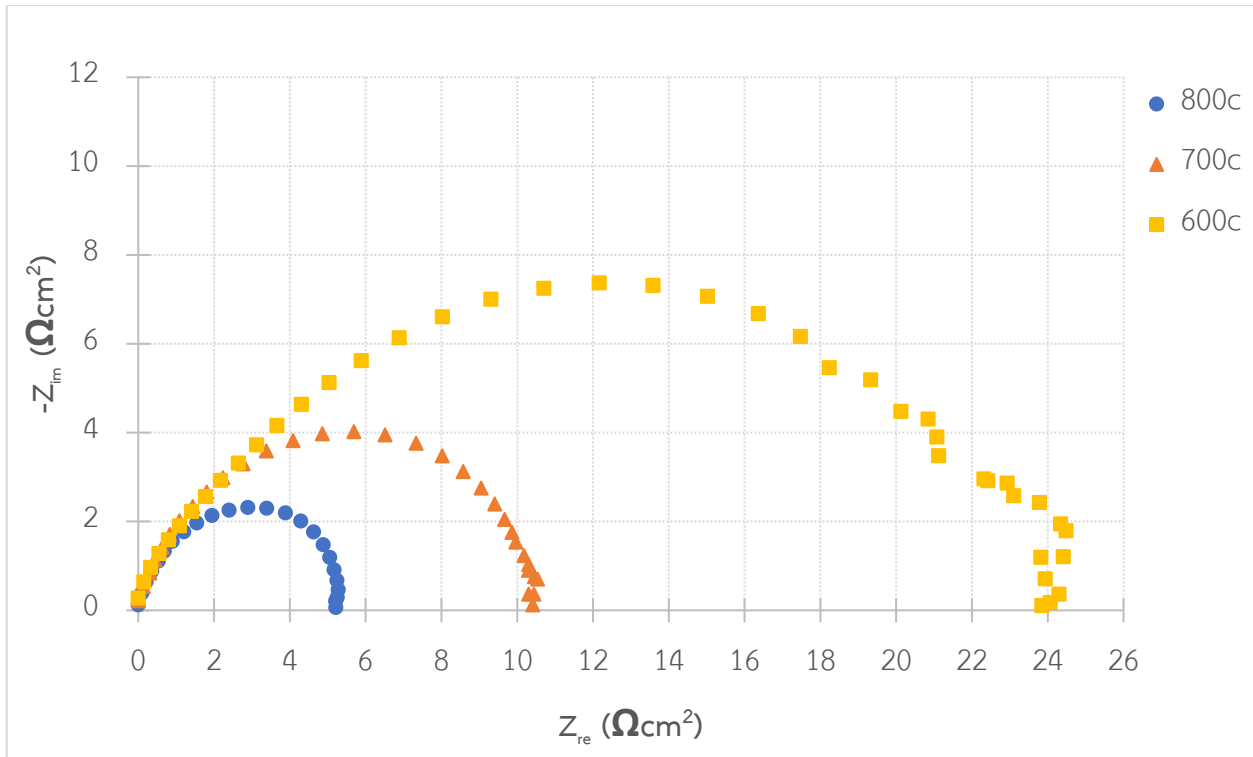
รูปที่ 3.11 ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เดี่ยว PrBaCo₂O_{6.6} และ PrBaCo_{1.8}Ni_{0.2}O_{6.6} ที่อุณหภูมิ 700°C



