



โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ	การแทนที่โลหะแลนทานาในดัดเบิ้ลเพอโรฟสไกต์ออกไซด์ $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ สำหรับใช้เป็นขั้วแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ ของแข็ง Ln doped $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ double perovskite oxide (Ln = La, Pr, Gd, and Sm) as anode materials for solid oxide fuel cell	
ชื่อนิสิต	นางสาวณัฐกานต์ ใจหาญ	เลขประจำตัว 5933033423
ภาควิชา	เคมี	
ปีการศึกษา	2562	

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โครงการ การแทนที่โลหะแลนทาไนด์ในดับเบิลเพอโรฟสไกต์ออกไซด์ $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ สำหรับใช้เป็น
ขั้วแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

โดย นางสาวณัฐกานต์ ใจหาญ

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

1. รองศาสตราจารย์ ดร.สันติ ทิพยางค์ ประธานกรรมการ
2. รองศาสตราจารย์ ดร.เสาวรักษ์ เฟื่องสวัสดิ์ กรรมการ
3. รองศาสตราจารย์ ดร.โสภณวดี ไชยอนันต์สุจิริต อาจารย์ที่ปรึกษา

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี



(รองศาสตราจารย์ ดร.โสภณวดี ไชยอนันต์สุจิริต)

อาจารย์ที่ปรึกษา



(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ ๒๕ เดือน พฤษภาคม พ.ศ. ๒๕๖๓

Project Title Ln doped $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ double perovskite oxide (Ln = La, Pr, Gd, and Sm) as anode materials for solid oxide fuel cell

Student Name Mrs. Nuttakarn Jaiharn Student ID 5933033423

Advisor Name Associate Professor Dr. Soamwadee chaianansutcharit

Abstract

Double perovskites, $\text{Sr}_{2-x}\text{Gd}_x\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ (SGFMCO) $\text{Sr}_{2-x}\text{Sm}_x\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ (SSFMCO) $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ (SLFMCO) and $\text{Sr}_{2-y}\text{Pr}_y\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ (SPFMCO) ($x = 0.0, 0.3, 0.5$ and 1.0 , $y = 0.0, 0.5$ and 1.0) were synthesized in air by solid state reaction with calcination and sintering temperatures of 1000°C and 1300°C for 12 hours. Double perovskite structure was studied by X-ray diffractometer. XRD pattern showed double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ as a major phase and SrMoO_4 as a minor phase impurity. $\text{Sr}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$, $\text{Sr}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$, $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ and $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ showed the highest electrical conductivity of 20.91, 14.97, 15.42 and 19.78 S cm^{-1} and the lowest activation energy (E_a) of 18.08, 16.01, 18.34 and 15.17 kJ mol^{-1} , respectively.

Keywords: Double perovskite, Solid oxide fuel cell, SFMCO

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและรายงานฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดีเนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์จากอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ
รองศาสตราจารย์ ดร.โสภณวดี ไชยอนันต์สุจริต ที่ได้กรุณาให้ความรู้ คำปรึกษา และคำแนะนำต่างๆ ที่เป็น
ประโยชน์ ตลอดจนแนวคิดในการแก้ปัญหาตลอดช่วงระยะเวลาการทำวิจัย รวมทั้งช่วยตรวจทานแก้ไข และ
ปรับปรุงรายงานด้วยความเอาใจใส่เป็นอย่างดี และขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สันติ ทิพยงค์ และ
รองศาสตราจารย์ ดร.เสาวรักษ์ เฟื่องสวัสดิ์ ที่กรุณาสละเวลาอันมีค่าให้เกียรติเป็นกรรมการสอบในงานวิจัยครั้งนี้

ขอขอบพระคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ทำงานวิจัย
เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีต่างๆ ที่ใช้ในงานวิจัยให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมีทุกท่านที่ได้ให้ความรู้และทักษะต่างๆ ที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้
ในงานวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณ นางสาวยุพดี อึ้งอารมณ์ นิสิตปริญญาเอก ที่ได้ให้ความรู้ คำแนะนำและความช่วยเหลืออย่าง
ดีตลอดมา ทั้งในด้านวิชาการและด้านการดำเนินงานวิจัย

ท้ายนี้ ขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และสมาชิกในครอบครัวของผู้วิจัยที่ได้มอบความรักและเป็น
กำลังใจที่ดีเสมอมา รวมทั้งพี่ๆ เพื่อนๆ น้องๆ ในภาควิชาเคมีทุกคน ที่ทำให้ผู้วิจัยสามารถผ่านพ้นอุปสรรคได้ด้วยดี
จนเสร็จสิ้นการวิจัย ผู้วิจัยจะระลึกถึงความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวมาแล้ว รวมทั้งบุคคลที่ไม่ได้เอ่ยนามไว้ ณ
ที่นี้ตลอดไป

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	ก
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูปภาพ	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
1.4 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับโครงการ	3
1.4.1 เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell)	3
1.4.2 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง	5
1.4.3 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)	6
1.4.4 เพอรอฟสไกต์ (Perovskite)	8
1.4.5 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ	10
บทที่ 2 วิธีการทดลอง	12
2.1 สารเคมี	12
2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	12
2.2.1 เตาเผา (Furnace)	12
2.2.2 เครื่อง XRD	12
2.3 วิธีการทดลอง	13
2.3.1 การสังเคราะห์สาร	13
2.3.2 การตรวจสอบสมบัติของดัดเบิลเพอรอฟสไกต์	13
บทที่ 3 ผลการทดลอง	16
3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD	16
3.2 ความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารที่เตรียมได้	21

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	29
4.1 สรุปผลการทดลอง	29
4.2 ข้อเสนอแนะ	30
เอกสารอ้างอิง	31
ประวัติผู้วิจัย	33

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1.1 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง	4
ตารางที่ 2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	12
ตารางที่ 2.2 ปริมาณของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ระดับเบิลเพอโรฟสไกต์ $Sr_{2-x}Gd_xFeMo_{0.8}Co_{0.2}O_{6-\delta}$ (x = 0.0 0.3 0.5 และ 1.0) ปริมาณ 5 กรัม	14
ตารางที่ 2.3 ปริมาณของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ระดับเบิลเพอโรฟสไกต์ $Sr_{2-x}Sm_xFeMo_{0.8}Co_{0.2}O_{6-\delta}$ (x = 0.3 0.5 และ 1.0) ปริมาณ 5 กรัม	14
ตารางที่ 2.4 ปริมาณของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ระดับเบิลเพอโรฟสไกต์ $Sr_{2-x}La_xFeMo_{0.8}Co_{0.2}O_{6-\delta}$ (x = 0.5 และ 1.0) ปริมาณ 5 กรัม	14
ตารางที่ 2.5 ปริมาณของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ระดับเบิลเพอโรฟสไกต์ $Sr_{2-x}Pr_xFeMo_{0.8}Co_{0.2}O_{6-\delta}$ (x = 0.5 และ 1.0) ปริมาณ 5 กรัม	14
ตารางที่ 3.1 แสดงค่า specific conductivity ของ SG_xFMCO (x = 0.0, 0.3, 0.5 และ 1.0)	25
ตารางที่ 3.2 แสดงค่า specific conductivity ของ SS_xFMCO (x = 0.0, 0.3, 0.5 และ 1.0)	25
ตารางที่ 3.3 แสดงค่า specific conductivity ของ SL_xFMCO (x = 0.0, 0.5 และ 1.0)	26
ตารางที่ 3.4 แสดงค่า specific conductivity ของ SP_xFMCO (x = 0.0, 0.5 และ 1.0)	26

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 1.1 ช่วงการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละประเภทที่แตกต่างกัน	5
รูปที่ 1.2 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง	7
รูปที่ 1.3 การจัดเรียงตัวโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ (ABO_3)	8
รูปที่ 1.4 การเกิดพันธะโควาเลนต์ระหว่างอะตอมของออกซิเจนและอะตอมของโลหะที่ตำแหน่ง B	9
รูปที่ 1.5 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	10
รูปที่ 1.6 แสดงการวัดค่าการนำไฟฟ้าด้วยเทคนิค DC 4-probe	11
รูปที่ 3.1 เอกซเรย์ดิฟแฟรกโตแกรมของเมมเบรนดับเบิลเพอรอฟสไกต์ (a) $Sr_2FeMo_{0.8}Co_{0.2}O_6$ (b) $Sr_{1.5}La_{0.5}FeMo_{0.8}Co_{0.2}O_6$ หลังซินเตอร์ในอากาศที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	17
รูปที่ 3.2 เอกซเรย์ดิฟแฟรกโตแกรมของเมมเบรนดับเบิลเพอรอฟสไกต์ (a) $Sr_2FeMo_{0.8}Co_{0.2}O_6$ (b) $Sr_{1.5}Pr_{0.5}FeMo_{0.8}Co_{0.2}O_6$ หลังซินเตอร์ในอากาศที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	18
รูปที่ 3.3 เอกซเรย์ดิฟแฟรกโตแกรมของเมมเบรนดับเบิลเพอรอฟสไกต์ (a) $Sr_2FeMo_{0.8}Co_{0.2}O_6$ (b) $Sr_{1.5}Gd_{0.5}FeMo_{0.8}Co_{0.2}O_6$ (c) $Sr_{1.0}Gd_{1.0}FeMo_{0.8}Co_{0.2}O_6$ หลังซินเตอร์ในอากาศที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	19
รูปที่ 3.4 เอกซเรย์ดิฟแฟรกโตแกรมของเมมเบรนดับเบิลเพอรอฟสไกต์ (a) $Sr_2FeMo_{0.8}Co_{0.2}O_6$ (b) $Sr_{1.5}Sm_{0.5}FeMo_{0.8}Co_{0.2}O_6$ (c) $Sr_{1.0}Sm_{1.0}FeMo_{0.8}Co_{0.2}O_6$ หลังซินเตอร์ในอากาศที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	20
รูปที่ 3.5 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของ SFMCO และ SG_xFMCO ($x = 0.3, 0.5$ และ 1.0) ที่อุณหภูมิ 300-800 °C	23
รูปที่ 3.6 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของ SFMCO และ SS_xFMCO ($x = 0.3, 0.5$ และ 1.0) ที่อุณหภูมิ 300-800 °C	23
รูปที่ 3.7 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของ SFMCO และ SL_xFMCO ($x = 0.5$ และ 1.0) ที่อุณหภูมิ 300-800 °C	24
รูปที่ 3.8 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของ SFMCO และ SP_xFMCO ($x = 0.5$ และ 1.0) ที่อุณหภูมิ 300-800 °C	24

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 3.9 Arrhenius plot ของ SFMCO และ SG _x FMCO (x = 0.3, 0.5 และ 1.0) ที่อุณหภูมิ 300-800°C	27
รูปที่ 3.10 Arrhenius plot ของ SFMCO และ SS _x FMCO (x = 0.3, 0.5 และ 1.0) ที่อุณหภูมิ 300-800°C	27
รูปที่ 3.11 Arrhenius plot ของ SFMCO และ SL _x FMCO (x = 0.5 และ 1.0) ที่อุณหภูมิ 300-800°C	28
รูปที่ 3.12 Arrhenius plot ของ SFMCO และ SP _x FMCO (x = 0.5 และ 1.0) ที่อุณหภูมิ 300-800°C	28

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เนื่องจากในปัจจุบันโลกประสบปัญหาขาดแคลนพลังงานเชื้อเพลิง ทำให้หลายประเทศพยายามศึกษาและค้นหาพลังงานทดแทนในรูปแบบต่างๆ เช่น โซลาร์เซลล์ แก๊สโซลีน กังหันลม เชื้อถ่าน การใช้พลังงานความร้อนใต้พิภพ และเชื้อเพลิงชีวภาพ เป็นต้น เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง เป็นพลังงานสะอาดที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและให้พลังงานสูง จึงทำให้ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก อย่างไรก็ตาม เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งทำงานได้ดีที่อุณหภูมิสูง ประมาณ 1000 องศาเซลเซียส มีผลทำให้เซลล์เชื้อเพลิงเสื่อมประสิทธิภาพเร็ว นักวิจัยจึงมีการค้นคว้าและวิจัยเซลล์เชื้อเพลิงให้สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำลง เพื่อยืดอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

การพัฒนาขั้วแอโนดส่วนใหญ่นิยมใช้โครงสร้างของสารดับเบิลเพอโรฟสไกต์ (double perovskite, $A_2B_2O_6$) โดย Sr_2FeMoO_6 (SFMO) เป็นดับเบิลเพอโรฟสไกต์ที่ได้รับความนิยมสูงในด้านการค้นคว้า วิจัย และพัฒนา สำหรับเป็นขั้วแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าเมื่อมีการแทนที่ A ด้วย Ca, Sr และ Ba ใน A_2FeMoO_6 พบว่าผลึกมีความบริสุทธิ์สูง เฟสมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศของแก๊สออกซิเจน และสารสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันให้ออกไซด์ไอออน (O^{2-}) ได้ดี ปริมาณช่องว่างของออกซิเจนเพิ่มมากขึ้น ทำให้สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้มากขึ้น โดย Ba_2FeMoO_6 (BFMO), Sr_2FeMoO_6 (SFMO) และ Ca_2FeMoO_6 (CFMO) มีค่าการนำไฟฟ้าสูงถึง 243, 302 และ 561 $S\ cm^{-1}$ ตามลำดับ^[1] เมื่อนำไปตรวจวัดประสิทธิภาพของเซลล์โดยใช้สารดังกล่าวเป็นขั้วแอโนดและ $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3+\delta}$ (LSGM9182) เป็นอิเล็กโทรไลต์ พบว่าประสิทธิภาพของเซลล์มีค่าจากมากไปน้อยดังนี้ Sr_2FeMoO_6 (SFMO) > Ba_2FeMoO_6 (BFMO) > Ca_2FeMoO_6 (CFMO) โดย Sr_2FeMoO_6 (SFMO) ให้ค่ากำลังไฟฟ้าสูงที่สุดถึง 831 และ 735 $mW\ cm^{-2}$ ในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน และในบรรยากาศของอากาศ ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 850°C^[2] M.K. Rath และคณะ ได้ศึกษา Sr_2FeMoO_6 (SFMO) พบว่ามีค่าการนำไฟฟ้าสูงถึง 215.72 $S\ cm^{-1}$ และมีค่าความต้านทาน 0.912 $\Omega\ cm^2$ ในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 800°C เมื่อนำไปวัดค่ากำลังไฟฟ้าของเซลล์แบบสมมาตร มีค่าสูงถึง 1066 $mW\ cm^{-2}$ ในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 800°C^[3] และยุพตีได้รายงานการทดลองโดยการแทนที่ Co และ Ni ลงใน Mo ของ Sr_2FeMoO_6 พบว่ามีค่าการนำไฟฟ้าดีกว่า Sr_2FeMoO_6 (SFMO) และ $Sr_2FeMo_{0.8}Co_{0.2}O_{6-\delta}$ (SFMCO) ให้ค่ากำลังไฟฟ้าสูงที่สุดถึง 802 $mW\ cm^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 800°C และมีประสิทธิภาพของเซลล์สูงสุด^[4] นอกจากนี้ ได้มีผู้วิจัยรายงานว่าเมื่อแทนที่แลนทาไนด์ลงในดับเบิลเพอโรฟสไกต์

