

การขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต



นายกิตติชัย สมรูป

ศูนย์วิทยพัทยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต


สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

FABRICATION OF PROTONIC CERAMIC FUEL CELL BY ELECTROSTATIC SPRAY  
DEPOSITION



Mr. Kittichai Somroop

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนโดยการพ่น  
ฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

โดย

นายกิตติชัย สมรูป

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเซรามิก

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

อาจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ นารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริพันธ์ เจียมศิริเลิศ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(อาจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข)

..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนากร วาสนาเพียรพงศ์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร. เสมอแซ จงธรรมานูรักษ์)

กิตติชัย สมรูป : การขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต. (FABRICATION OF PROTONIC CERAMIC FUEL CELL BY ELECTROSTATIC SPRAY DEPOSITION) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: อาจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข, 105 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ทำการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว โดยเริ่มต้นจากการหาตัวแปรที่เหมาะสมในการขึ้นรูปฟิล์มบางอิตเตรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนต (BYZ) สำหรับใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิคการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต โดยทำการฉีดพ่นสารละลายลงบนซิลิคอนซับสเตรต พบว่าตัวแปรที่ทำให้ฟิล์มมีความหนาแน่นสูงและไม่มีพูน ได้แก่ (i) สารละลายตั้งต้น  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  และ  $Zr(C_5H_7O_2)_4$  ในตัวทำละลายผสมระหว่าง DI water กับ butyl carbitol อัตราส่วนโดยปริมาตรเท่ากับ 50 ต่อ 50 (ii) อุณหภูมิซับสเตรตเท่ากับ  $250^\circ C$  (iii) อัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นอยู่ในช่วง 1.4-2.8 มล./ชม. (iv) ความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองอยู่ในช่วง 10-12 kV และ (iv) ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซับสเตรตเท่ากับ 8 ซม. และผ่านการเผาฟิล์มที่  $1350^\circ C$  เป็นเวลา 10 ชม. จากนั้นได้ทำการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว โดยฉีดพ่นสารละลายข้างต้นลงบนแอโนดที่ขึ้นรูปจาก NiO-BYZ ซึ่งไม่นำไฟฟ้าและมีพูนสูง พบว่าฟิล์ม BYZ มีพูนเช่นเดียวกับแอโนด จึงแก้ปัญหาดังกล่าวด้วยวิธีต่างๆ อาทิเช่น การเคลือบผิวแอโนดด้วยทองเพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้า การแทนที่พูนด้วยพอลิไวนิลไพโรลิโดน การเผาผิกร่วม และการเพิ่มขึ้นแอโนดพูนต่ำลงบนผิวของแอโนด เป็นต้น

จากการทดลองพบว่าวิธีการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยวที่มีการรั่วซึมของเชื้อเพลิงและออกซิเจนน้อยที่สุดคือ การฉีดพ่นสารละลายลงบนแอโนด NiO-BYZ ที่มีชั้นพูนต่ำควบคู่กับการเผาผิกร่วมระหว่างแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิ  $1550^\circ C$  เป็นเวลา 10 ชม. จากนั้นทำการขึ้นรูปแคโทดโดยใช้แพลตินัมเฟส แต่อย่างไรก็ตาม จากผลการทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นแอโนดพูนต่ำทำให้เซลล์มีความต้านทานไฟฟ้าสูงและเป็นส่วนสำคัญทำให้กำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์อยู่ที่  $3-24 \text{ mW/cm}^2$  ในช่วงอุณหภูมิ  $600-900^\circ C$  และ  $0.05-0.5 \text{ mW/cm}^2$  ในช่วงอุณหภูมิ  $400-500^\circ C$  เท่านั้น

ภาควิชา ...วัสดุศาสตร์..... ลายมือชื่อนิสิต ..... กิตติชัย สมรูป.....  
สาขาวิชา...เทคโนโลยีเซรามิก..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ร.จ.น. พร.ประเสริฐ  
ปีการศึกษา...2553.....

## 5172223023 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORDS : ELECTROSTATIC SPRAY DEPOSITION/ BARIUM ZIRCONATE / PROTONIC CERAMIC FUEL CELL / PROTON CONDUCTING ELECTROLYTE

KITTICHAJ SOMROOP : FABRICATION OF PROTONIC CERAMIC FUEL CELL BY ELECTROSTATIC SPRAY DEPOSITION. THESIS ADVISOR: ROJANA PORNPRASERTSUK, Ph.D., 105 pp.

This research was conducted to fabricate a single cell of protonic ceramic fuel cell (PCFC). The process started from optimizing the electrostatic spraying parameters for Y-doped barium zirconate (BYZ) film deposition on a Si wafer. The effects of the process parameters on the microstructure of BYZ thin films were studied. The optimum conditions for BYZ film deposited were summarized as followed: (i) using chlorides and acetyl acetonate precursor solutions in a solvent mixture of DI water and butyl carbitol at a volume ratio of 50:50 (ii) a substrate temperature of 250 °C (iii) the applied voltage in a range of 10-12 kV (iv) a flow rate ranged from 1.4 to 2.8 ml/h and (v) a nozzle-to-substrate distance is 8 cm. Dense and uniform BYZ thin films on Si substrates were finally obtained after calcination at 1350 °C for 10 h. However, by changing the substrate to NiO/BYZ anodes, porous BYZ films were obtained due to the high porosity and low conductivity of the anodes. Several methods, such as gold coating to increase electronic conductivity, inserting polyvinyl pyrrolidone into anode pores, introducing an anode function layer and co-sintering, were subsequently applied to solve this issue.

A dense BYZ film was successfully fabricated on a NiO/BYZ anode with an anode functional layer after co-sintering at 1550 °C for 10 h. Pt paste was subsequently used as the cathode. However, due to the additional internal resistance introduced by an anode functional layer, the maximum power density obtained was only in range of 3-24 mW/cm<sup>2</sup> at 600-900 °C and 0.05-0.5 mW/cm<sup>2</sup> at 400-500 °C.