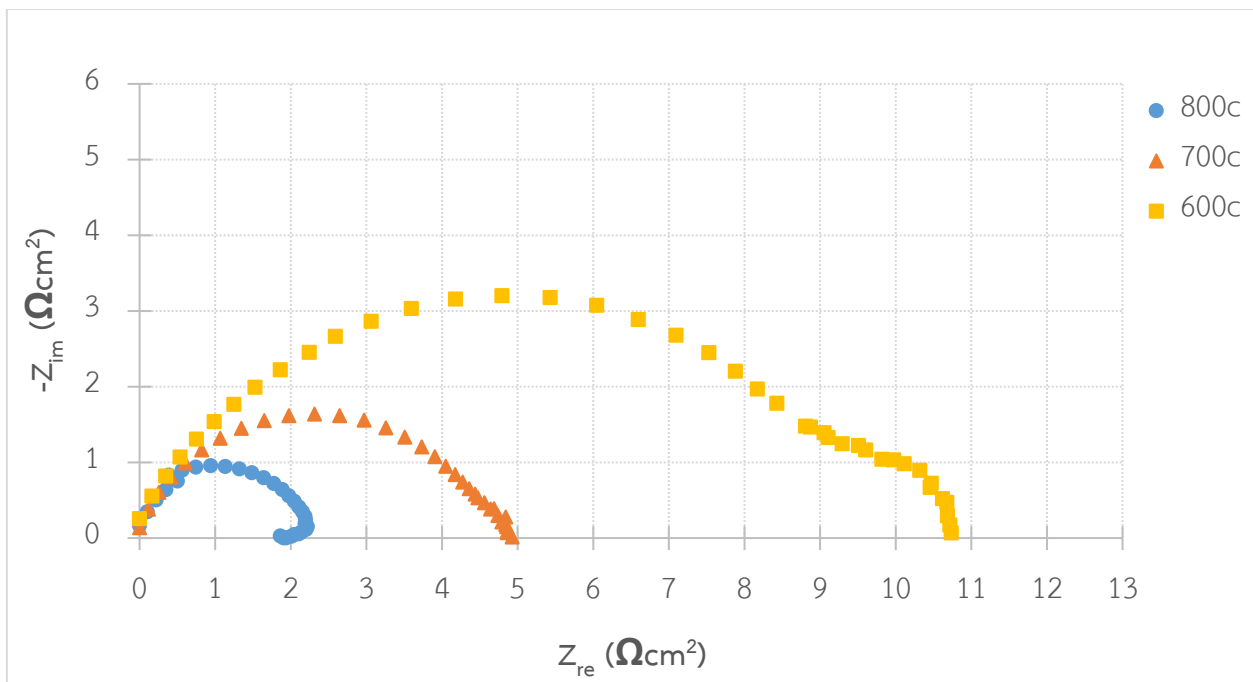
รูปที่ 3.12 ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เดี่ยว PrBaCo₂O_{6.6} และ PrBaCo_{1.8}Ni_{0.2}O_{6.6} ที่อุณหภูมิ 800°C

เมื่อวัดความต้านทานไฟฟ้าของเซลล์ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส จะเห็นได้ว่า PrBaCo_{1.8}Ni_{0.2}O_{6.6} มีความต้านทานไฟฟ้า 10.74 Ωcm², 4.93 Ωcm² และ 1.86 Ωcm² ที่อุณหภูมิ 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าค่าความต้านทานมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 3.12-3.13 ทั้งนี้เนื่องมาจาก

อิเล็กตรอนในอะตอมสามารถให้และ/หรือรับอิเล็กตรอนได้ดีที่อุณหภูมิสูง ทำให้มีค่าความต้านทานต่ำ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองจากความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสรุปได้ว่า $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.6}$ ให้ประสิทธิภาพในการทำงานดีกว่า PBCO โดยการให้กำลังไฟฟ้าที่มากกว่าและมีความต้านทานน้อยกว่า



รูปที่ 3.13 Nyquist plot สำหรับความต้านทานไฟฟ้าของ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6.6}$ ที่อุณหภูมิ 600-800°C



รูปที่ 3.14 Nyquist plot สำหรับความต้านทานไฟฟ้าของ $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.6}$ ที่อุณหภูมิ 600-800°C

ตารางที่ 3.5 ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทานของเซลล์เดี่ยว

ขั้วแคโทด	อุณหภูมิ (°C)	โพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Ωcm^2)	ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (mW/cm^2)
PrBaCo ₂ O _{6.6}	600	23.85	20.19
	700	10.41	56.69
	800	5.22	205.49
PrBaCo _{1.8} Ni _{0.2} O _{6.6}	600	10.74	44.29
	700	4.93	120.46
	800	1.86	340.13