ชนิดอื่น ได้แก่ $\text{REBaCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ^[5] $\text{REBaCoO}_{5+\delta}$ ^[6] และ $\text{LnBaCo}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{6-\delta}$ ^[7] ค่าการนำไฟฟ้า ความเข้ากันได้ทางเคมี และการเร่งปฏิกิริยาของสารนั้นเพิ่มขึ้น

การทดลองครั้งนี้เป็นการต่อยอดการศึกษาของ $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ โดยจะทำการวัดค่าการนำไฟฟ้า (conductivity) ของวัสดุ โดยการแทนที่โลหะแลนทาไนต์ในดับเบิลเพอร์อฟสไกต์ $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ โดยโลหะแลนทาไนต์ที่ใช้ คือ La, Pr, Gd และ Sm แทนที่ตำแหน่ง Sr

1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย

1. สังเคราะห์สารโดยการแทนที่โลหะแลนทาไนต์ในดับเบิลเพอร์อฟสไกต์ $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ เพื่อประยุกต์เป็นขั้วแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง และทดสอบความบริสุทธิ์ของสาร
2. วัดค่าการนำไฟฟ้าด้วยวิธี DC 4-probe

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ดับเบิลเพอร์อฟสไกต์ที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูง สำหรับใช้เป็นขั้วแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

1.4 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับโครงการ

1.4.1 เซลล์เชื้อเพลิง^[8-10] (fuel cell)

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกหนึ่งที่ใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการให้กำลังไฟฟ้าปานกลางถึงสูง จึงได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน เซลล์เชื้อเพลิงสามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีที่มีในเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงผ่านกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี โดยเชื้อเพลิงที่นิยมใช้คือ แก๊สไฮโดรเจน นอกจากนี้แก๊สไฮโดรเจนแล้วยังสามารถใช้เชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ เช่น แก๊สธรรมชาติ มีเทน เอทานอล เมทานอล ได้ แต่ต้องเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงดังกล่าวให้เป็นแก๊สไฮโดรเจน ก่อนนำมาป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงโดยอาศัยกระบวนการรีฟอร์มมิง (reforming process) ส่วนตัวออกซิแดนท์ที่นิยมใช้คือ อากาศหรือแก๊สออกซิเจน ดังนั้นการสูญเสียพลังงานระหว่างกระบวนการผลิตไฟฟ้าจึงเกิดขึ้นน้อยมากเมื่อเทียบกับกระบวนการผลิตไฟฟ้าแบบดั้งเดิมที่มีการเปลี่ยนรูปจากพลังงานที่มีในเชื้อเพลิง เป็นพลังงานความร้อน พลังงานกลและพลังงานไฟฟ้าตามลำดับ

โดยทั่วไปหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงมีลักษณะคล้ายกับเซลล์ไฟฟ้าหรือแบตเตอรี่ กล่าวคือสามารถอัดประจุใหม่ได้ตลอด แต่มีข้อแตกต่างตรงที่เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องตราบที่ยังมีการป้อนแก๊สเชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนท์เข้าสู่เซลล์อย่างต่อเนื่อง เพราะเซลล์เชื้อเพลิงไม่สามารถเก็บพลังงานเคมีไว้ภายในเซลล์ได้ แต่เซลล์จะทำหน้าที่รับเชื้อเพลิงเคมีเข้าไปทำปฏิกิริยาเคมีภายในเซลล์ และให้ผลลัพธ์ออกมาเป็นไฟฟ้า โดยมีน้ำและความร้อนเป็นผลพลอยได้ นอกจากนี้กระบวนการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาไหม้ จึงมีการปล่อยแก๊สพิษ เช่น NO_2 , และ SO_2 ในปริมาณที่ต่ำ เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมน้อย

ปัจจุบันมีการคิดค้นและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงขึ้นมาหลายชนิดที่มีลักษณะการทำงานที่แตกต่างกัน ทำให้สามารถนำเซลล์เชื้อเพลิงมาประยุกต์ใช้งานได้หลายลักษณะ ขึ้นอยู่กับกำลังไฟฟ้าที่จะนำไปใช้งาน เช่น นำไปใช้ในสถานีผลิตไฟฟ้าขนาดใหญ่เพื่อแจกจ่ายกระแสไฟฟ้าไปยังบ้านเรือนหรือโรงงาน อุตสาหกรรม หรือนำมาใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพารวมถึงยานพาหนะ

การแบ่งชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถพิจารณาได้จากสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งส่งผลต่อช่วงอุณหภูมิการทำงานและชนิดของเชื้อเพลิงที่แตกต่างกัน เพื่อความสะดวกต่อการนำไปประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์ที่เหมาะสม โดยประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงแสดงได้ดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง^[12-13]

เซลล์เชื้อเพลิง	อิเล็กโทรไลต์	ชนิดของเชื้อเพลิง	อุณหภูมิที่ใช้งาน (°C)	ประสิทธิภาพ (%)
Alkaline Fuel Cell (AFC)	โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	ไฮโดรเจนบริสุทธิ์, ไฮโดรคาร์บอน	50-200	50-55
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)	พอลิเมอร์	เมทานอล	60-200	40-55
Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)	เกลือหลอมเหลว เช่น เกลือไนเตรต, เกลือ ซัลเฟต	ไฮโดรเจน, คาร์บอนมอนอกไซด์, แก๊สธรรมชาติ, โพรเพน	630-650	50-60
Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)	กรดฟอสฟอริก	ไฮโดรเจนจาก ไฮโดรคาร์บอน และแอลกอฮอล์	160-210	40-50
Proton-Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)	พอลิเมอร์, เยื่อ แลกเปลี่ยนโปรตอน	ไฮโดรเจนจาก ไฮโดรคาร์บอน หรือเมทานอล	50-80	35-60
Sulfuric Acid Fuel Cell (SAFC)	กรดซัลฟิวริก	แอลกอฮอล์หรือ ไฮโดรเจนไม่บริสุทธิ์	80-90	40-50
Protonic Ceramic Fuel Cell (PCFC)	เยื่อเมมเบรนบางของ แบเรียมออกไซด์, ซีเรียม ออกไซด์	ไฮโดรคาร์บอน	600-700	45-60
Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)	เซอร์โคเนียออกไซด์, เพอรอฟสไกต์	แก๊สธรรมชาติ, โพรเพน	600-1000	60-85

1.4.2 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง

การจำแนกประเภทพิจารณาจากสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ โดยแบ่งได้เป็น 5 ประเภทใหญ่ ได้แก่

- 1) เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)
- 2) เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอม (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)
- 3) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)
- 4) เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC)
- 5) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงแต่ละประเภทจะมีช่วงการทำงานที่แตกต่างกัน เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ต่างกัน จึงเหมาะกับการใช้งานที่แตกต่างกันไป ดังแสดงในรูปที่ 1.1

ลักษณะการใช้งาน	อุปกรณ์ไฟฟ้าเคลื่อนที่ได้			ยานยนต์ หน่วยผลิตไฟฟ้าและความร้อนร่วมขนาดเล็ก			หน่วยผลิตไฟฟ้าแบบกระจายศูนย์ และ หน่วยผลิตไฟฟ้าและความร้อนร่วม	
	1	10	100	1k	10k	100k	1 M	10 M
กำลังไฟฟ้า หน่วย: วัตต์	1	10	100	1k	10k	100k	1 M	10 M
ข้อได้เปรียบ	ความหนาแน่นพลังงานสูงกว่าแบตเตอรี่			ประสิทธิภาพสูงกว่า มีการปล่อยของเสียน้อยกว่า			ประสิทธิภาพสูงกว่า มลพิษน้อยกว่า และเงียบกว่า	
ช่วงการใช้งานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงประเภทต่างๆ	← DMFC →			← AFC →			← MCFC →	
							← SOFC →	
	← PEMFC →						← PAFC →	

รูปที่ 1.1 ช่วงการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละประเภทที่แตกต่างกัน^[11]

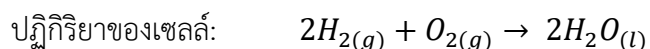
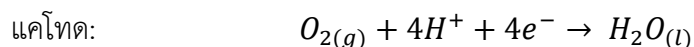
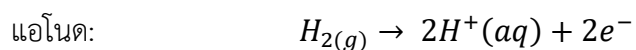
1.4.3 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)

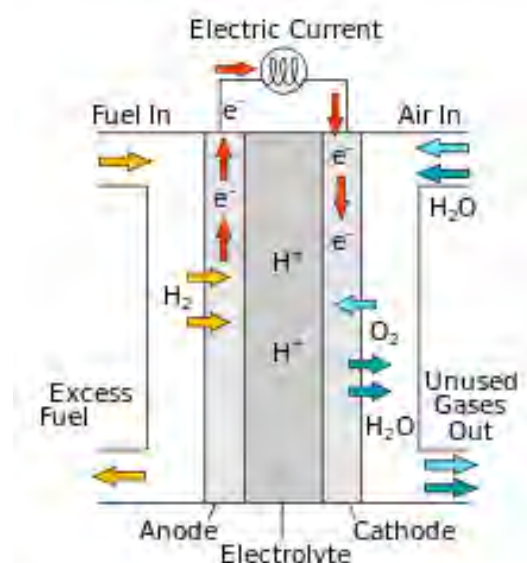
เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่ใช้โลหะออกไซด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงจะเป็นของแข็งทั้งหมด ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ไม่มีปัญหาเรื่องการกัดกร่อนของเซลล์และการแพร่ของเชื้อเพลิงจากขั้วไฟฟ้าหนึ่งไปยังอีกขั้วไฟฟ้าหนึ่งเหมือนเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้สารละลายหรือใช้เยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนเป็นอิเล็กโทรไลต์

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งดำเนินงานได้ที่อุณหภูมิสูงในช่วง 800-1,000 องศาเซลเซียส จึงมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สไฮโดรเจนไปเป็นพลังงานไฟฟ้าค่อนข้างสูง (50-60 เปอร์เซ็นต์) เมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ การดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงทำให้ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะราคาแพงในการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ขั้วอิเล็กโทรด ส่งผลให้ต้นทุนการผลิตลดลง นอกจากนี้ยังสามารถใช้แก๊สเชื้อเพลิงได้หลากหลายชนิด เช่น มีเทน เอทานอล เมทานอล แอมโมเนีย เนื่องจากการดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงเชื้อเพลิงเหล่านี้สามารถเปลี่ยนรูปเป็นแก๊สไฮโดรเจนเพื่อใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งได้ ข้อดีอีกประการของการดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงคือ สามารถนำแก๊สทิ้งที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอุณหภูมิสูงมาใช้งานในกระบวนการผลิตพลังงานความร้อนร่วมเพื่อใช้ภายในระบบเซลล์เชื้อเพลิง การออกแบบระบบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งโดยพิจารณาการนำความร้อนกลับมาใช้ประโยชน์ จะทำให้ประสิทธิภาพรวมของระบบสูงถึง 80-85 เปอร์เซ็นต์

1.4.3.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยขั้วแคโทด ขั้วแอโนด และใช้วัสดุเซรามิกเป็นตัวอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเซรามิกนี้จะเป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีสมบัติเป็นตัวนำไอออน (ion conductor) โดยไอออนที่มีประจุลบ เช่น ออกไซด์ไอออน (O^{2-}) สามารถเคลื่อนที่จากแคโทดผ่านเซรามิกนี้ไปยังแอโนด ทำให้เกิดการรวมตัวกับโปรตอนได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ ตามปฏิกิริยา





รูปที่ 1.2 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง^[11]

การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ประกอบไปด้วย 3 ส่วนที่สำคัญ ได้แก่

1. ขั้วแอโนด (Anode) เป็นขั้วลบ มีหน้าที่ส่งอิเล็กตรอนออกจากขั้ว โดยอิเล็กตรอนได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน คือ $H_{2(g)} \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$ โดยที่ขั้วจะมีช่องที่ติดกับตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งฉาบอยู่บนผิวหน้าของเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเมื่อผ่านแก๊สไฮโดรเจนเข้าไป สำหรับขั้วแอโนดที่ใช้งานควรมีคุณสมบัติทั่วไป ดังนี้
 - 1.1 มีคุณสมบัติของการซึมผ่านของเชื้อเพลิงได้ดี
 - 1.2 มีความสามารถในการนำอิเล็กตรอนได้ดี
 - 1.3 เสถียรต่อการถูกรีดิวซ์ตลอดการใช้งาน
 - 1.4 เป็นตัวเร่งที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเชื้อเพลิง
2. ขั้วแคโทด (Cathode) เป็นขั้วบวก โดยมีช่องติดกับเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน ทำหน้าที่รับโปรตอนและแก๊สออกซิเจนซึ่งถูกปล่อยออกมาที่ผิวหน้าของเยื่อซึ่งฉาบตัวเร่งปฏิกิริยาเอาไว้ และทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนกลับมาจากรวงจรภายนอก เพื่อรวมกันเป็นน้ำ ดังปฏิกิริยารีดักชัน $O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O(l)$ สำหรับขั้วแคโทดที่ใช้งานควรมีคุณสมบัติทั่วไป ดังนี้
 - 2.1 มีสมบัติของการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนได้ดี
 - 2.2 สามารถนำอิเล็กตรอนและนำออกไซด์ไอออนได้ดี
 - 2.3 เสถียรต่อการถูกออกซิไดซ์ตลอดการใช้งาน
 - 2.4 เป็นตัวเร่งที่ดีในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจน

3. อิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) เป็นเซรามิกที่มีความสามารถในการนำไอออนจากขั้วแคโทดไปยังแอโนดเป็นหลัก

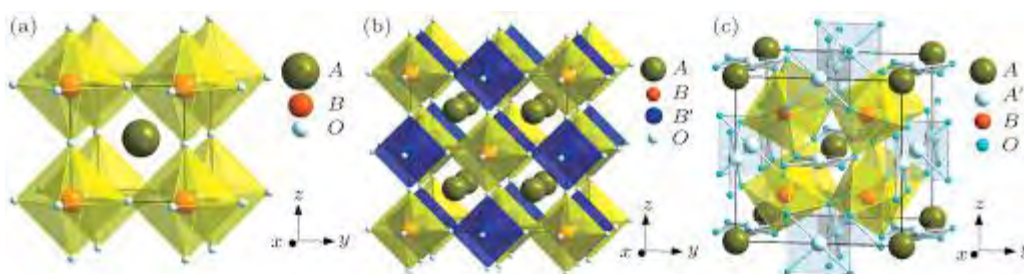
สำหรับอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้งานควรมีคุณสมบัติทั่วไป ดังนี้