Department : Materials Science

Field of Study : Ceramic Technology

Academic Year : 2010

Student's Signature Kittichai Somroop

Advisor's Signature Rojana Pornsertsuk

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์ การสนับสนุนและความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของบุคคลและหน่วยงานต่างๆ ดังมีรายนามต่อไปนี้

อาจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งกรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำ และข้อคิดเห็นต่างๆ ตลอดจนแนวทางในการดำเนินการวิจัยด้วยดีตลอดมา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริฉวี เจียมศิริเลิศ หัวหน้าภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนากร วาสนาเพียรพงศ์ อาจารย์ ดร.วันทนีย์ พุกกะคุปต์ และ อาจารย์ ดร.สุจารีณี คชวัฒน์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้คำปรึกษาแนวทางในการวิจัยและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือในการวิจัย

ดร. สมิตรา จรสโรจน์กุล ดร. พิมพา ลิ้มทองกุล และ ดร. เสมอแซ จงธรรมานุรักษ์ นักวิจัย ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่ให้คำปรึกษาแนวทางในการวิจัยและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

ดร.รัฐพล รั้งกฤษณ์ นักวิจัย สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และคุณ ดลยา ผลฉาย นักศึกษาปริญญาเอก คณะทันตแพทยศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ที่ให้คำแนะนำเกี่ยวกับอุปกรณ์ในการฟันฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

คุณธนากร เทพามาตย์ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ SEM และคุณวีรพงศ์ ครอบนม เจ้าหน้าที่ วิทยาศาสตร์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ

หน่วยปฏิบัติการวิจัยเซรามิกขั้นสูง ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (RU)

ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง (ADB)

พี่ๆ น้องๆ สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่คอยเป็นกำลังใจและให้ความช่วยเหลือด้วยดีเสมอมา

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณพ่อ แม่ และครอบครัว ที่คอยอบรมสั่งสอน ให้การสนับสนุนและเป็นกำลังใจในการศึกษา

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2. วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3. ขอบเขตของการวิจัย.....	4
1.4. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1. ลักษณะทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell).....	5
2.1.1. ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว.....	5
2.1.2. หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	6
2.1.3. ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง.....	11
2.2. เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน.....	12
2.2.1. ลักษณะทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน.....	12
2.2.2. อิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต.....	13
2.3. วิธีการขึ้นรูปฟิล์มบางอเล็กโทรไลต์.....	17
2.3.1. สเปตเตอริง (Sputtering).....	17
2.3.2. การตกเคลือบด้วยไอเคมี (Chemical Vapor Deposition, CVD).....	18
2.3.3. การตกเคลือบด้วยไอแบบไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Vapor Deposition, EVD).....	19
2.3.4. การตกสะสมชั้นอะตอม (Atomic Layer Deposition, ALD).....	21
2.3.5. การพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต (Electrostatic Spray Deposition, ESD).....	22
2.4. ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	27
2.5. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	32

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย .....	36
3.1. สารเคมีและวัสดุที่ที่ใช้ในการทดลอง .....	36
3.2. วิธีดำเนินการวิจัย .....	39
3.2.1. การเตรียมซึบสเตรต .....	39
3.2.2. การขึ้นรูปอิเล็กทรอนิกส์โทรไลต์โดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต .....	43
3.2.3. การขึ้นรูปขั้วแคโทด .....	47
3.3. การวิเคราะห์สมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำไปรตอน .....	47
3.3.1. เฟส .....	47
3.3.2. โครงสร้างจุลภาค .....	47
3.3.3. ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง .....	48
3.4. แผนผังงานวิจัย .....	50
3.4.1. การขึ้นรูปแอโนดซึบสเตรต .....	50
3.4.2. การขึ้นรูปอิเล็กทรอนิกส์โทรไลต์โดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต .....	51
3.4.3. การขึ้นรูปขั้วแคโทด .....	52
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล .....	53
4.1. ผลของสารตั้งต้นที่มีผลต่อความเสถียรและลักษณะโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบาง อิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนต .....	53
4.2. ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบา เรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนซิลิคอนซึบสเตรต ....	57
4.3. ผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนต ที่ขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนซิลิคอนซึบสเตรต .....	59
4.3.1. ผลของอุณหภูมิซึบสเตรต .....	59
4.3.2. ผลของความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรอง .....	60
4.3.3. ผลของอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้น .....	61
4.3.4. ผลของระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซึบสเตรต .....	63
4.3.5. ผลของระยะเวลาในการพ่นฝอย .....	64
4.3.6. ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีต่อเฟสของผงที่เตรียมจากสารละลาย S50:50 .....	66
4.3.7. ผลของชนิดซึบสเตรตที่มีต่อเฟสของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียม เซอร์โคเนต .....	68
4.4. ผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนต ที่ขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแอโนดซึบสเตรต .....	69



4.4.1. ผลของชนิดขั้วสเตรต ..... 69

4.4.2. ผลของการแทนที่รูพรุนในแอโนดขั้วสเตรตด้วยพอลิไวนิลไพโรลิโดน ..... 71

4.4.3. ผลของการนำไฟฟ้าของขั้วสเตรต ..... 73

4.4.4. ผลของความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรอง ..... 77