3.5 การศึกษาสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน

ยังไม่มีผลการทดลอง เนื่องจากผู้วิจัยได้นำส่งตัวอย่างไปวิเคราะห์ที่ศูนย์เครื่องมือวิจัย จุฬาฯ ซึ่งอยู่ในช่วงปิดทำการอันเนื่องมาจากการแพร่ระบาดของโรคโควิด-19

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการทดลอง

สามารถสังเคราะห์ระดับเบิลเพอโรฟสไกต์ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6.6}$ ที่โดปด้วย Ni และ Mo ด้วยปฏิกิริยาที่สภาวะของแข็งได้ โดยการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง และทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก ความเข้ากันได้กับสารอิเล็กโทรไลต์ และสมบัติทางไฟฟ้าเคมี

การแทนที่ Ni และ Mo ลงในตำแหน่ง Co จะให้เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันแพรกกิงโตแกรมคล้ายกับโครงสร้างระดับเบิลเพอโรฟสไกต์ต้นแบบ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6.6}$ ที่มีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก (PDF No. 01-074-7414) โดยการเพิ่มปริมาณการแทนที่ของ Ni ยังให้โครงสร้างที่มีความบริสุทธิ์ แต่ส่งผลให้ยูนิตเซลล์มีขนาดเล็กลง เนื่องจากระยะระหว่างระนาบน้อยลง เมื่อศึกษาค่าการนำไฟฟ้าพบว่าวัสดุที่เติม Ni นี้มีพฤติกรรมคล้ายโลหะที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าสูงเมื่ออุณหภูมิต่ำ โดยการแทนที่ Ni 0.2 โมลในโครงสร้างต้นแบบให้ค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะสูงถึง 715 S/cm ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เนื่องจากออร์บิทัลเกิดการซ้อนทับได้ดี ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่สะดวกเมื่อนำไปขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่มี Ni-Fe เป็นขั้วแอโนด และ LSGM เป็นอิเล็กโทรไลต์ สามารถให้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงถึง 44.29, 120.46 และ 340.13 mW/cm² ที่อุณหภูมิ 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และมีความต้านทานไฟฟ้า 10.74, 4.93 และ 1.86 Ωcm^2 ที่อุณหภูมิ 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลมาจากการนำไฟฟ้าที่ดี และความเข้ากันได้ของ $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.6}$ กับสารอิเล็กโทรไลต์ LSGM โดยไม่พบร่องรอยการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารทั้งสอง ในขณะที่การแทนที่ด้วย Mo 0.2-0.3 โมลให้โครงสร้างผสมระหว่างระดับเบิลเพอโรฟสไกต์ต้นแบบและสาร BaO_2 เจือปน (PDF No. 00-007-0233) สิ่งนี้บ่งชี้ว่าสัดส่วนการแทนที่ของ Mo อยู่ที่ 0.1 โมล และการแทนที่ของ Mo ใน Co ส่งผลให้ยูนิตเซลล์มีขนาดเล็กลง ระยะระหว่างระนาบน้อยลง เช่นเดียวกันกับ Ni แต่การเติม Mo ให้ค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่าโครงสร้างต้นแบบ ดังนั้นงานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ว่า การแทนที่ Ni 0.2 โมลในตำแหน่ง Co ของระดับเบิลเพอโรฟสไกต์ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6.6}$ เพิ่มปริมาณการนำไฟฟ้าของระดับเบิลเพอโรฟสไกต์ได้ และสามารถนำไปพัฒนาหรือประยุกต์ใช้เป็นขั้วแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิปานกลาง

4.2 ข้อเสนอแนะ

- 4.2.1 ควรทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส จะทำให้แผ่นระดับเบิลเพอโรฟสไกต์มีความหนาแน่นมากขึ้น และวัดค่าการนำไฟฟ้าของแผ่นที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิดังกล่าว
- 4.2.2 โดป Ni และ Mo ที่อัตราส่วนอื่น ๆ เพิ่มเติม เพื่อให้เห็นแนวโน้มที่ชัดเจน
- 4.2.3 ควรวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงแบบสมมาตร (Symmetric cell) เพื่อประเมินประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับใช้เป็นขั้วแอโนด และลดปัจจัยอื่นที่จะส่งผลต่อความคลาดเคลื่อนในการวัดค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า

4.2.4 ตรวจสอบเลขออกซิเดชันของไอออนเมื่ออยู่ในโครงสร้างดับเบิลเพอโรฟสไกต์ เพื่อศึกษาพฤติกรรมและระบุสถานะทางออกซิเดชันของอะตอมภายในโครงสร้าง

เอกสารอ้างอิง

- [1] รจนา พรประเสริฐสุข, เซลล์เชื้อเพลิง...อุปกรณ์ผลิตพลังงานไฟฟ้าแห่งอนาคต, *วารสารเทคโนโลยีวัสดุ*, **2553**, 60, 26-32.
- [2] ภาวดี อังค์วัฒน์, เซลล์เชื้อเพลิง: พลังงานทางเลือกแห่งอนาคต, *วารสารเทคโนโลยีวัสดุ*, **2546**, 29-32.
- [3] อมรชัย อารณวิธานพ, เซลล์เชื้อเพลิง. สืบค้นจาก. <http://www.chulapedia.chula.ac.th/index.php?title=เซลล์เชื้อเพลิง> (เข้าถึงข้อมูล 17 มีนาคม 2563).
- [4] Q.-A. Huang, R. Hui, B. Wang, J. Zhang, A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis, *Electrochimica Acta*, **2007**, 52(28), 8144-8164.
- [5] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, *Progress in Materials Science*, **2015**, 72, 141-337.
- [6] S. Sui, G.H. Xiu, Fuels and fuel processing in SOFC applications, *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century (Second Edition)*, **2016**, 461-495.
- [7] H. Togano, K. Asai, S. Oda, H. Ikeno, S. Kawaguchi, K. Oka, K. Wada, S. Yagi, I. Yamada, Highly active hydrogen evolution catalysis on oxygen-deficient double-perovskite oxide $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6.8}$, *Materials Chemistry Frontiers*, **2020**, 4, 1519-1529.
- [8] A.S. Bangwal, P.K. Jha, P.K. Dubey, M.K. Singh, A.S.K. Sinha, S. Vasant, P.A. Jha, S. Prabhakar, Porous and highly conducting cathode material $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6.8}$: bulk and surface studies of synthesis anomalies, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2019**, 21, 14701-14712.
- [9] B.V. Politov, A. Yu. Suntsov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, V.L. Kozhevnikov, High-temperature defect thermodynamics of nickel substituted double-perovskite cobaltite $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6.8}$ ($x=0.2$), *Journal of Alloys and Compounds*, **2017**, 727, 778-784.
- [10] X. Jingsheng, C. Hongdong, H. Guodong, Z. Leilei, S. Zhaoyuan, L. Wen, Z. Lei, W. Li, Characterization of high-valence Mo-doped $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathodes for IT-SOFCs, *Journal of Alloys and Compounds*, **2020**, 842.
- [11] S. Mattia, J. Chunli, G, Yang, C. Dengjie, C. Francesco, Nb-substituted $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as a cathode for solid oxide fuel cells: A systematic study of structural, electrical, and electrochemical properties, *International journal of hydrogen energy*, **2017**, 42, 19204-19215.
- [12] Z. Ling, S. Junchong, H. Beibei, C. Fanglin, X. Changrong, Synthesis, characterization and evaluation of $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *International journal of hydrogen energy*, **2011**, 36, 3658-3665.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [13] L. Xiangnan, J. Xuening, X. Hongxia, X. Quili, J. Lei, S. Yuchao, Z. Qingyu, Scandium-doped PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{6-δ} oxides as cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cell, *International journal of hydrogen energy*, **2013**, 38, 12035-12042.
- [14] M.K. Mahapatra, P. Singh, Chapter 24 Fuel Cells: Energy Conversion Technology, *Future energy (Second Edition)*, **2014**, 511-547.
- [15] FuelCellsWorks, Solid Oxide Fuel Cell. สืบค้นจาก. <https://fuelcellsworks.com/knowledge/technologies/sofc/> (เข้าถึงข้อมูล 28 มกราคม 2564).
- [16] U.S. Department of energy, Comparison of Fuel Cell Technologies. สืบค้นจาก. <http://www.hydrogenandfuelcells.energy.gov> (เข้าถึงข้อมูล 31 มกราคม 2564)
- [17] T. Ishihara, Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel cells, *Fuel cells and hydrogen energy*, **2009**.
- [18] T. Ishihara, Inorganic Perovskite Oxides, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, **2017**, 1405-1420.
- [19] A.V. Nikonov, K.A. Kuterbekov, K.Zh. Bekmyrza, N.B. Pavzderin, A brief review of conductivity and thermal expansion of perovskite-related oxides for SOFC cathode, *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials*, **2018**, 2(3), 274-292.
- [20] อนุรักษ์กันต์ ใจหาญ, การแทนที่โลหะแลนทานาในดีไนต์เบิลเพอโรฟสไกต์ออกไซด์ Sr₂FeMo_{0.8}Co_{0.2}O₆ สำหรับใช้เป็นขั้วแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง, โครงการการเรียนการสอนเพื่อนเสริมประสบการณ์ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ปีการศึกษา 2552.
- [21] ศุภฤกษ์ เห็นประเสริฐแท้, ทำไมต้องมีเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์, *วารสารเทคโนโลยีวัสดุ*, **2555**, 66, 12-18.
- [22] R. Serway, J. Jewett, Diffraction of X-Rays by Crystals, *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics*, Cengage Learning Inc., California, United States, **2015**, 1174-1175.
- [23] Gamry Instruments, Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. สืบค้นจาก. <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> (เข้าถึงข้อมูล 3 กุมภาพันธ์ 2564).
- [24] CIRCUIT GLOBE, Difference Between Resistance and Impedance. สืบค้นจาก. <https://circuitglobe.com/difference-between-resistance-and-impedance.html> (เข้าถึงข้อมูล 8 กุมภาพันธ์ 2564).
- [25] National Center for Biotechnology Information, Barium peroxide. สืบค้นจาก. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Barium-peroxide> (เข้าถึงข้อมูล 29 เมษายน 2564).