- 3.1 มีความสามารถในการนำออกไซด์ไอออนประมาณ 0.01-0.1 ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตร สำหรับความหนาของแผ่นอิเล็กโทรไลต์ 1-100 ไมโครเมตร
- 3.2 ไม่นำอิเล็กตรอน เพื่อบังคับให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านวงจรไฟฟ้าภายนอก
- 3.3 มีโครงสร้างที่เสถียรและไม่เกิดปฏิกิริยากับขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง

1.4.4 เพอโรฟสไกต์ (Perovskite)^[14]

สารประกอบออกไซด์ที่นิยมนำมาใช้เป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง คือ สารประกอบเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างแบบ ABO_3 โดยที่ A และ B เป็นแคทไอออน (cation) ของโลหะ และ O คืออะตอมของออกซิเจน การจัดโครงสร้างของสารประกอบเพอโรฟสไกต์เป็นแบบ face center cubic (FCC) โดยที่แคทไอออน A ได้แก่ โลหะที่มีขนาดใหญ่ (ประจุ +2 หรือ +3) เช่น Ba หรือ La เป็นต้น จะอยู่ที่ตำแหน่งมุมของลูกบาศก์ แคทไอออน B ได้แก่ โลหะที่มีขนาดเล็ก (ประจุ +3 หรือ +4) เช่น Co หรือ Mn เป็นต้น จะอยู่ที่ตำแหน่งกึ่งกลางของลูกบาศก์ และตำแหน่งอะตอมของออกซิเจนจะอยู่ที่บริเวณกึ่งกลางในทุกๆ หน้าของลูกบาศก์ ซึ่งการจัดเรียงตัว เช่นนี้ ทำให้แคทไอออน A มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 12 ในขณะที่แคทไอออน B มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 ดังรูปที่ 1.3

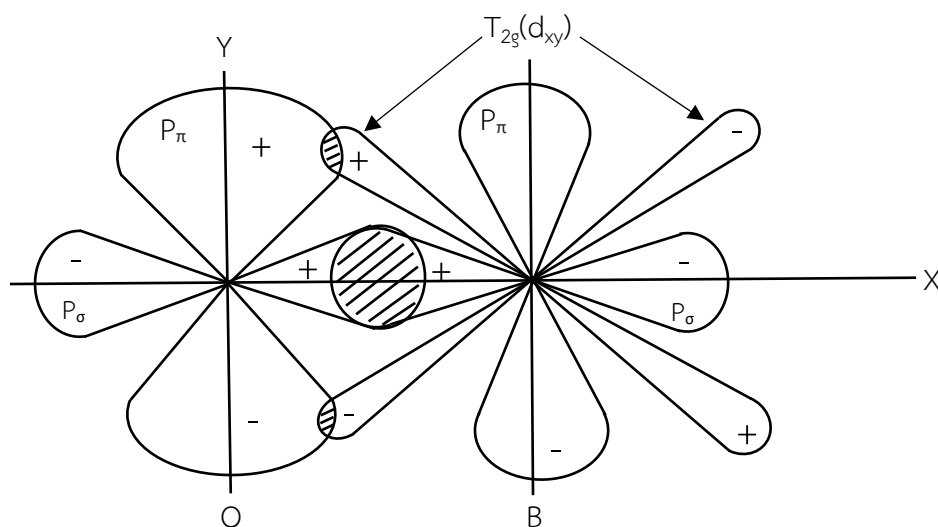
จากการจัดเรียงตัวของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ส่งผลให้โครงสร้างสามารถเกิดการปรับตัวโดยการชดเชยได้ กล่าวคือ เมื่อมีการแทนที่ที่ตำแหน่ง A ด้วยแคทไอออนอื่นที่มีประจุน้อยกว่า จะทำให้ประจุบวกในโครงสร้างน้อยกว่าประจุลบ ดังนั้น เพื่อให้เกิดความสมดุลระหว่างประจุบวกและประจุลบ โครงสร้างจึงเกิดการชดเชยประจุโดยการเพิ่มประจุบวก (electronic Compensation) ที่ตำแหน่ง B หรือการลดประจุลบ (ionic compensation) โดยการปล่อยออกไซด์ไอออน (O^{2-}) จะทำให้เกิดช่องว่างอิเล็กตรอน (electron holes) และช่องว่างออกซิเจน (Oxygen vacancies) ตามลำดับ ซึ่งจะมีผลทำให้โครงสร้างมีความสามารถในการนำไฟฟ้าแบบอิเล็กตรอน (Electronic conductivity) และแบบไอออน (Ionic conductivity) ตามลำดับ



รูปที่ 1.3 การจัดเรียงตัวโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (ABO_3)^[15]

1.4.4.1 การนำไฟฟ้าแบบอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic conductivity)

จากรูปที่ 1.4 แสดงการซ้อนทับกันระหว่างออร์บิทัล p ของออกซิเจน และออร์บิทัล d_{xy} ของอะตอมของโลหะแทรนสิชันที่ตำแหน่ง B ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ทำให้อิเล็กทรอนิกส์ของโลหะเคลื่อนที่ไปยังอะตอมของโลหะอื่นได้โดยผ่านออร์บิทัล p ของออกซิเจน ดังนั้นเมื่อมีการแทนที่แคทไอออนที่มีประจุน้อยกว่าที่ตำแหน่ง A (A site) โครงสร้างจึงเกิดการชดเชยประจุโดยการเพิ่มประจุบวก (electronic compensation) ที่ตำแหน่ง B โดยการเคลื่อนที่ของ electron holes ที่ตำแหน่ง B ส่งผลให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ง่ายขึ้น โครงสร้างจึงสามารถนำอิเล็กทรอนิกส์ได้ดี เรียกการนำแบบนี้ว่า การนำชนิด p (p-type semiconductor)



รูปที่ 1.4 การเกิดพันธะโคเวเลนต์ระหว่างอะตอมของออกซิเจนและอะตอมของโลหะที่ตำแหน่ง B^[16]

1.4.4.2 การนำไฟฟ้าแบบไอออน (Ionic conductivity)

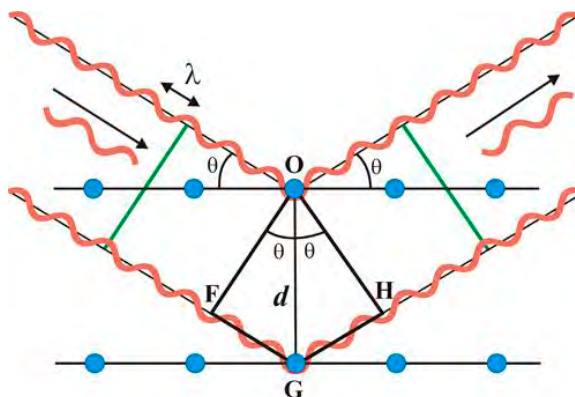
การนำไฟฟ้าแบบไอออน เกิดจากการที่โครงสร้างปล่อยออกไซด์ไอออน (O^{2-}) ออกไป เนื่องจากเกิดการชดเชยประจุโดยการลดประจุลบ ทำให้เกิดเป็นช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancies) ออกไซด์ไอออนสามารถเคลื่อนที่ได้ง่าย ส่งผลให้โครงสร้างสามารถนำไอออนได้ดี เรียกการนำแบบนี้ว่า การนำชนิด n (n-type semiconductor)

1.4.5 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ

1.4.5.1 เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน

เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันหรือ เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอ็กซ์ (X-ray) มาใช้วิเคราะห์และระบุชนิดสารประกอบ โครงสร้างผลึกของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างทั้งในเชิงคุณภาพ (Qualitative) และเชิงปริมาณ (Quantitative)

เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ไปกระทบที่ชิ้นงาน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนและสะท้อนออกมาที่มุมต่างๆ กันโดยมีหัววัดสัญญาณ (Detector) เป็นตัวรับข้อมูล องค์ประกอบและโครงสร้างของสารจะมีองศาในการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในมุมที่ต่างกันออกไปขึ้นกับองค์ประกอบ รูปร่าง และลักษณะผลึก ซึ่งผลที่ได้จะสามารถบ่งชี้ชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆ ได้ นอกจากนั้นแล้วยังสามารถศึกษาและวิเคราะห์ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก และความเค้นของสารประกอบในสารตัวอย่าง และเมื่อวิเคราะห์กับอุปกรณ์เสริม เช่น อุปกรณ์ให้ความเย็น-ร้อน ก็จะสามารถศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกในขณะที่ภาวะทดสอบเปลี่ยนไป



รูปที่ 1.5 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์^[3]

Bragg's Law : $2d\sin\theta = n\lambda$

เมื่อ n คือ เลขจำนวนเต็ม

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

d คือ ระยะระหว่างระนาบของผลึก (lattice plan)

θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์บนระนาบแลตทิซ

1.4.5.2 DC 4-probe

DC 4-probe เป็นเทคนิคที่ใช้วัดการนำไฟฟ้าของตัวอย่างที่เป็นของแข็ง โดยให้กระแสไฟฟ้าผ่านเข้าไปในตัวอย่าง แล้ววัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างสองบริเวณที่กำหนด ดังรูปที่ 1.6 หลังจากนั้นนำไปคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าซึ่งเป็นผลรวมระหว่างการนำอิเล็กตรอนและการนำไอออน ดังสมการ

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{L}{W \times T}$$

โดยที่ σ คือ ค่าการนำไฟฟ้า (S/cm)

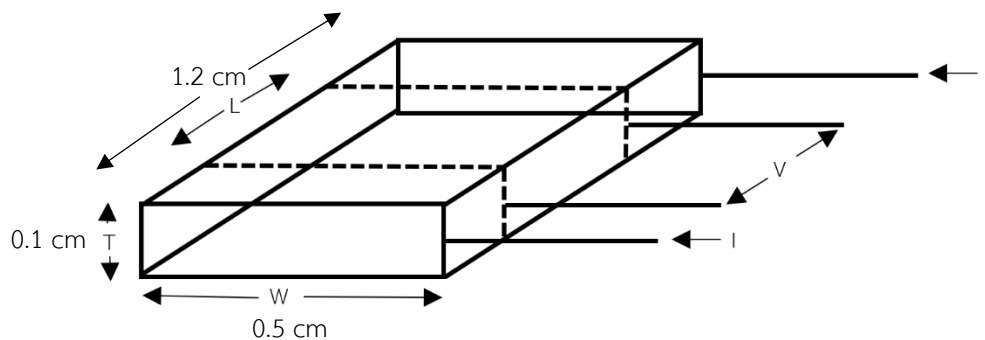
I คือ กระแสไฟฟ้าที่ผ่านเข้าไปในเมมเบรน (A)

V คือ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (V)

L คือ ระยะระหว่างขั้ว (cm)

T คือ ความหนาของแผ่นเมมเบรน (cm)

W คือ ความกว้างของแผ่นเมมเบรน (cm)



รูปที่ 1.6 แสดงการวัดค่าการนำไฟฟ้าด้วยเทคนิค DC 4-probe^[14]

บทที่ 2

วิธีการทดลอง

2.1 สารเคมี

ตารางที่ 2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี	มวลโมเลกุล (g/mol)
SrCO_3	147.63
Fe_2O_3	159.69
MoO_3	143.94
Co_3O_4	240.80
Pr_6O_{11}	1021.44
Gd_2O_3	362.50
Sm_2O_3	348.72
La_2O_3	325.81

2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

2.2.1 เตาเผา (Furnace)

เตาเผา ยี่ห้อ Carbolite รุ่น RHF 1300 ใช้สำหรับเผาแคลไซน์ และซินเตอร์สารที่อุณหภูมิ เพื่อให้โครงสร้างจัดเรียงตัวเป็นเพอรอฟสไกต์

การเผาแคลไซน์ (calcine) เป็นการเผาเพื่อกำจัดความชื้นในโครงสร้างและสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ ที่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ระดับเบิลเพอรอฟสไกต์ โดยการเผาแคลไซน์จะมีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกและองค์ประกอบทางเคมีแต่ไม่มาก ส่วนการเผาซินเตอร์ (sinter) เป็นการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของโลหะ แต่สูงเพียงพอที่จะทำให้เกิดพันธะระหว่างอนุภาคเชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างผลึก

2.2.2 เครื่อง XRD

เครื่อง XRD รุ่น DMAX 2200 Ultima+ ใช้ตรวจโครงสร้างของสารระดับเบิลเพอรอฟสไกต์ที่สังเคราะห์ได้ มีแหล่งกำเนิดแสงเป็น $\text{Cu K}\alpha$ และมีโมโนโครเมเตอร์ในการกรองแสง มุมวิเคราะห์ที่ 2θ ตั้งแต่ 20-80 องศา ใช้ detector คือ D/teX Ultra 250

2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 การสังเคราะห์สาร

2.3.1.1 สังเคราะห์สาร $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

ชั่ง Fe_2O_3 และ MoO_3 ในปริมาณอัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์สาร $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ บดสารในโถงอะลูมินา 1 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3.3 องศาเซลเซียสต่อนาที หลังจากนั้นบดสารที่เผาในโถงอะลูมินา 1 ชั่วโมง เพื่อให้สารละเอียดแล้วจึงนำไปสังเคราะห์เพอรอฟสไกต์ต่อไป

2.3.1.2 การสังเคราะห์ดับเบิลเพอรอฟสไกต์

เตรียมเพอรอฟสไกต์ $\text{Sr}_{2-x}\text{L}_x\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ ($\text{L} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Sm}$ และ $x = 0.3, 0.5, 0.7$ และ 1.0) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) โดยชั่งสารตามอัตราส่วนโดยโมลดังตารางที่ 2.2–2.5 บดสารในโถงอะลูมินา 1 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3.3 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นนำเพอรอฟสไกต์ที่สังเคราะห์ได้ไปบดให้ละเอียดด้วยโถงอะลูมินา 1 ชั่วโมง และนำไปเตรียมเป็นแผ่นเมมเบรนของดับเบิลเพอรอฟสไกต์ต่อไป

2.3.1.3 การเตรียมแผ่นเมมเบรนของดับเบิลเพอรอฟสไกต์

นำผงดับเบิลเพอรอฟสไกต์หนักประมาณ 1.6-1.8 กรัม มาอัดเป็นแผ่นด้วยเครื่องอัดแผ่นเมมเบรน (KBr disc) โดยใช้ความดัน 3 ตัน เป็นเวลา 2 นาที นำแผ่นเมมเบรนที่ได้ใส่ลงในลูกโป่งยาง และนำไปดูดอากาศออกจากลูกโป่ง หลังจากนั้นนำแผ่นเมมเบรนไปอัดน้ำที่ความดัน 10 ตัน เป็นเวลา 30 นาที นำแผ่นเมมเบรนออกจากลูกโป่งยางแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3.3 องศาเซลเซียสต่อนาที และตรวจสอบสมบัติของแผ่นเมมเบรนที่ได้

2.3.2 การตรวจสอบสมบัติของดับเบิลเพอรอฟสไกต์

2.3.2.1 โครงสร้างของดับเบิลเพอรอฟสไกต์

นำแผ่นเมมเบรนของดับเบิลเพอรอฟสไกต์มาบดให้ละเอียดด้วยโถงอะลูมินา แล้วนำไปตรวจสอบโครงสร้างของดับเบิลเพอรอฟสไกต์ด้วยเครื่อง XRD มุมวิเคราะห์ที่ 2θ ตั้งแต่ 20-80 องศา วัดทุก 0.02 องศา