4.4.5. ผลของอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้น ..... 78

4.4.6. ผลของการเผาผนึกร่วม ..... 80

4.4.7. ผลของการลดความพรุนตัวของขั้วสเตรตโดยการเพิ่มขึ้นแอโนดรูพรุนต่ำ ..... 82

4.5. ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้า ..... 84

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ ..... 89

5.1. สรุปผลการวิจัย ..... 89

5.2. ข้อเสนอแนะ ..... 89

รายการอ้างอิง ..... 90

ภาคผนวก ..... 95

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ ..... 104



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1	ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงแบ่งตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ .....	11
ตารางที่ 3.1	รายละเอียดสารเคมีที่ใช้ในการขึ้นรูปแอโนดชั้นสเตอร์ต .....	37
ตารางที่ 3.2	รายละเอียดสารเคมีที่ใช้ในการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ .....	37
ตารางที่ 3.3	รายละเอียดสารเคมีที่ใช้ในการขึ้นรูปขั้วแคโทด .....	38
ตารางที่ 3.4	รายละเอียดอุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต .....	38
ตารางที่ 3.5	รายละเอียดวัสดุอุปกรณ์สำหรับการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง .....	38
ตารางที่ 3.6	ส่วนผสมของสารละลายที่ใช้ศึกษาผลของสารละลายตั้งต้นและอัตราส่วนตัวทำ ละลายที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคบแบเรียมเซอร์โคเนต .....	44
ตารางที่ 3.7	รายละเอียดตัวแปรที่ใช้ศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบาง อิตเทรียมโคบแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต .....	46
ตารางที่ 3.8	รายละเอียดตัวแปรที่ใช้ศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบาง อิตเทรียมโคบแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต .....	46
ตารางที่ 4.1	ผลของสารตั้งต้นที่มีต่อความเสถียรของสารแขวนลอยและสารละลายอิตเทรียม โคบแบเรียมเซอร์โคเนต .....	55
ตารางที่ 4.2	สภาพในการละลายได้ของสารตั้งต้น .....	55
ตารางที่ 4.3	ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายที่มีผลต่อความเสถียรของสารละลายและลักษณะ โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคบแบเรียมเซอร์โคเนต .....	58
ตารางที่ 4.4	ลักษณะทางกายภาพของแอโนดชั้นสเตอร์ตหลังเผาผนึกที่ 1450 °C .....	70
ตารางที่ 4.5	ลักษณะทางกายภาพของแอโนดชั้นสเตอร์ตหลังเผารีดักชันในบรรยากาศไฮโดรเจน ที่ 800 °C .....	75
ตารางที่ 4.6	ลักษณะทางกายภาพของแอโนดชั้นสเตอร์ตที่ขึ้นรูปโดยมีอุณหภูมิเผาผนึกต่างกัน ..	80

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญญภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในกรณีที่ใช้เล็กโทโรไลต์นำโปรตอน .....	7
รูปที่ 2.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในกรณีที่ใช้เล็กโทโรไลต์นำออกซิเจนไอออน .....	8
รูปที่ 2.3 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในกรณีที่ใช้เล็กโทโรไลต์นำไฮดรอกไซด์ไอออน.....	9
รูปที่ 2.4 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในกรณีที่ใช้เล็กโทโรไลต์นำคาร์บอเนตไอออน.....	10
รูปที่ 2.5 เปรียบเทียบหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงทั้ง 3 ชนิด .....	13
รูปที่ 2.6 โครงสร้างอะตอมของอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต .....	14
รูปที่ 2.7 กลไกการนำโปรตอนของอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต .....	15
รูปที่ 2.8 ผลของความเข้มข้นของอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต.....	16
รูปที่ 2.9 ภาพจำลองอุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปด้วยวิธี Sputtering.....	17
รูปที่ 2.10 ภาพจำลองอุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปด้วยวิธี Chemical Vapor Deposition.....	18
รูปที่ 2.11 กลไกการขึ้นรูปด้วยวิธี Electrochemical vapor deposition.....	20
รูปที่ 2.12 ภาพจำลองอุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปด้วยวิธี Electrochemical vapor deposition...	20
รูปที่ 2.13 ภาพจำลองอุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปด้วยวิธี Atomic Layer Deposition .....	21
รูปที่ 2.14 ภาพจำลองอุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปด้วยวิธี Atomic Layer Deposition .....	22
รูปที่ 2.15 การแตกตัวของสารละลายกลายเป็นหยดของสารละลายขนาดเล็ก .....	23
รูปที่ 2.16 การแผ่กระจายของหยดของสารละลายลงบนขั้วสเตรต .....	23
รูปที่ 2.17 ขั้นตอนการขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนขั้วสเตรต .....	24
รูปที่ 2.18 ภาพจำลองอุปกรณ์สำหรับการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต .....	25
รูปที่ 2.19 ภาพจำลองลักษณะฟิล์มที่เกิดจากการขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต .....	26
รูปที่ 2.20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ความต่างศักย์ของเซลล์และ กำลังไฟฟ้าของเซลล์.....	27
รูปที่ 2.21 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์ โดยแบ่งตามชนิดของการสูญเสียพลังงานเป็น 3 ช่วง .....	28
รูปที่ 2.22 สมการ Electrochemical Half Reaction .....	29
รูปที่ 3.1 โครงสร้างจุลภาคของซิลิคอนขั้วสเตรต (a) พื้นผิว (b) ภาคตัดขวาง .....	39