ภาคผนวก ก

ตารางที่ ก-1 รัศมีไอออนของไอออนโลหะบางชนิด

ไอออนโลหะ	ประจุไอออน	เลขโคออดิเนชัน	รัศมีไอออน (Å)
Pr	+3	6	0.99
	+4		0.85
Ba	+2	6	1.35
		12	1.61
Co	+2 (Low spin)	6	0.65
	+2 (High spin)		0.745
	+3 (Low spin)		0.545
	+3 (High spin)		0.61
	+4 (High spin)		0.53
Ni	+2	6	0.69
	+3 (Low spin)		0.56
	+3 (High spin)		0.60
Mo	+3	6	0.69
	+4		0.65
	+5		0.61
	+6		0.59

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวปยุณาพร คำแดง เกิดเมื่อวันที่ 31 เดือนมีนาคม พ.ศ. 2541 ที่จังหวัดนครพนม สำเร็จการศึกษา
ชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนปิยะมหาราชาลัย จังหวัดนครพนม ปีการศึกษา 2559 เคยได้รับรางวัล
รองชนะเลิศอันดับ 2 โครงการรางวัลนักคิดสิ่งประดิษฐ์รุ่นใหม่ สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) พ.ศ. 2559
เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2560 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 47 ตำบลอาจสามารถ. อำเภอเมืองนครพนม จังหวัดนครพนม
รหัสไปรษณีย์ 48000 อีเมล punyaporn.khamdaeng@gmail.com