ตารางที่ 2.2 ปริมาณของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ระดับเบิลเพอโรฟสไกต์ $Sr_{2-x}Gd_xFeMo_{0.8}Co_{0.2}O_{6-\delta}$ ($x = 0.0$ 0.3 0.5 และ 1.0) ปริมาณ 5 กรัม

สาร	ตัวย่อ	ปริมาณสารที่ใช้ (กรัม)				
		SrCO ₃	La ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ Mo ₃ O ₁₂	Co ₃ O ₄
Sr ₂ FeMo _{0.8} Co _{0.2} O ₆	SFMCO	3.5520	-	0.4482	1.8972	0.1931
Sr _{1.7} Gd _{0.3} FeMo _{0.8} Co _{0.2} O ₆	SG _{0.3} FMCO	2.8747	0.6228	0.4268	1.8064	0.1839
Sr _{1.5} Gd _{0.5} FeMo _{0.8} Co _{0.2} O ₆	SG _{0.5} FMCO	2.4580	1.0059	0.4136	1.7505	0.1782
Sr _{1.0} Gd _{1.0} FeMo _{0.8} Co _{0.2} O ₆	SG _{1.0} FMCO	1.5212	108676	0.3839	1.6250	0.1654

ตารางที่ 2.3 ปริมาณของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ระดับเบิลเพอโรฟสไกต์ $Sr_{2-x}Sm_xFeMo_{0.8}Co_{0.2}O_{6-\delta}$ ($x = 0.3$ 0.5 และ 1.0) ปริมาณ 5 กรัม

สาร	ตัวย่อ	ปริมาณสารที่ใช้ (กรัม)				
		SrCO ₃	Sm ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ Mo ₃ O ₁₂	Co ₃ O ₄
Sr _{1.7} Sm _{0.3} FeMo _{0.8} Co _{0.2} O ₆	SS _{0.3} FMCO	2.8884	0.6020	0.4288	1.8450	0.1848
Sr _{1.5} Sm _{0.5} FeMo _{0.8} Co _{0.2} O ₆	SS _{0.5} FMCO	2.4757	0.9747	0.4165	1.7631	0.1795
Sr _{1.0} Sm _{1.0} FeMo _{0.8} Co _{0.2} O ₆	SS _{1.0} FMCO	1.5431	108225	0.3895	1.6484	0.1678

ตารางที่ 2.4 ปริมาณของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ระดับเบิลเพอโรฟสไกต์ $Sr_{2-x}La_xFeMo_{0.8}Co_{0.2}O_{6-\delta}$ ($x = 0.5$ และ 1.0) ปริมาณ 5 กรัม

สาร	ตัวย่อ	ปริมาณสารที่ใช้ (กรัม)				
		SrCO ₃	La ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ Mo ₃ O ₁₂	Co ₃ O ₄
Sr _{1.5} La _{0.5} FeMo _{0.8} Co _{0.2} O ₆	SL _{0.5} FMCO	2.5092	0.9229	0.4222	1.7870	0.1819
Sr _{1.0} La _{1.0} FeMo _{0.8} Co _{0.2} O ₆	SL _{1.0} FMCO	1.5809	1.7445	0.3990	1.6888	0.1719

ตารางที่ 2.5 ปริมาณของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ระดับเบิลเพอโรฟสไกต์ $Sr_{2-x}Pr_xFeMo_{0.8}Co_{0.2}O_{6-\delta}$ ($x = 0.5$ และ 1.0) ปริมาณ 5 กรัม

สาร	ตัวย่อ	ปริมาณสารที่ใช้ (กรัม)				
		SrCO ₃	Pr ₆ O ₁₁	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ Mo ₃ O ₁₂	Co ₃ O ₄
Sr _{1.5} Pr _{0.5} FeMo _{0.8} Co _{0.2} O ₆	SP _{0.5} FMCO	2.5035	0.9623	0.4212	1.7829	0.1815
Sr _{1.0} Pr _{1.0} FeMo _{0.8} Co _{0.2} O ₆	SP _{1.0} FMCO	1.5742	1.8153	0.3973	1.6816	0.1712

2.3.3 การศึกษาสมบัติของของดับเบิลเฟอร์รอสไกต์

2.3.3.1 การนำไฟฟ้าด้วยเทคนิค DC 4-probe

นำแผ่นเมมเบรนมาตัดให้เป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่มีความกว้าง 5 มิลลิเมตร ยาว 12 มิลลิเมตร หนา 1 มิลลิเมตร ใช้กระดาษทรายขัดบริเวณขอบของแผ่นเมมเบรนให้เรียบ วัดขนาดความกว้าง ความยาว และความหนาของแผ่นเมมเบรนด้วยเวอร์เนียร์ คาลิเปอร์ นำลวดแพลททินัม (Pt wire) ที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 99.95 เปอร์เซ็นต์ 4 เส้น มาติดที่แผ่นเมมเบรนดังรูปที่ 1.6 ใช้โลหะแพลททินัมเป็นตัวเชื่อม นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3.3 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อให้ลวดแพลททินัมติดกับแผ่นเมมเบรน หลังจากนั้นนำลวดแพลททินัมทั้ง 4 เส้นไปต่อกับ probe ทั้ง 4 ของเครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้า ทำการวัดค่าการนำไฟฟ้าของแผ่นเมมเบรนโดยการให้กระแสไฟฟ้าไปที่ชิ้นงานและวัดค่าความต่างศักย์ที่อุณหภูมิ 300-800 องศาเซลเซียส นำค่าความต่างศักย์ที่ได้ไปคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด และค่า E_a โดยใช้สมการ

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{L}{W \times T}$$

โดยที่ σ คือ ค่าการนำไฟฟ้า (S/cm)

I คือ กระแสไฟฟ้าที่ผ่านเข้าไปในเมมเบรน (A)

V คือ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (V)

L คือ ระยะระหว่างขั้ว (cm)

W คือ ความกว้างของแผ่นเมมเบรน (cm)

T คือ ความหนาของแผ่นเมมเบรน (cm)

และสมการ Arrhenius (Arrhenius equation) ซึ่งมีสมการดังนี้

$$\sigma = \frac{A}{T} \times e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

จะได้สมการเส้นตรง $\ln \sigma T = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$

โดยที่ E_a คือ พลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) ของอิเล็กตรอน (kJ/mol)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส 8.314 J/K mol

T คือ อุณหภูมิ (K)

บทที่ 3

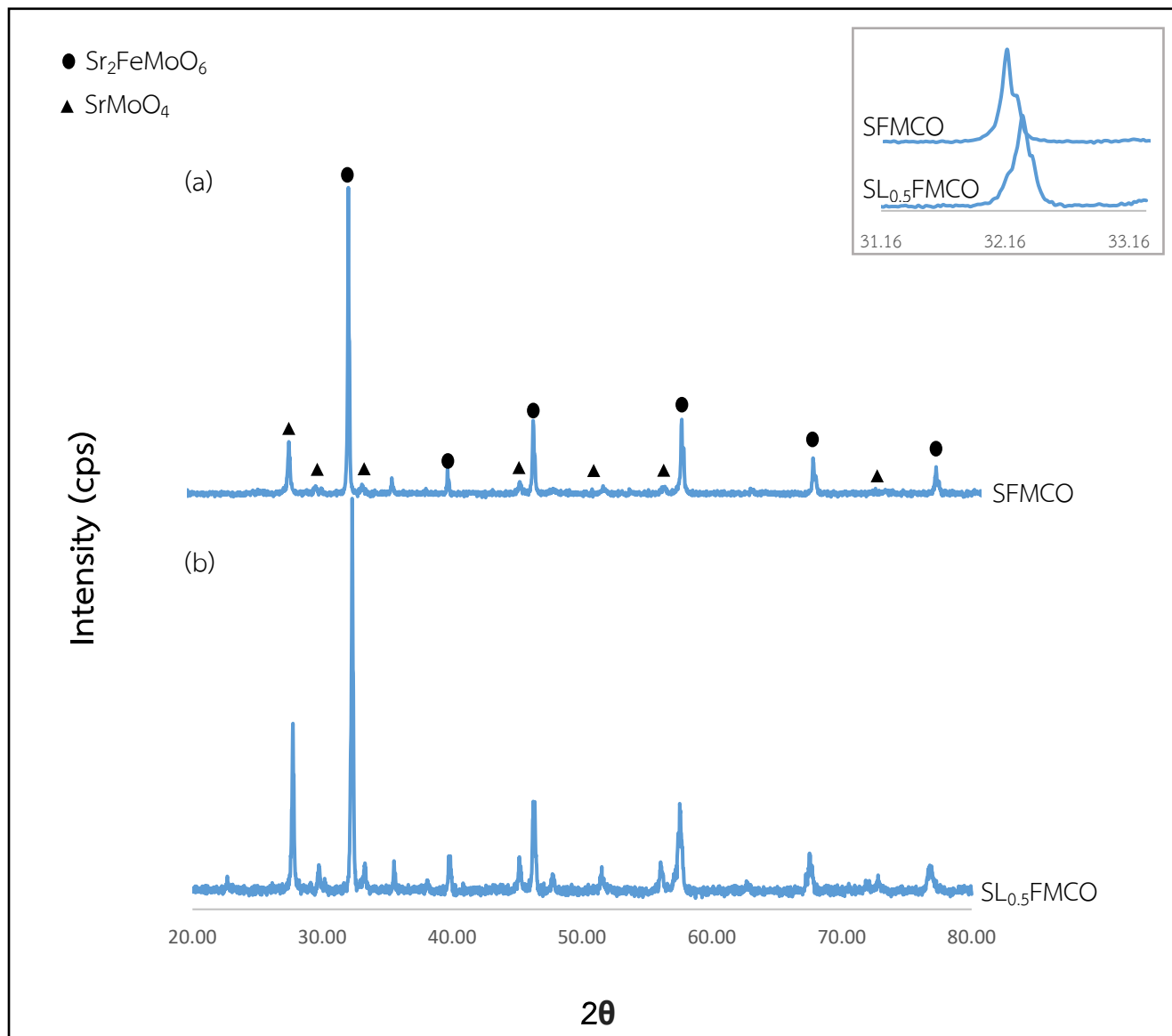
ผลการทดลอง

ดับเบิลเพอโรฟสไกต์ต้นแบบ $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ (SFMCO) สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) หลังจากนั้นแทนที่แลนทาไนด์ Gd, Sm, La และ Pr ลงในตำแหน่ง A-site ในโครงสร้างดับเบิลเพอโรฟสไกต์ต้นแบบด้วยอัตราส่วนต่างกัสดังตารางที่ 2.2-2.5 หลังจากนั้นนำดับเบิลเพอโรฟสไกต์ที่สังเคราะห์ได้ไปขึ้นรูปเป็นแผ่นเมมเบรน พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD และตรวจสอบคุณสมบัติการนำไฟฟ้าต่อไป

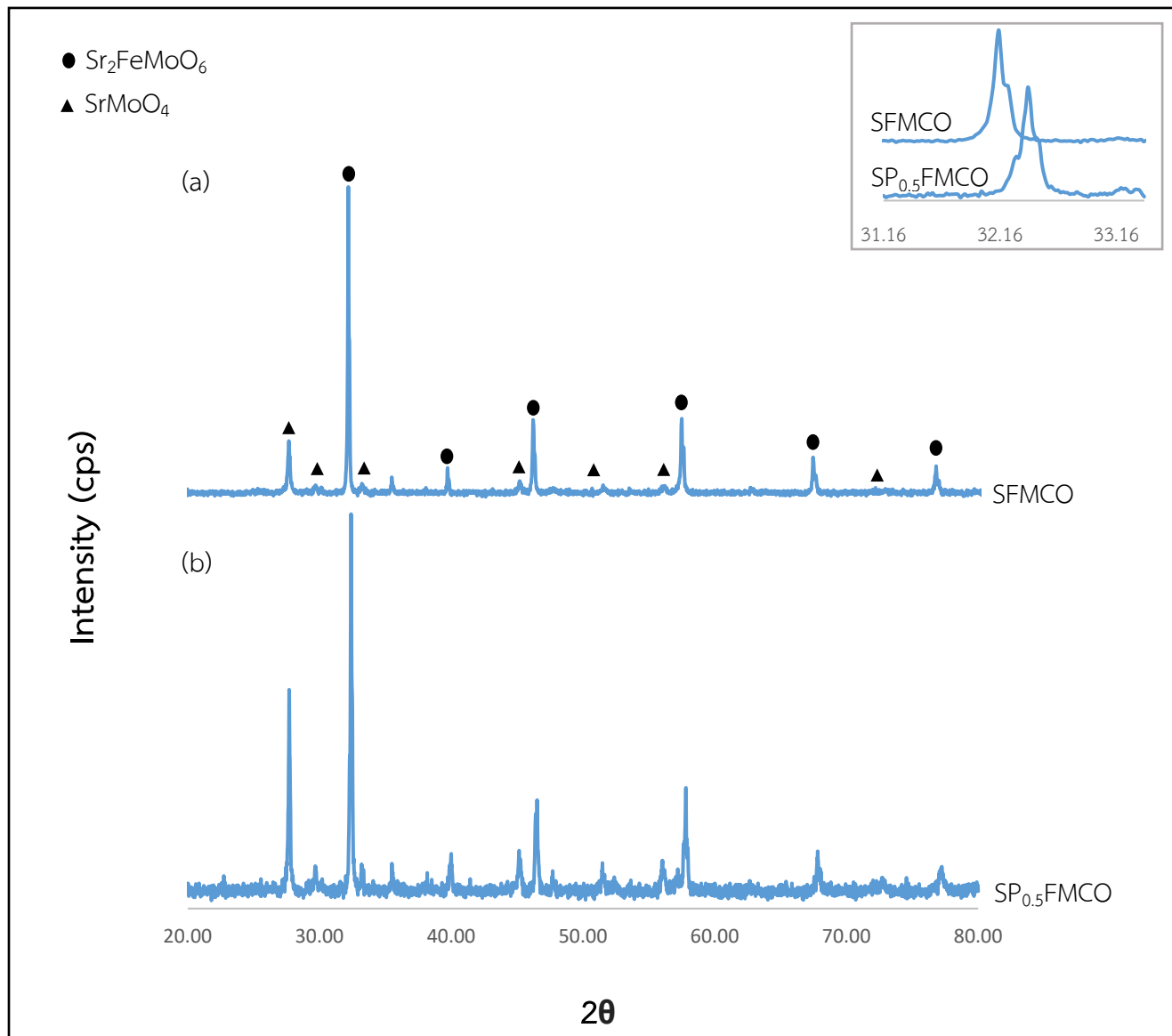
3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD

จากรูปที่ 3.1-3.4 แสดงเอกซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตแกรมของดับเบิลเพอโรฟสไกต์ต้นแบบ SFMCO SL_xFMCO SP_xFMCO , SG_yFMCO และ SS_yFMCO ($x = 0.5$, $y = 0.5$ และ 1.0) โดยการเผาที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ในอากาศ พบสเปกตรัม XRD ของสาร 2 ชนิด คือ $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ และสารปนเปื้อน (impurity) SrMoO_4 โดยเฟส $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ที่พบเป็นดับเบิลเพอโรฟสไกต์ต้นแบบ ซึ่งงานวิจัยในกลุ่มพบว่า การแทนที่ Co และ Ni ลงในตำแหน่ง B-site ของ $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ จะไม่ทำให้โครงสร้างเสียไป โดยสารจะยังมีโครงสร้างดับเบิลเพอโรฟสไกต์ต้นแบบเช่นเดิม และการแทนที่ Co โดย $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_6$ 0.2 โมล จะได้ค่ากำลังไฟฟ้าที่สูงที่สุด^[4] ดังนั้นเมื่อมีการเติม La, Pr, Gd และ Sm ลงไปจึงยังพบเฟสของดับเบิลเพอโรฟสไกต์ $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ที่ได้เป็นเฟสหลัก (major phase) และเฟสของสารปนเปื้อน (impurity) SrMoO_4 เป็นเฟสรอง ซึ่งเฟสของสารปนเปื้อนนี้สามารถพบได้ทั่วไปในการเตรียมสารโดยใช้อุณหภูมิสูงในอากาศ^[17] เมื่อแทนที่ La, Pr, Gd และ Sm ลงในตำแหน่ง Sr พบว่าสารปนเปื้อนมีปริมาณเพิ่มขึ้น และจะสังเกตเห็นพีคที่สูงที่สุดเกิดการเคลื่อนที่ไปทางขวา จากรูปที่ 3.1(a) ดับเบิลเพอโรฟสไกต์ต้นแบบ SFMCO เกิดพีคสูงสุดที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 32.16 องศา แต่เมื่อแทนที่ La, Pr, Gd และ Sm ลงไป 0.5 โมล จากรูปที่ 3.1(b), 3.2(b), 3.3(b) และ 3.4(b) พบว่าเกิดพีคสูงสุดที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 32.30, 32.40, 32.58 และ 32.68 องศา ตามลำดับ อาจมีสาเหตุจากค่าความแตกต่างของรัศมีไอออน (ionic radii) โดยเมื่อแทนที่ ionic radii ขนาดเล็ก ($\text{La}^{3+} = 1.16 \text{ \AA}$, $\text{Pr}^{3+} = 1.13 \text{ \AA}$, $\text{Gd}^{3+} = 1.05 \text{ \AA}$ และ $\text{Sm}^{3+} = 1.08 \text{ \AA}$) ลงในตำแหน่ง Sr ($\text{Sr}^{2+} = 1.26 \text{ \AA}$) ค่า lattice parameter จะลดลง ส่งผลให้ค่า d-spacing มีค่าลดลง จากกฎของแบรกก์ (Bragg's law) มีสมการดังนี้ $2d\sin\theta = n\lambda$ ดังนั้นค่า θ จึงเพิ่มขึ้น พีคการเลี้ยวเบนจึงเกิดการเคลื่อนที่ไปทางขวา และเมื่อแทนที่ Gd และ Sm ลงไป 1.0 mol จากรูปที่ 3.3(c) และ 3.4(c) จะพบว่าพีคตำแหน่งที่ 2 เกิดการเคลื่อนที่ไปทางขวามากขึ้น รวมทั้งมีปริมาณ impurity และ base line เพิ่มขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากความไม่บริสุทธิ์ของสาร

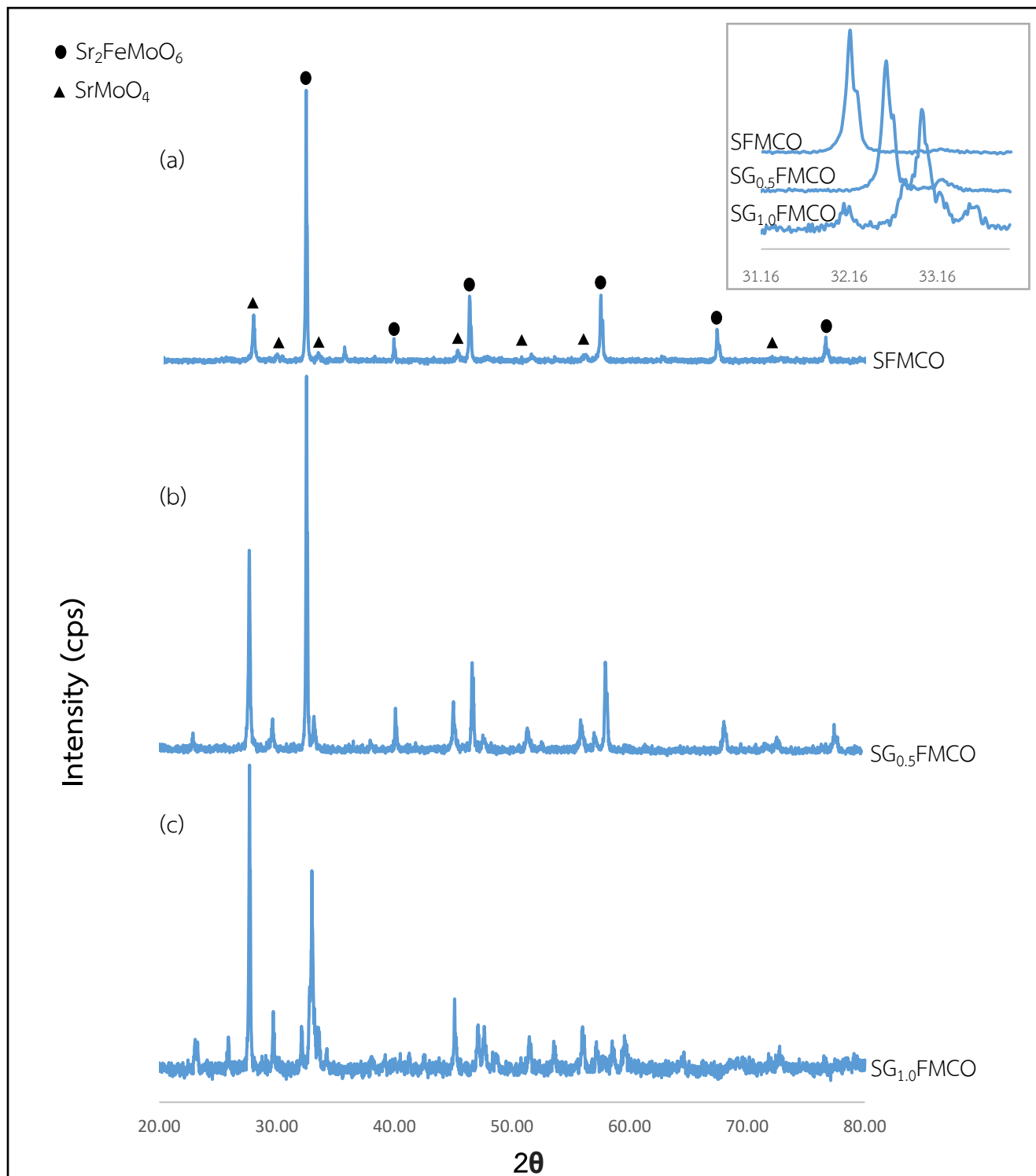
อาจเปลี่ยนแปลงไปหรือขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ไม่ดีพอ เช่น แพ็คสารไม่แน่น ปริมาณสารที่แผ่ค
น้อยเกินไป



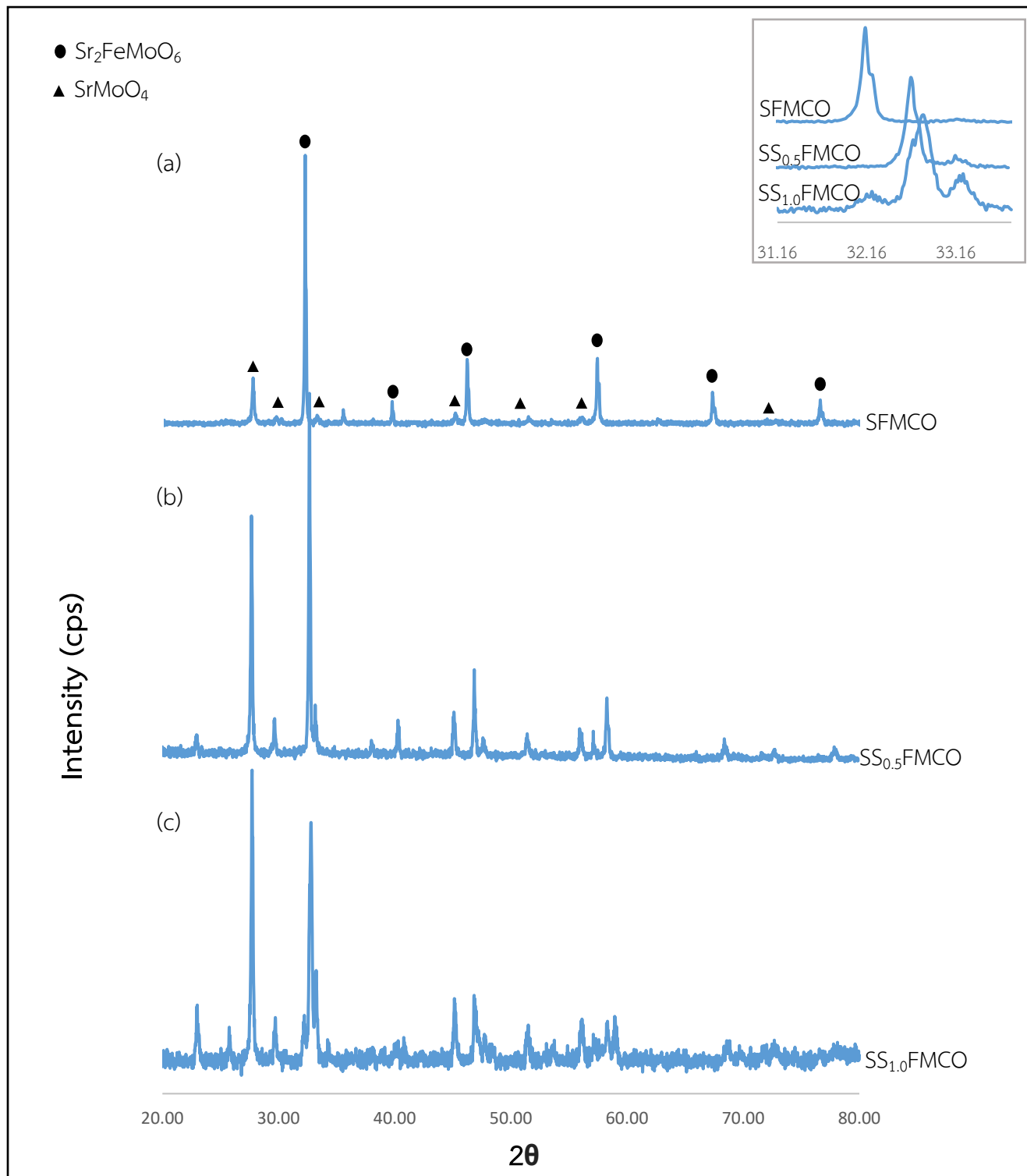
รูปที่ 3.1 เอกซเรย์ดิฟแฟรกโตแกรมของเมมเบรนดับเบิลเพอโรฟสไกต์ (a) $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ (b) $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ หลังซินเตอร์ในอากาศที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง



รูปที่ 3.2 เอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตแกรมของเมมเบรนดับเบิลเพอโรฟสไกต์ (a) $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ (b) $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ หลังซินเตอร์ในอากาศที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง



รูปที่ 3.3 เอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตแกรมของเมมเบรนดับเบิลเพอโรฟสไกต์ (a) $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ (b) $\text{Sr}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ (c) $\text{Sr}_{1.0}\text{Gd}_{1.0}\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ หลังซินเตอร์ในอากาศที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง



รูปที่ 3.4 เอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตแกรมของเมมเบรนดับเบิลเพอโรฟสไกต์ (a) $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ (b) $\text{Sr}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ (c) $\text{Sr}_{1.0}\text{Sm}_{1.0}\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ หลังซินเตอร์ในอากาศที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