รูปที่ 3.2 แอนดซ์บสเตรต (a) ก่อนเผาผนึก (b) หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1450 °C (c) หลังเผา รีดักชันในบรรยากาศไฮโดรเจนที่ 800 °C (d) หุ้มขอบด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์ (e) เคลือบทองและหุ้มขอบด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์.....	41
รูปที่ 3.3 โครงสร้างจุลภาคของแอนดซ์บสเตรตหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1450 °C (a) พื้นผิว (b) ภาคตัดขวาง .....	42
รูปที่ 3.4 เต้าเผาไฟฟ้า Nabertherm รุ่น D 2804 Lilienthal/Bremen.....	42
รูปที่ 3.5 ตู้สุญญากาศใช้สำหรับการแทนที่รูพรุนของแอนดซ์บสเตรตด้วยพอลิไวนิลไพโรลิโดน	42
รูปที่ 3.6 โครงสร้างจุลภาคของแพลตินัมสำหรับใช้เป็นขั้วแคโทด .....	47
รูปที่ 3.7 ชุดทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเซลล์เดี่ยว .....	48
รูปที่ 3.8 ภาพจำลองภายในชุดทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเซลล์เดี่ยว .....	49
รูปที่ 3.9 แผนภาพแสดงขั้นตอนการขึ้นรูปแอนดซ์บสเตรต .....	50
รูปที่ 3.10 แผนภาพแสดงขั้นตอนการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์โดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต.....	51
รูปที่ 3.11 แผนภาพแสดงขั้นตอนการขึ้นรูปขั้วแคโทด .....	52
รูปที่ 4.1 ลักษณะของสารแขวนลอย (S) และสารละลาย (P) หลังจากกวนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง .....	54
รูปที่ 4.2 ลักษณะของสารแขวนลอย (S) และสารละลาย (P) หลังจากตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง .....	54
รูปที่ 4.3 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนตไดโบบนที่ขึ้นรูปจาก (a) สารแขวนลอย P50:50 (b) สารละลาย S50:50.....	56
รูปที่ 4.4 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนตไดโบบนที่ขึ้นรูปจาก (a) สารละลาย S20:80 (b) สารละลาย S50:50 .....	58
รูปที่ 4.5 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยมีอุณหภูมิ บสเตรตต่างกัน (a) 200 °C (b) 250 °C (c) 350 °C.....	60
รูปที่ 4.6 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยมีความ ต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองต่างกัน (a) 10 kV (b) 12 kV (c) 15 kV.....	61
รูปที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยมีอัตราการ ไหลของสารละลายตั้งต้นต่างกัน (a) 1.4 มล./ชม. (b) 2.8 มล./ชม. (c) 4.2 มล./ชม..	62
รูปที่ 4.8 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยมีระยะห่าง ระหว่างปลายเข็มกับบสเตรตต่างกัน (a) 4 ซม. (b) 6 ซม. (c) 8 ซม. ....	64

รูปที่ 4.9 โครงสร้างจุลภาคแบบภาคตัดขวางของฟิล์มบางอิตเทรียมโคบแบเรียมเซอร์โคเนตที่  
 ขึ้นรูปโดยมีระยะเวลาในการพ่นฝอยต่างกัน (a) 60 นาที (b) 120 นาที  
 (c) พื้นผิวของฟิล์ม ..... 65

รูปที่ 4.10 กราฟแสดงอัตราการเคลือบของฟิล์มบางอิตเทรียมโคบแบเรียมเซอร์โคเนต ..... 65

รูปที่ 4.11 กราฟ XRD ของผงที่เตรียมจากสารละลาย S50:50 ที่อุณหภูมิเคลือบต่างกัน ..... 67

รูปที่ 4.12 กราฟ XRD ของฟิล์มบางอิตเทรียมโคบแบเรียมเซอร์โคเนตที่ฉีดพ่นลงบนซิลิคอน  
 ซับสเตอร์ต ..... 68

รูปที่ 4.13 กราฟ XRD ของฟิล์มบางอิตเทรียมโคบแบเรียมเซอร์โคเนตที่ฉีดพ่นลงบน YSZ  
 ซับสเตอร์ต ..... 69

รูปที่ 4.14 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคบแบเรียมเซอร์โคเนตที่ฉีดพ่นลงบน  
 ซับสเตอร์ตต่างชนิดกัน (a) ซิลิคอนซับสเตอร์ต (b) แอโนดซับสเตอร์ต (c) แอโนดซับสเตอร์ต  
 หลังเผาที่ 1350 °C ..... 70

รูปที่ 4.15 เปรียบเทียบความพรุนตัวของแอโนดซับสเตอร์ตก่อนและหลังแทนที่รูพรุนด้วยโพลีไวนิล  
 นิลไฟโรไลโดน ..... 72

รูปที่ 4.16 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคบแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปลงบนแอโนด  
 ซับสเตอร์ตที่มีความพรุนตัวต่างกัน (a) ไม่แทนที่รูพรุน (b) ไม่แทนที่รูพรุนหลังเผาที่  
 1350 °C (c) แทนที่รูพรุนด้วยโพลีไวนิลไฟโรไลโดน (d) แทนที่รูพรุนด้วยโพลีไวนิลไฟโร  
 ลิดอนหลังเผาที่ 1350 °C ..... 72

รูปที่ 4.17 กราฟ XRD ของแอโนดซับสเตอร์ตหลังจากเผาผืนที่ 1450 °C ..... 75

รูปที่ 4.18 กราฟ XRD ของแอโนดซับสเตอร์ตหลังจากเผาในบรรยากาศไฮโดรเจนที่ 800 °C ..... 75

รูปที่ 4.19 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคบแบเรียมเซอร์โคเนตที่ฉีดพ่นลงบนแอโนด  
 ซับสเตอร์ตที่มีการนำไฟฟ้าต่างกัน (a) แอโนดซับสเตอร์ต (b) แอโนดซับสเตอร์ตที่ผ่านการ  
 เผารีดักชัน (c) แอโนดซับสเตอร์ตหุ้มขอบด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์ (d) แอโนดซับสเตอร์ต  
 เคลือบผิวด้วยทองและหุ้มขอบด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์ (e) แอโนดซับสเตอร์ตหุ้มขอบ  
 ด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์หลังเผาที่ 1350 °C ..... 76

รูปที่ 4.20 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคบแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยป้อน  
 ความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองต่างกัน (a) 10 kV (b) 12 kV (c) 15 kV ..... 78

รูปที่ 4.21 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคบแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยมีอัตรา  
 การไหลของสารละลายตั้งต้นต่างกัน (a) 1.4 มล./ชม. (b) 2.8 มล./ชม.  
 (c) 4.2 มล./ชม. .... 79

รูปที่ 4.22 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยมี อุณหภูมิเผาผนึกต่างกัน (a) 1350 °C (b) 1450 °C (c) 1550 °C.....	81
รูปที่ 4.23 กราฟ XRD ของฟิล์มบางอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนตหลังเผาผนึกที่ อุณหภูมิ 1550 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง .....	81
รูปที่ 4.24 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปลงบนชั้น สเตรตที่มีความพรุนตัวต่างกัน (a) แอนดซ์ชั้นรูพรุนต่ำ (NBZ) (b) อีเล็กโทรไลต์ (BYZn) .....	83
รูปที่ 4.25 โครงสร้างจุลภาคของชั้นสเตรตชั้นรูพรุนต่ำ (a) แอนดซ์ชั้นรูพรุนต่ำ (NBZ) (b) อีเล็กโทรไลต์ (BYZn) .....	83
รูปที่ 4.26 ภาพจำลองเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว ที่ขึ้นรูปอีเล็กโทร ไลต์จากการฉีดพ่นลงบนชั้นสเตรตต่างชนิดกัน (a) แอนดซ์สเตรต (NBC) (b) แอนดซ์ชั้นรูพรุนต่ำ (NBZ) (c) อีเล็กโทรไลต์ (BYZn) .....	86
รูปที่ 4.27 กราฟ current-voltage ของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว ในช่วงอุณหภูมิ 600 - 900 °C.....	86
รูปที่ 4.28 กราฟ current-voltage ของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว ในช่วงอุณหภูมิ 400 - 500 °C.....	87
รูปที่ 4.29 กราฟ current-voltage ของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว ในช่วงอุณหภูมิ 600 - 900 °C.....	87
รูปที่ 4.30 กราฟ current-voltage ของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว ในช่วงอุณหภูมิ 400 - 500 °C.....	88

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันนี้ปัญหาโลกร้อน (Global Warming) เป็นปัญหาที่กำลังได้รับความสนใจจากมนุษย์เป็นอย่างมาก โดยสาเหตุหลักของการเกิดปัญหาโลกร้อนก็คือ มนุษย์มีแนวโน้มการใช้พลังงานจากน้ำมันดิบ ถ่านหินและก๊าซธรรมชาติ เพิ่มมากขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทำให้เกิดปัญหาการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดปัญหาโลกร้อน ตัวอย่างเช่น ปริมาณรถยนต์ที่เพิ่มมากขึ้นซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

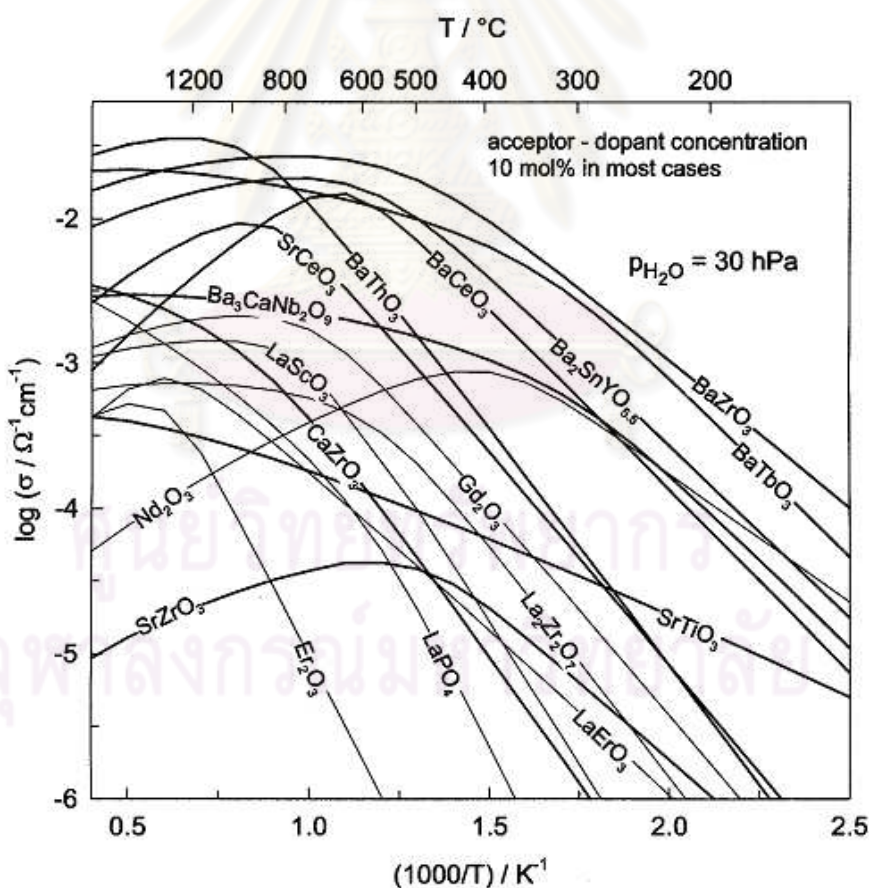
นักวิทยาศาสตร์จึงได้หันมาศึกษาวิจัยพลังงานทางเลือกอื่นๆ ซึ่งสามารถให้พลังงานได้เทียบเท่าแหล่งพลังงานเดิมและไม่ก่อให้เกิดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ อาทิ เช่น พลังงานจากน้ำ พลังงานจากลม พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานจากชีวมวลเอทานอล ไฮโดรเจน และนิวเคลียร์ เป็นต้น

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เป็นอีกอุปกรณ์เปลี่ยนพลังงานชนิดหนึ่งซึ่งนักวิทยาศาสตร์ได้หันมาสนใจค้นคว้าวิจัยกันอย่างแพร่หลายในปัจจุบันเนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากผลผลิตจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือน้ำ และไม่มีมีการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมา นอกจากนี้ยังมีข้อดีอีกหลายประการ เช่น มีประสิทธิภาพการทำงานที่สูง ไม่มีเสียงดังรบกวน<sup>(1-2)</sup> ดังนั้นหากนำเอาเซลล์เชื้อเพลิงมาใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้า ก็จะเป็นการช่วยลดปัญหาโลกร้อนให้น้อยลงได้

ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงชนิดที่นิยมใช้กันและมีการวิจัยอย่างแพร่หลายคือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (solid oxide fuel cell, SOFC) อย่างไรก็ตามเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิดก็มีข้อเสียที่สำคัญได้แก่เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนมีอุณหภูมิการทำงานที่ต่ำกว่า  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>(3)</sup> ทำให้เกิดปัญหาการควบแน่นของไอน้ำที่ขัดขวางการทำงานของเซลล์ การไม่ทนต่อการเป็นพิษที่เกิดจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์<sup>(2-3)</sup> และการใช้แพลตินัมที่มีราคาแพงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>(1)</sup> ส่วนเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งมีปัญหาเนื่องจากอุณหภูมิการทำงานที่สูงถึง  $700\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  ทำให้เกิดปัญหาในการหาวัสดุเหมาะสมที่ใช้ในช่วงอุณหภูมิสูง เช่น วัสดุกันแก๊สรั่ว และเสียเวลาในการให้พลังงานความร้อนแก่ระบบก่อนเริ่มทำงาน<sup>(1)</sup> เป็นต้น จากปัญหา

ดังกล่าวทำให้มีงานวิจัยที่มุ่งเน้นการลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงไปที่ช่วงอุณหภูมิปานกลาง (400-700 °C) <sup>(4-5)</sup>

เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน (protonic ceramic fuel cell, PCFC) เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถทำงานได้ในช่วงอุณหภูมิปานกลาง เนื่องจากมีอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นวัสดุเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบ perovskite ( $ABO_3$ , A=Ca, Sr, Ba; M=Ce, Zr) ซึ่งมีสภาพการนำโปรตอนได้ดีในช่วงอุณหภูมิปานกลาง (250-600 °C) ตัวอย่างเช่น อิตเทรียมโดปสตรอนเทียมซีเรต ( $Y_2O_3$ -doped  $SrCeO_3$ ) <sup>(6)</sup> และอิตเทรียมโดปแบเรียมซีเรต ( $Y_2O_3$ -doped  $BaCeO_3$ ) <sup>(7)</sup> ซึ่งเป็นวัสดุเซรามิกที่มีสภาพการนำโปรตอนสูง แต่เซรามิกดังกล่าวกลับมีข้อเสียเนื่องจากไม่เสถียรที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดปัญหาในการนำไปใช้งาน แต่จากงานวิจัยในปัจจุบันพบว่าอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต ( $Y_2O_3$ -doped  $BaZrO_3$ ) เป็นวัสดุเซรามิกที่มีค่าสภาพการนำโปรตอนสูงและมีความเสถียรในช่วงอุณหภูมิปานกลาง <sup>(6,8)</sup> (รูปที่ 1.1) <sup>(9)</sup> เซรามิกชนิดนี้จึงเป็นทางเลือกใหม่ให้กับเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน



รูปที่ 1.1 สภาพการนำโปรตอนของวัสดุเซรามิกชนิดต่างๆ



วิธีการขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กทรอนิกส์โพลีเมอร์มีหลายวิธี เช่น chemical vapor deposition (CVD)<sup>(10)</sup>, sputtering<sup>(11)</sup>, atomic layer deposition (ALD)<sup>(12-13)</sup>, electrochemical vapor deposition (EVD)<sup>(14-15)</sup> และ electrostatic spray deposition (ESD)<sup>(4-5, 16-21)</sup>

การพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต (electrostatic spray deposition, ESD) เป็นวิธีการขึ้นรูปที่ได้มีการนำมาประยุกต์ใช้สำหรับขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กทรอนิกส์โพลีเมอร์อย่างแพร่หลายเช่น อิตเทรียมสเตรตไบไลต์ เซอร์โคเนีย ( $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$ )<sup>(4-5, 16-23)</sup> และซมมาเรียมโดปซีเรีย (Sm-doped  $CeO_2$ )<sup>(24)</sup> เป็นต้น เนื่องจากมีข้อดีหลายประการ ได้แก่ ขั้นตอนไม่ยุ่งยาก เครื่องมือราคาไม่แพง ประสิทธิภาพสูง สามารถขึ้นรูปได้ในบรรยากาศปกติและสามารถขึ้นรูปฟิล์มที่มีรูพรุนหรือไม่รูพรุนก็ได้<sup>(17)</sup> โดยสามารถปรับตัวแปรเพื่อให้ได้ลักษณะฟิล์มที่แตกต่างกันได้แก่ ชนิดของซับสเตรต คุณสมบัติของซับสเตรตขณะฉีดพ่นสารละลายตั้งต้น ชนิดของสารตั้งต้น อัตราการไหลของสารละลายตั้งต้น ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซับสเตรต ความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองและระยะเวลาในการพ่นฝอย

งานวิจัยนี้ได้ทำขึ้นรูปอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนียสำหรับใช้เป็นอิเล็กทรอนิกส์โพลีเมอร์ในเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต โดยทำการศึกษาตัวแปรต่างๆ ได้แก่ ชนิดของซับสเตรต คุณสมบัติของซับสเตรตขณะฉีดพ่นสารละลายตั้งต้น ชนิดของสารตั้งต้น อัตราการไหลของสารละลายตั้งต้น ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซับสเตรต ความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองและระยะเวลาในการพ่นฝอย เพื่อให้ได้ฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์โพลีเมอร์ที่มีความหนาแน่นสูงและไม่รูพรุน จากนั้นทำการป้ายขั้วแคโทดลงบนอิเล็กทรอนิกส์โพลีเมอร์ด้วยแพลตินัมเพสต์เพื่อประกอบเป็นเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว แล้วนำไปทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิปานกลาง (400-700 °C)

## 1.2. วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1. เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการขึ้นรูปอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนียสำหรับใช้เป็นอิเล็กทรอนิกส์โพลีเมอร์โดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

1.2.2. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวในช่วงอุณหภูมิปานกลาง (400-700 °C)