3.2 ความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารที่เตรียมได้

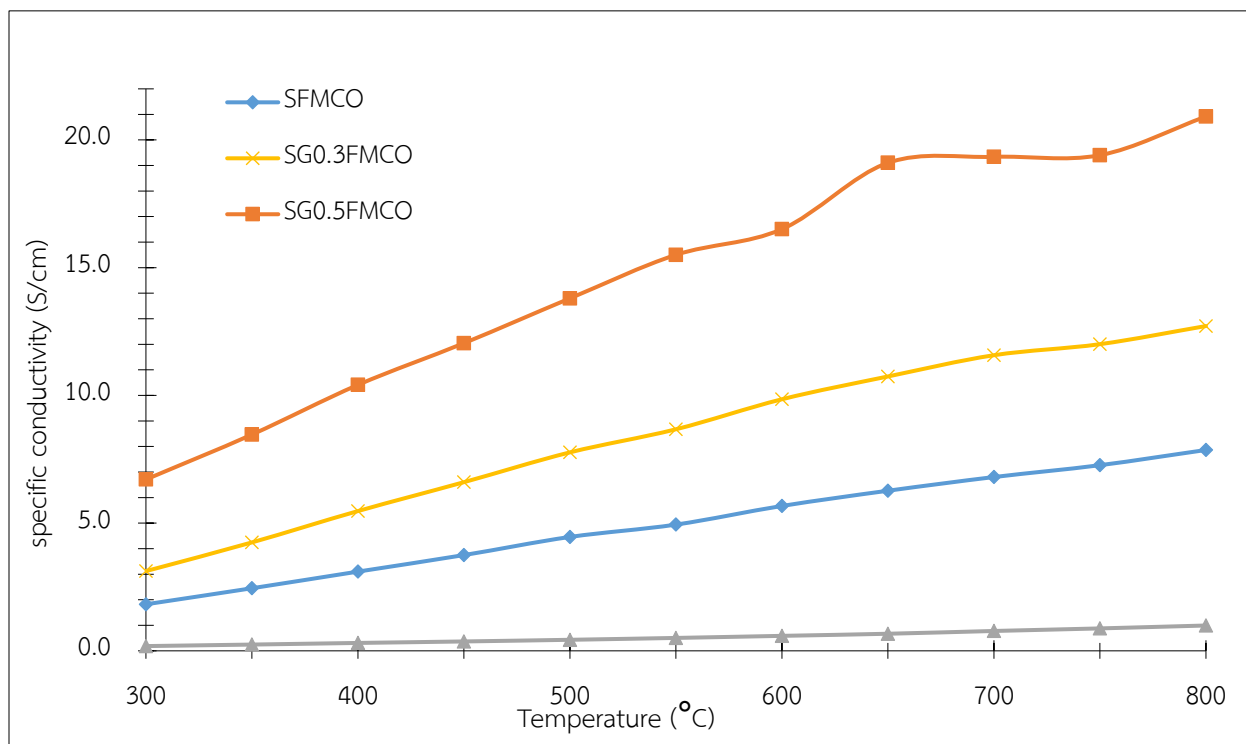
รูปที่ 3.5 – 3.8 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของดับเบิลเพอร์อฟสไกต์ SFMCO SG_x FMCO SS_x FMCO SL_x FMCO และ SP_x FMCO ในอากาศที่อุณหภูมิ 300 - 800 องศาเซลเซียส เมื่อแทนที่ Gd และ Sm ลงในดับเบิลเพอร์อฟสไกต์ต้นแบบ $Sr_2FeMo_{0.8}Co_{0.2}O_6$ (SFMCO) ค่าการนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิ ดังรูปที่ 3.5 - 3.6 แสดงว่าสารที่เตรียมได้มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) และสารปนเปื้อน $SrMoO_4$ ไม่มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของสารเนื่องจากมีปริมาณน้อย และ $SrMoO_4$ มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า (insulator) โดยค่าการนำไฟฟ้าสามารถเรียงจากมากไปน้อยได้ดังนี้ $SG_{0.5}$ FMCO $SG_{0.3}$ FMCO SFMCO และ $SG_{1.0}$ FMCO ตามลำดับ และ $SS_{0.5}$ FMCO $SS_{0.3}$ FMCO SFMCO และ $SS_{1.0}$ FMCO ตามลำดับ จากรูปที่ 3.7 และ 3.8 การแทนที่ La และ Pr ลงใน SFMCO มีค่าการนำไฟฟ้าเรียงจากมากไปน้อยได้ดังนี้ $SL_{0.5}$ FMCO SFMCO และ $SL_{1.0}$ FMCO ตามลำดับ และ $SP_{0.5}$ FMCO SFMCO และ $SP_{1.0}$ FMCO ตามลำดับ จะสังเกตเห็นว่าการแทนที่ Gd Sm La และ Pr ลงใน Sr 0.5 โมล จะได้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด คือ 20.91 14.14 15.42 และ 19.79 $S\ cm^{-1}$ ตามลำดับ แต่เมื่อแทนที่ Gd Sm La และ Pr ลงใน Sr 1 โมลพบว่า มีค่าการนำไฟฟ้าลดลงเท่ากับ 0.99 3.45 6.73 และ 3.19 $S\ cm^{-1}$ การใช้แลนทาไนด์ Gd Sm La และ Pr แทนที่ลงในโลหะ Sr จะส่งเสริมการนำไฟฟ้า เนื่องจากธาตุหมู่แลนทาไนด์เป็นธาตุที่มีอิเล็กตรอนมากกว่า Sr ทำให้ภายในโครงสร้างมีอิเล็กตรอนเพิ่มมากขึ้น และแลนทาไนด์ Gd Sm La และ Pr มี oxidation state +3 ซึ่งมากกว่า Sr ที่มี oxidation state +2 จึงทำให้อิเล็กตรอนจากออกซิเจนสามารถเคลื่อนที่ไปทางแลนทาไนด์ Gd Sm La และ Pr ได้ดีขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลจากเอกซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตแกรมของดับเบิลเพอร์อฟสไกต์ การที่ lattice parameter หดสั้นลง แสดงว่า พันธะโคเวเลนต์ระหว่าง Gd, Sm, La และ Pr กับออกซิเจน หดสั้นลง เกิดการ overlap ระหว่าง แลนทาไนด์ และ ออกซิเจนได้ดีขึ้น ดังนั้นอิเล็กตรอนในตำแหน่งออกซิเจนจะสามารถเคลื่อนที่ไปในตำแหน่ง Gd, Sm, La และ Pr ได้ดีขึ้น รวมทั้งแลนทาไนด์ Gd Sm La และ Pr มีออร์บิทัล d และ f มากกว่า ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้หลายทิศทาง ทั้งแนวแกน x y และ z เกิดการนำไฟฟ้าแบบอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic conductivity) ที่ดี ทำให้เมื่อแทนที่ธาตุหมู่แลนทาไนด์ลงในตำแหน่ง Sr 0.5 โมล ค่าการนำไฟฟ้าจึงเพิ่มขึ้น แต่เมื่อแทนที่ลงไปในปริมาณมาก เกิดสารปนเปื้อน $SrMoO_4$ ที่มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้ามากขึ้น เนื่องจากการเติมแลนทาไนด์ที่มีขนาดเล็กกว่า Sr ลงในโครงสร้างดับเบิลเพอร์อฟสไกต์ในปริมาณมากจะทำให้โครงสร้างดับเบิลเพอร์อฟสไกต์บิดเบี้ยวมากขึ้น และมีความเสถียรน้อยลง สังเกตได้จากพิก XRD ที่มุมประมาณ 32-33 องศา ของ Gd, Sm, La และ Pr ในรูปที่ 3.1 - 3.4 ที่กว้างขึ้นเมื่อเทียบกับพิกที่มีการเติมธาตุน้อยและพิกต้นแบบ ทั้งยังส่งผลให้เกิดสารปนเปื้อน $SrMoO_4$ ซึ่งเป็นสารที่มีความเสถียรสูงกว่าดับเบิลเพอร์อฟสไกต์ จึงเกิดสาร $SrMoO_4$ มากกว่าดับเบิลเพอร์อฟสไกต์ ทำให้อิเล็กตรอนในโครงสร้างผลึกถูกกีดกัน (block) ในการเคลื่อนที่ ค่าการนำไฟฟ้าจึงลดลง

นอกจากนี้ สังเกตพบว่าเป็นรูปที่ 3.6 ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดของ $SS_{0.5}FMCO$ จะอยู่ที่ประมาณ $700^{\circ}C$ และจะมีค่าลดลงที่ $800^{\circ}C$ ซึ่งต่างจากค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดของดับเบิลเพอร์อฟสไกต์ตัวอื่นๆ ที่จะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดอยู่ที่ประมาณ $800^{\circ}C$ ทั้งนี้อาจเป็นผลจากการเกิดช่องว่างออกซิเจน ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของสารลดลง ซึ่งโดยทั่วไป ออกซิเจนในโครงสร้างของเพอร์อฟสไกต์จะสามารถหลุดออกจากโครงสร้างได้เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และหากปริมาณช่องว่างออกซิเจนนี้มีมากเกินไป จะทำให้อิเล็กตรอนไม่สามารถเคลื่อนที่ในโครงสร้างได้ ค่าการนำไฟฟ้าจึงลดลง

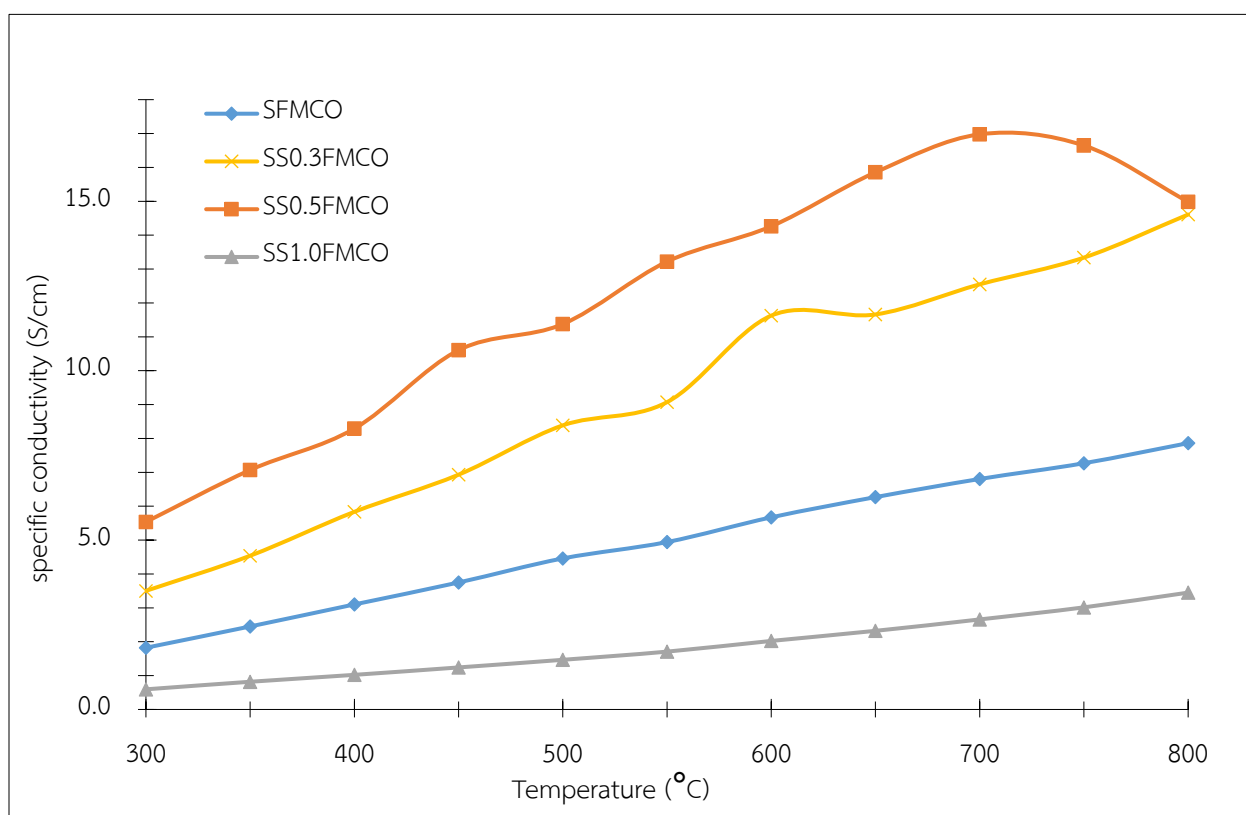
จากรูปที่ 3.9-3.12 แสดง Arrhenius plot ของ $SFMCO$ SG_xFMCO ($x = 0.0$ 0.3 0.5 และ 1.0) SS_xFMCO ($x = 0.0$ 0.3 0.5 และ 1.0) SL_xFMCO ($x = 0.0$ 0.5 และ 1.0) และ SP_xFMCO ($x = 0.0$ 0.5 และ 1.0) ที่อุณหภูมิ $300-800^{\circ}C$ สามารถคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy : E_a) ออกมาได้ดังตารางที่ 3.1-3.4 โดยค่า E_a ของดับเบิลเพอร์อฟสไกต์ต้นแบบ $SFMCO$ มีค่าลดลงเมื่อแทนที่ Gd Sm La และ Pr ลงใน Sr 0.5 โมล แสดงว่าอิเล็กตรอนมีการเคลื่อนที่ผ่านโครงสร้างได้ดี นอกจากนี้การแทนที่ Pr ลงใน Sr ยังพบว่าค่า E_a ต่ำสุด สันนิษฐานว่าเนื่องจาก Pr มีค่า oxidation state 2 ค่า คือ +3 และ +4 แต่ Sm La และ Sr มีค่า oxidation state +3 เพียงแค่ค่าเดียว^[18] ดังนั้นจึงทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ใน Pr ได้มากกว่าธาตุตัวอื่น และเมื่อแทนที่ Gd Sm La และ Pr ลงใน Sr 1.0 โมล พบว่าค่า E_a เพิ่มขึ้น

$$\text{จากสมการ } \sigma = \frac{A}{T} \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \text{ จะได้สมการเส้นตรงของ } \ln \sigma T = -\frac{E_a}{R \times 1000} \left(\frac{1000}{T} \right) + \ln A$$

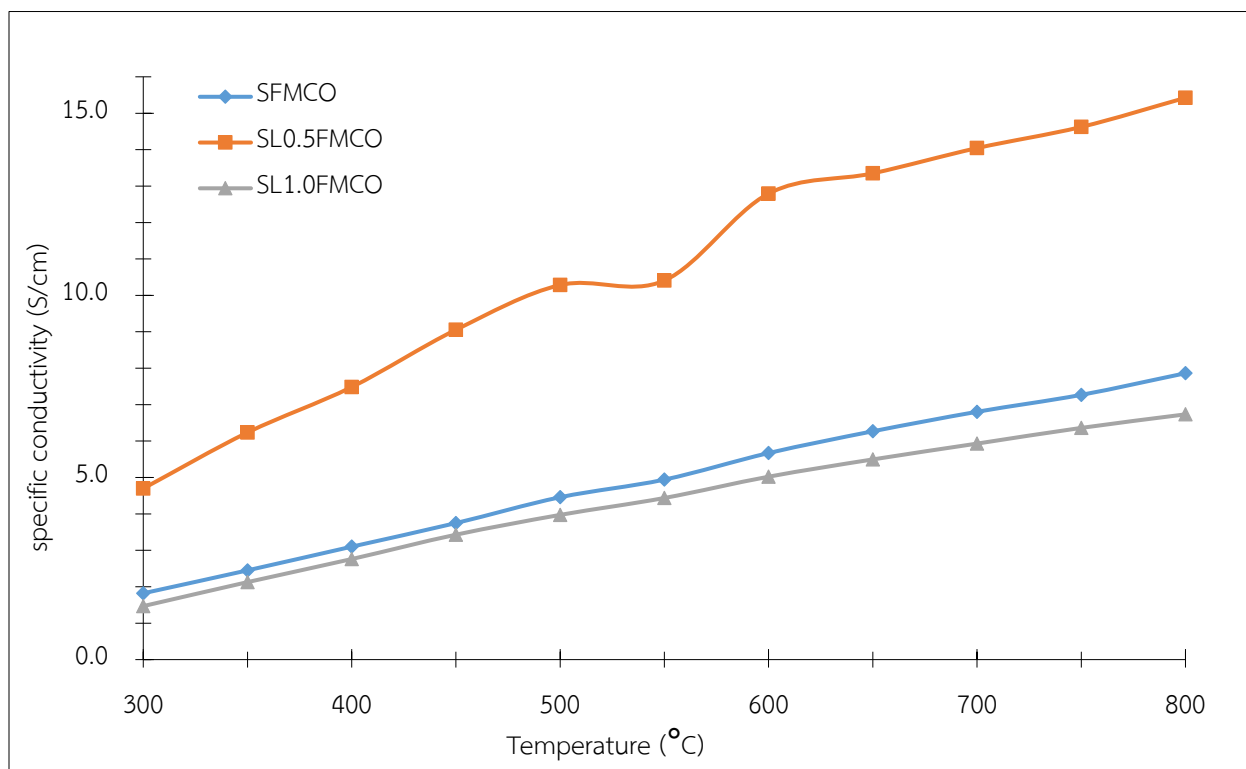
ซึ่งสามารถคำนวณหาค่า E_a ได้จาก slope ของเส้นตรง โดยกำหนดให้แกน x คือ $\frac{1000}{T}$ และแกน y คือ $\ln \sigma T$