### 1.3. ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1. ศึกษาผลของปัจจัยที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแบเรียมเซอร์โคเนตโดยปิตเตรียมได้แก่ ชนิดของซับสเตรต อุณหภูมิของซับสเตรต ชนิดของสารตั้งต้น อัตราการไหลของสารละลายตั้งต้น ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซับสเตรต ความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองและระยะเวลาในการพ่นฝอย

1.3.2. ศึกษาประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวในช่วงอุณหภูมิปานกลาง (400-700 °C)

### 1.4. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ทำงานได้ดีในช่วงอุณหภูมิปานกลาง (400-700 °C)



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงลักษณะทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิง เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน วิธีการขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์และประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

#### 2.1. ลักษณะทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell)

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงโดยใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ และออกซิเดชัน โดยการแปรสภาพเชื้อเพลิง เช่น ก๊าซไฮโดรเจน ( $H_2$ ) เอทานอล เมทานอล และตัวออกซิแดนท์ เช่น ก๊าซออกซิเจน ( $O_2$ ) ซึ่งนอกจากจะได้พลังงานไฟฟ้าจากปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงแล้ว ยังมีน้ำ ( $H_2O$ ) เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาอีกด้วย การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงมีลักษณะคล้ายกับการทำงานของแบตเตอรี่ ต่างกันตรงที่เซลล์เชื้อเพลิงไม่มีเชื้อเพลิงเก็บอยู่ในอุปกรณ์ได้เหมือนแบตเตอรี่ เซลล์เชื้อเพลิงจะให้พลังงานไฟฟ้าออกอย่างต่อเนื่องเมื่อมีการให้เชื้อเพลิงและตัวออกซิไดซ์จากภายนอก นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงยังมีข้อดีอีกหลายประการเช่น มีประสิทธิภาพการทำงานที่สูง เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และเนื่องจากไม่มีวัสดุหรือส่วนใดของเซลล์เคลื่อนที่ขณะทำงาน จึงไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศและทางเสียง <sup>(1, 25)</sup>

##### 2.1.1. ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยวประกอบด้วย 3 ส่วนหลักได้แก่ อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ขั้วแอโนด (Anode) และขั้วแคโทด (Cathode) แสดงดังรูปที่ 2.1-2.2 โดยแต่ละส่วนประกอบต้องมีคุณสมบัติที่สำคัญคือ

##### 2.1.1.1 คุณสมบัติของขั้วแอโนดและแคโทด

คุณสมบัติของขั้วแอโนดและแคโทดที่สำคัญคือ

1. ต้องนำอิเล็กตรอนได้ดี
2. ต้องเป็นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (แอโนด)หรือรีดักชัน (แคโทด)
3. มีความเสถียรในบรรยากาศออกซิเดชัน (แอโนด)หรือรีดักชัน (แคโทด)

4. มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงส่วนอื่นของเซลล์
5. มีรูพรุนเพื่อที่จะให้แก๊สสามารถเดินทางเข้าไปทำปฏิกิริยาได้

#### 2.1.1.2 คุณสมบัติของอิเล็กโทรไลต์

คุณสมบัติของอิเล็กโทรไลต์ที่สำคัญคือ

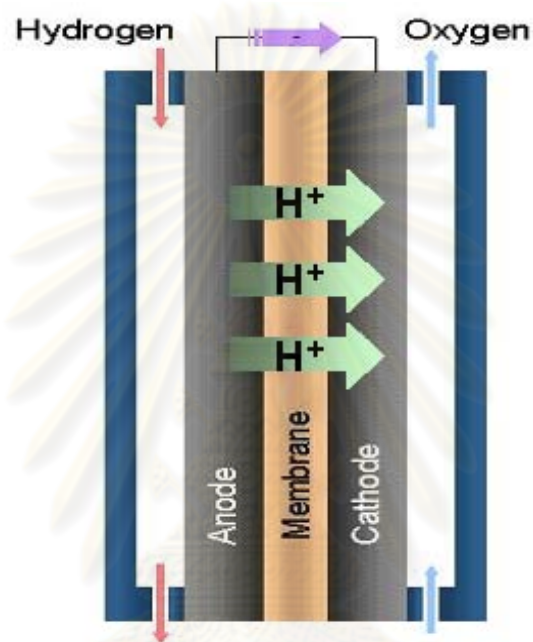
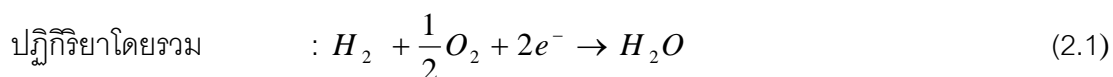
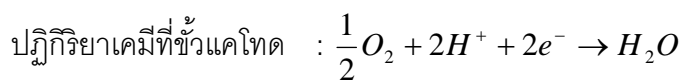
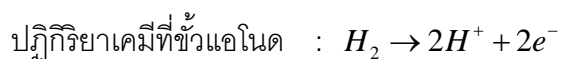
1. ต้องไม่นำอิเล็กตรอน
2. สามารถนำไอออนบวก เช่น โปรตอน หรือไอออนลบ เช่น ออกซิเจนไอออนได้ดี
3. มีความเสถียรทางเคมีทั้งในบรรยากาศออกซิเดชันและรีดักชัน
4. มีความหนาแน่นและไม่มีรูพรุน
5. มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงส่วนอื่นของเซลล์

#### 2.1.2. หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งได้เป็น 3 แบบ คือ 1. กรณีที่อิเล็กโทรไลต์เป็นตัวนำโปรตอน ( $H^+$ ) 2. กรณีที่อิเล็กโทรไลต์เป็นตัวนำออกซิเจนไอออน ( $O^{2-}$ ) และ 3. กรณีที่อิเล็กโทรไลต์เป็นตัวนำไอออนชนิดอื่นๆ