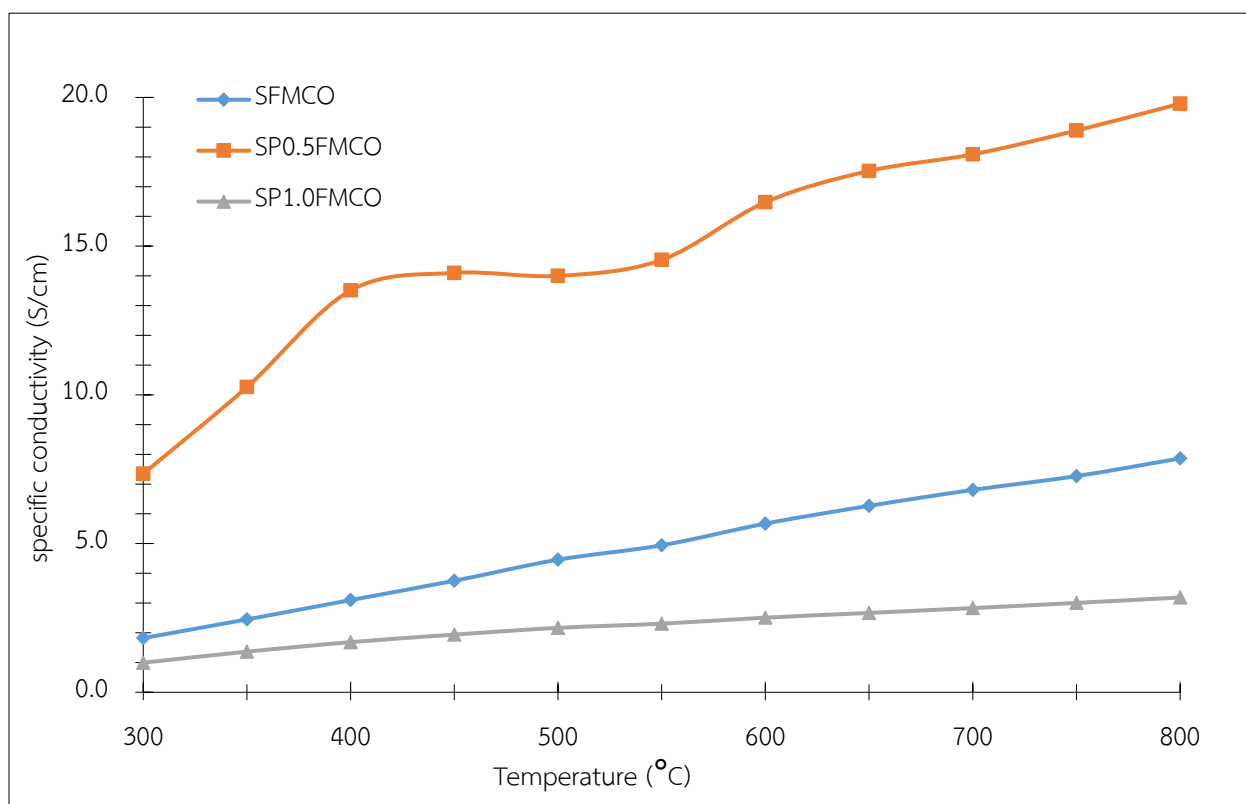
รูปที่ 3.5 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของ SFMCO และ SG_x FMCO ($x = 0.3, 0.5$ และ 1.0) ที่อุณหภูมิ 300-800 °C



รูปที่ 3.6 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของ SFMCO และ SS_x FMCO ($x = 0.3, 0.5$ และ 1.0) ที่อุณหภูมิ 300-800 °C



รูปที่ 3.7 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของ SFMCO และ SL_x FMCO ($x = 0.5$ และ 1.0) ที่อุณหภูมิ 300-800 °C



รูปที่ 3.8 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของ SFMCO และ SP_x FMCO ($x = 0.5$ และ 1.0) ที่อุณหภูมิ 300-800 °C

ตารางที่ 3.1 แสดงค่า specific conductivity ของ SG_x FMCO ($x = 0.0, 0.3, 0.5$ และ 1.0)

ออกไซด์	Specific conductivity ($S\ cm^{-1}$)												Ea (kJ/mol)
	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	max	
SFMCO	1.82	2.45	3.10	3.74	4.45	4.94	5.67	6.27	6.80	7.27	7.86	7.86	21.19
$SG_{0.3}$ FMCO	3.12	4.24	5.47	6.60	7.77	8.07	9.84	10.74	11.57	12.01	12.72	12.75	20.17
$SG_{0.5}$ FMCO	6.71	8.47	10.41	12.04	13.80	15.50	16.51	19.10	19.33	19.40	20.91	20.91	18.08
$SG_{1.0}$ FMCO	0.19	0.25	0.31	0.37	0.43	0.51	0.59	0.67	0.78	0.88	0.99	0.99	23.23

ตารางที่ 3.2 แสดงค่า specific conductivity ของ SS_x FMCO ($x = 0.0, 0.3, 0.5$ และ 1.0)

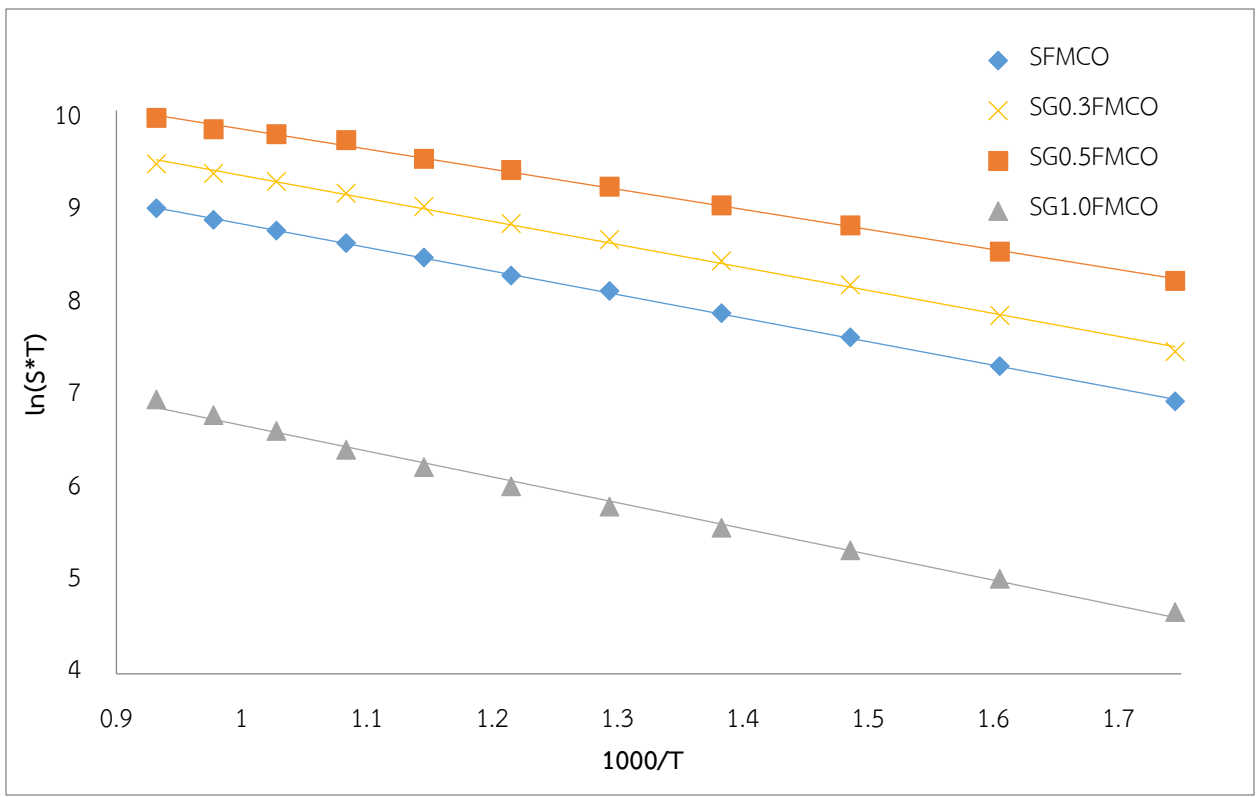
ออกไซด์	Specific conductivity ($S\ cm^{-1}$)												Ea (kJ/mol)
	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	max	
SFMCO	1.82	2.45	3.10	3.74	4.45	4.94	5.67	6.27	6.80	7.27	7.86	7.86	21.19
$SS_{0.3}$ FMCO	3.50	4.54	5.83	6.93	8.39	9.07	11.63	11.66	12.55	13.34	14.61	14.61	21.06
$SS_{0.5}$ FMCO	5.53	7.07	8.29	10.61	11.38	13.22	14.26	15.86	16.97	16.65	14.99	16.97	17.88
$SS_{1.0}$ FMCO	0.59	0.82	1.02	1.24	1.47	1.71	2.01	2.32	2.66	3.01	3.45	3.45	23.92

ตารางที่ 3.3 แสดงค่า specific conductivity ของ SL_x FMCO ($x = 0.0, 0.5$ และ 1.0)

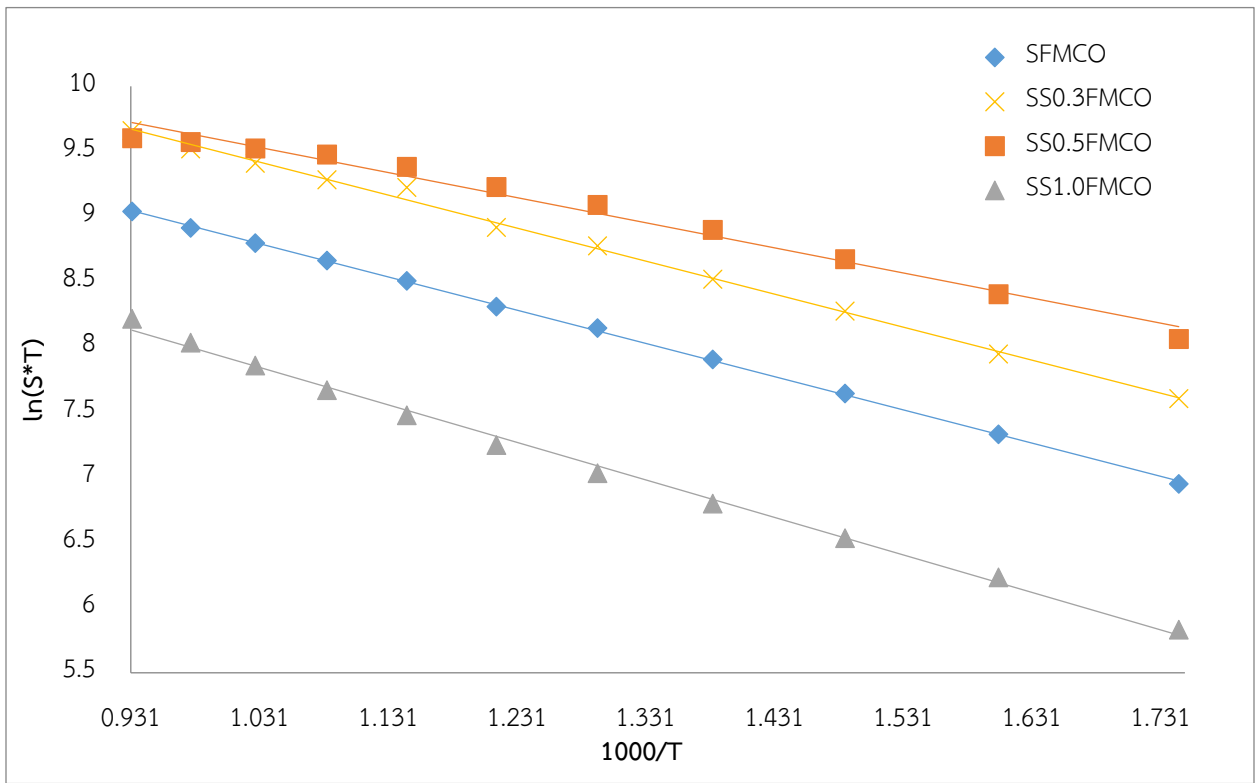
ออกไซด์	Specific conductivity ($S\ cm^{-1}$)												Ea (kJ/mol)
	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	max	
SFMCO	1.82	2.45	3.10	3.74	4.45	4.94	5.67	6.27	6.80	7.27	7.86	7.86	21.19
$SL_{0.5}$ FMCO	4.70	6.23	7.48	9.05	10.28	10.41	12.79	13.35	14.04	14.62	15.42	15.42	18.34
$SL_{1.0}$ FMCO	1.47	2.13	2.76	3.43	3.97	4.44	5.02	5.49	5.93	6.36	6.73	6.73	21.51

ตารางที่ 3.4 แสดงค่า specific conductivity ของ SP_x FMCO ($x = 0.0, 0.5$ และ 1.0)

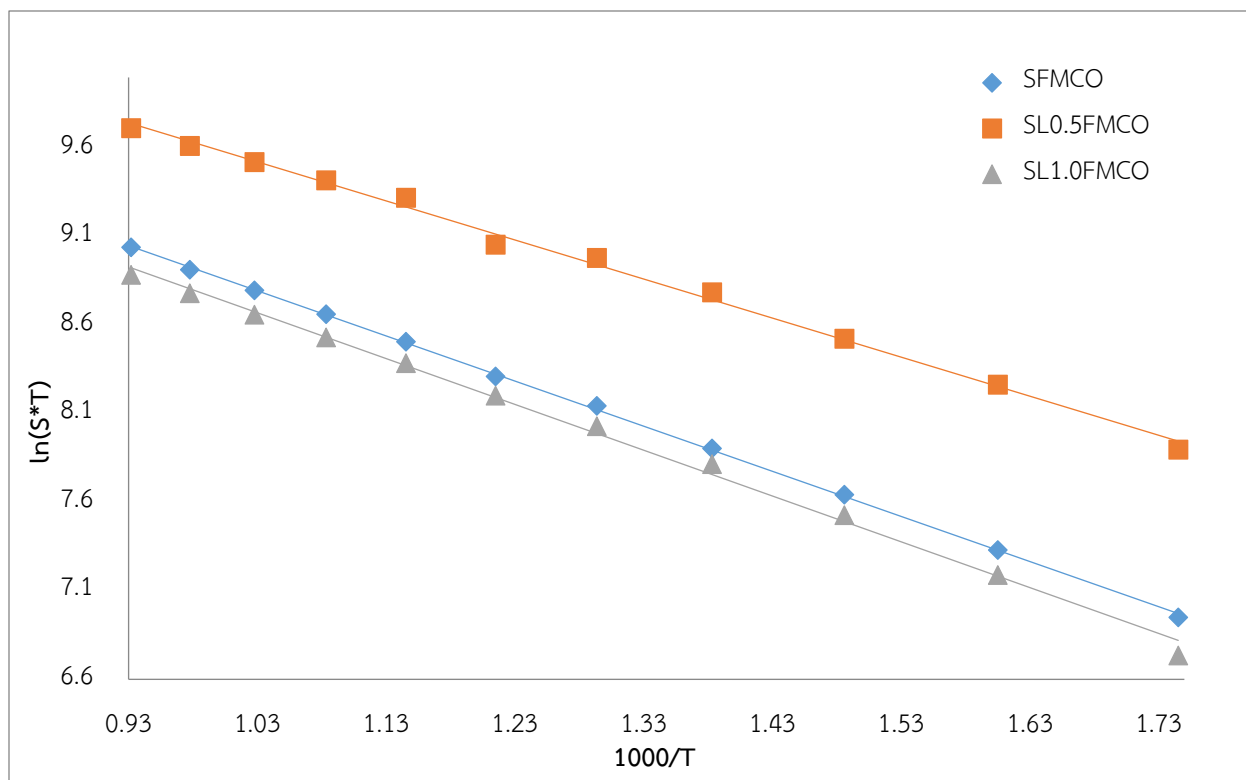
ออกไซด์	Specific conductivity ($S\ cm^{-1}$)												Ea (kJ/mol)
	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	max	
SFMCO	1.82	2.45	3.10	3.74	4.45	4.94	5.67	6.27	6.80	7.27	7.86	7.86	21.19
$SP_{0.5}$ FMCO	7.35	10.26	13.51	14.10	14.00	14.54	16.48	17.53	18.09	18.89	19.79	19.79	15.17
$SP_{1.0}$ FMCO	0.99	1.36	1.68	1.94	2.17	2.31	2.51	2.67	2.83	3.00	3.19	3.19	17.51



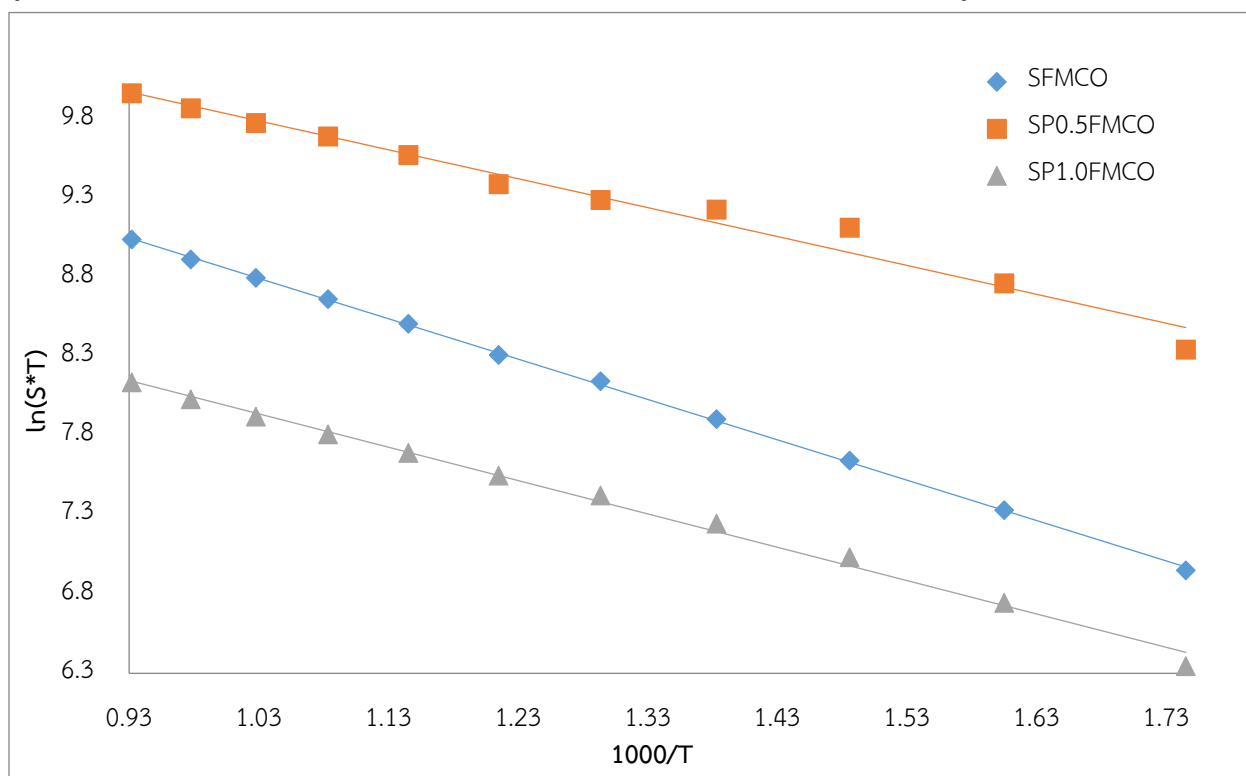
รูปที่ 3.9 Arrhenius plot ของ SFMCO และ SG_xFMCO (x = 0.3, 0.5 และ 1.0) ที่อุณหภูมิ 300-800°C



รูปที่ 3.10 Arrhenius plot ของ SFMCO และ SS_xFMCO (x = 0.3, 0.5 และ 1.0) ที่อุณหภูมิ 300-800°C



รูปที่ 3.11 Arrhenius plot ของ SFMCO และ SL_xFMCO (x = 0.5 และ 1.0) ที่อุณหภูมิ 300-800°C



รูปที่ 3.12 Arrhenius plot ของ SFMCO และ SP_xFMCO (x = 0.5 และ 1.0) ที่อุณหภูมิ 300-800°C

บทที่ 4

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

4.1 สรุปผลการทดลอง

ดับเบิลเพอร์อฟสไกต์ต้นแบบ $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ (SFMCO) สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) หลังจากนั้นแทนที่แลนทาไนด์ La Gd Sm และ Pr ที่ตำแหน่ง A-site ในโครงสร้างดับเบิลเพอร์อฟสไกต์ต้นแบบ นำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD และศึกษาคุณสมบัติการนำไฟฟ้าได้ผลดังนี้

ตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD ของดับเบิลเพอร์อฟสไกต์ต้นแบบ $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_6$ (SFMCO) การแทนที่ Gd และ Sm ลงในตำแหน่ง Sr 0.5 และ 1.0 โมล และแทนที่ La และ Pr ลงในตำแหน่ง Sr 0.5 โมล พบว่ามีเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกโตแกรมคล้ายคลึงกับดับเบิลเพอร์อฟสไกต์ต้นแบบ (SFMCO) โดยเมื่อเพิ่มปริมาณการแทนที่ Gd Sm La และ Pr ลงใน Sr จะทำให้ดับเบิลเพอร์อฟสไกต์เกิดการปนเปื้อนมากขึ้น และพิกัดการเคลื่อนที่ไปทางขวา ซึ่งอาจมีสาเหตุจากค่าความแตกต่างของรัศมีไอออน (ionic radii) โดยเมื่อแทนที่ ionic radii ขนาดเล็กลงใน Sr ที่มีรัศมีไอออนมากกว่าจะทำให้ค่า lattice parameter หดสั้นลง ส่งผลให้ ค่า d-spacing มีค่าลดลง ดังนั้นค่า θ จึงเพิ่มขึ้น ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) มีสมการดังนี้ $2d\sin\theta = n\lambda$

วัดการนำไฟฟ้าด้วยเทคนิค DC 4-probe พบว่าการแทนที่ Gd Sm La และ Pr ลงใน Sr 0.5 โมล ได้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุดคือ 20.91 14.97 15.42 และ 19.79 S cm^{-1} ตามลำดับ และมีค่า E_a ต่ำที่สุดคือ 18.08 17.88 18.34 และ 15.17 kJ mol^{-1} ตามลำดับ คาดว่าเป็นผลมาจากการแทนที่แลนทาไนด์ซึ่งที่มีปริมาณอิเล็กตรอนมากกว่า Sr ทำให้ภายในโครงสร้างมีอิเล็กตรอนเพิ่มมากขึ้น แลนทาไนด์ Gd Sm La และ Pr มี oxidation state +3 ซึ่งมากกว่า Sr และ lattice parameter หดสั้นลง เกิดการ overlap ระหว่างแลนทาไนด์ และ ออกซิเจนได้ดีขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนจากออกซิเจนสามารถเคลื่อนที่ไปทางแลนทาไนด์ Gd Sm La และ Pr ได้ดีขึ้น รวมทั้งแลนทาไนด์ Gd Sm La และ Pr มีออร์บิทัล d และ f มากกว่า อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้หลายทิศทาง ทำให้ค่ากระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น แต่เมื่อแทนที่ Gd Sm La และ Pr ลงใน Sr 1.0 โมล ค่าการนำไฟฟ้าลดลง ค่า E_a เพิ่มขึ้น อาจมีสาเหตุจากการเพิ่มขึ้นของสารปนเปื้อน SrMoO_4 ซึ่งเป็นฉนวนไฟฟ้า และ โครงสร้างดับเบิลเพอร์อฟสไกต์บิดเบี้ยวมากขึ้น จึงเกิดการขวางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน และจากการพิจารณาค่า E_a พบว่าการแทนที่ Pr มีค่าต่ำที่สุดสันนิษฐานว่า เกิดจากการที่ Pr มีค่า oxidation state 2 ค่า คือ +3 และ +4 แต่ Gd Sm และ La มีค่า oxidation state เพียงค่าเดียว คือ +3 ดังนั้นจึงทำให้มีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ใน Pr ได้มากกว่าธาตุตัวอื่น

ดังนั้นงานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ว่า การแทนที่ Gd Sm La และ Pr ลงใน A-site 0.3 และ 0.5 โมลสามารถเพิ่มปริมาณการนำไฟฟ้าของดับเบิลเพอโรฟสไกต์ได้ แต่หากแทนที่ถึง 1.0 โมลจะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของดับเบิลเพอโรฟสไกต์ลดลง และการแทนที่ Gd Sm La และ Pr ลงใน A-site 0.5 โมลสามารถเพิ่มปริมาณการนำไฟฟ้าของดับเบิลเพอโรฟสไกต์ได้มากที่สุด

4.2 ข้อเสนอแนะ

แนวทางการปรับปรุงงานวิจัยนี้ ได้แก่

1. ทดสอบดับเบิลเพอโรฟสไกต์ที่สังเคราะห์ได้โดยการวัดเซลล์แบบสมมาตร (symmetric cell) เพื่อวัดความสามารถของดับเบิลเพอโรฟสไกต์ทั้งความสามารถในการรีดิวซ์ และออกซิไดซ์ และวัดเซลล์แบบอสมมาตร (Asymmetric cell) เพื่อวัดประสิทธิภาพของดับเบิลเพอโรฟสไกต์สำหรับใช้เป็นขั้วแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง
2. ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของดับเบิลเพอโรฟสไกต์ที่สังเคราะห์ได้ในอุณหภูมิสูงกว่า 800°C จนถึงจุดที่มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด
3. ตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD ของดับเบิลเพอโรฟสไกต์ให้ครบทุกตัว
4. ตรวจสอบ oxidation state ของ Pr ด้วยเทคนิค XPS

เอกสารอ้างอิง

- [1] Y. Huan, Y. Li, B. Yin, High conductive and long-term phase stable anode materials for SOFCs: A_2FeMoO_6 ($A = Ca, Sr, Ba$), *Journal of Power Sources*, **2017**, 359, 384-390.
- [2] L. Zhang, Q. Zhou, Q. He, Double-perovskites $A_2FeMoO_{6-\delta}$ ($A = Ca, Sr, Ba$) as anodes for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, **2010**, 195, 6356-6366.
- [3] M.K. Rath, K.T. Lee, Superior electrochemical performance of non-precious Co-Ni-Mo alloy catalyst-impregnated $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ as an electrode material for symmetric solid oxide fuel cells, *Electrochimica Acta*, **2016**, 212, 678-685.
- [4] Y. Ung-arphorn, development of $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ perovskite for Solid Oxide Fuel Cell, *Chulalongkorn University Thesis*, **2015**.
- [5] A. Olszewska, Z. Du, B. Dabrowski, Novel $ReBaCo_{1.5}Mn_{0.5}O_{5+\delta}$ (Re: La, Pr, Nd, Sm, Gd and Y) perovskite oxide: influence of manganese doping on the crystal structure, oxygen nonstoichiometry, thermal expansion, transport properties, and application as a cathode material in solid oxide fuel cells, *Journal of Materials Chemistry A*, **2018**, 6, 13271-13285.
- [6] A. Olszewska, Z. Du, B. Dabrowski, Versatile Application of Redox Processes for $REBaCoMnO_{5+\delta}$ (RE: La, Pr, Nd, Sm, Gd, and Y) Oxides, *Journal of Physical Chemistry C*, **2019**, 123, 48-61.
- [7] X. Yang, J. Chen, D. Panthi, Electron doping of Sr_2FeMoO_6 as high performance anode materials for solid oxide fuel cells, *Journal of Materials Chemistry A*, **2019**, 7, 733-743.
- [8] O. Yamamoto, Solid Oxide Fuel cells: Fundamental Aspects and Prospects, *Electrochimica Acta*, **2000**, 45, 2423-2435.
- [9] S.P.S. Badwal, K. Foger, Solid Oxide Electrolyte Fuel cell Review, *Ceramics International*, **1996**, 22, 257-265.
- [10] S. Marthosa, M. Suklueng, W. Thongkong, Development of the Novel Portable Solid Oxide Fuel Cells, *Thaksin University Journal*, **2017**, 20.
- [11] Fuel Cells [Online] Available from <http://www.chulapedia.chula.ac.th/index.php?title=เซลล์เชื้อเพลิง> (accessed March 22, 2020).

- [12] A.B. Stambouli, E. Traversa, Solid Oxide Fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2002**, 6, 433-455.
- [13] Types of Fuel Cells. [Online] Available from <http://www.energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells> (accessed March 22, 2020).
- [14] J. Richter, P. Holtappels, T. Graule, Materials design for perovskite SOFC cathodes, *Monatsh Chem*, **2009**, 140, 985-999.
- [15] A-site ordered quadruple perovskite oxides. [Online] http://cpb.iphy.ac.cn/article/2016/1836/cpb_25_7_078108/cpb151912f1_hr.jpg.html (accessed March 20, 2020).
- [16] อนุชา เกิดตรวจ. การพัฒนาเพอรอฟสไกต์ LSCF3791 สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง. โครงการการเรียนการสอนเพิ่มเสริมประสบการณ์ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2552.
- [17] S. Vasala, H. Yamauchi, M. Karppinen, Role of SrMoO₄ in Sr₂MgMoO₆ synthesis, *Journal of Solid State Chemistry*, **2011**, 184, 1312-1317.
- [18] S. Chaianansutcharit, K. Hosoi, J. Hyodo, Ruddlesden Popper oxides of LnSr₃Fe₃O_{10-δ} (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, and Gd) as active cathodes for low temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Materials Chemistry A*, **2015**, 3, 12357–12366.

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวณัฐกานต์ ใจหาญ เกิดเมื่อวันที่ 11 เดือน มกราคม พ.ศ. 2541 ที่จังหวัดชุมพร สำเร็จการศึกษา
ชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนการเรียนวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนสายปัญญาในพระบรม
ราชินีอุปถัมภ์ จังหวัดกรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2558 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชา
เคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2559 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจบการศึกษา
ปริญญาตรี บ้านเลขที่ 107 ซอยเพชรเกษม 78 แขวงบางแคเหนือ เขตบางแค จังหวัดกรุงเทพมหานคร 10160