##### 2.1.2.1 กรณีที่อิเล็กโทรไลต์เป็นตัวนำโปรตอน

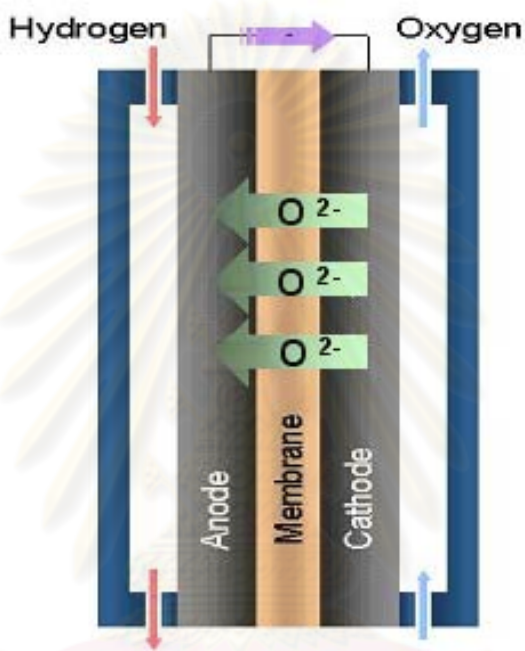
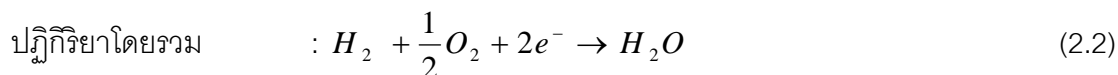
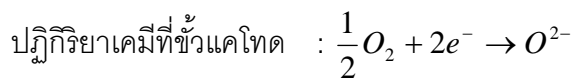
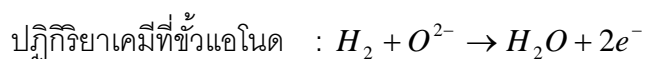
ในกรณีที่อิเล็กโทรไลต์เป็นตัวนำโปรตอน เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้โดยการป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่ขั้วแอโนดและป้อนแก๊สออกซิเจนเข้าสู่ขั้วแคโทด เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยาแก๊สไฮโดรเจนจะถูกออกซิไดส์ให้แตกตัวออกเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน ซึ่งโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วแคโทด ในขณะที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านวงจรภายนอกไปยังขั้วแคโทดเพื่อรีดิวซ์แก๊สออกซิเจน โปรตอนและออกซิเจนรวมตัวกันกลายเป็นน้ำ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 <sup>(26)</sup> โดยมีสมการของปฏิกิริยาเคมี ดังต่อไปนี้



รูปที่ 2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในกรณีที่ใช้ไฮโดรเจนนำโปรตอน

### 2.1.2.2 กรณีที่ใช้ไฮโดรเจนเป็นตัวนำออกซิเจนไอออน

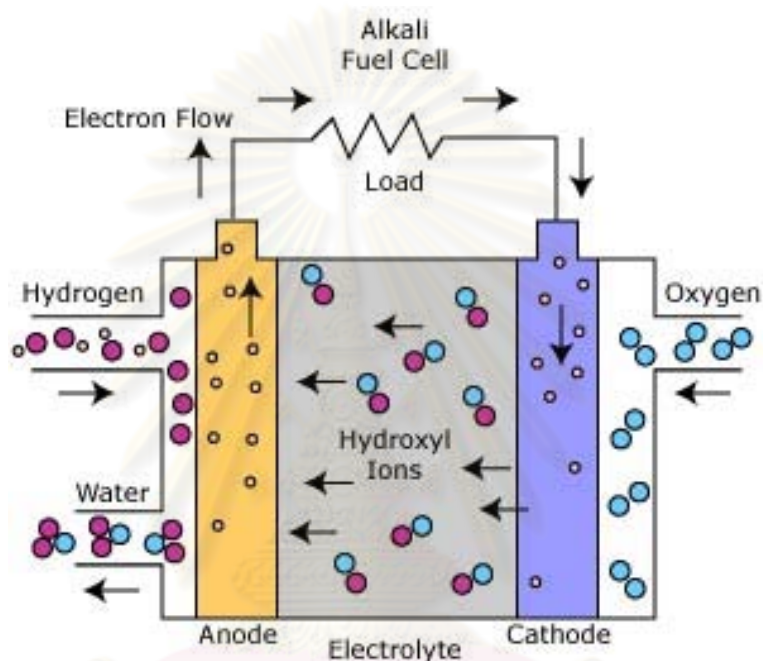
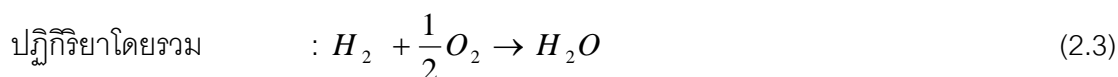
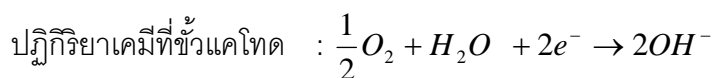
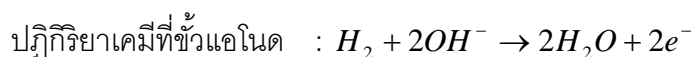
ในกรณีที่ใช้ไฮโดรเจนเป็นตัวนำออกซิเจนไอออน เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้โดยป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่ขั้วแอโนดและป้อนแก๊สออกซิเจนเข้าสู่ขั้วแคโทด แก๊สออกซิเจนที่เข้าสู่ขั้วแคโทดจะรับอิเล็กตรอนที่มาจากวงจรภายนอกและเกิดการแตกตัวกลายเป็นออกซิเจนไอออน ( $O^{2-}$ ) ออกซิเจนไอออนจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์เข้าไปทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนด จะได้อิเล็กตรอนและน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 <sup>(26)</sup> โดยมีสมการของปฏิกิริยาเคมีดังต่อไปนี้



รูปที่ 2.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในกรณีใช้อิเล็กโทรไลต์นำออกซิเจนไอออน

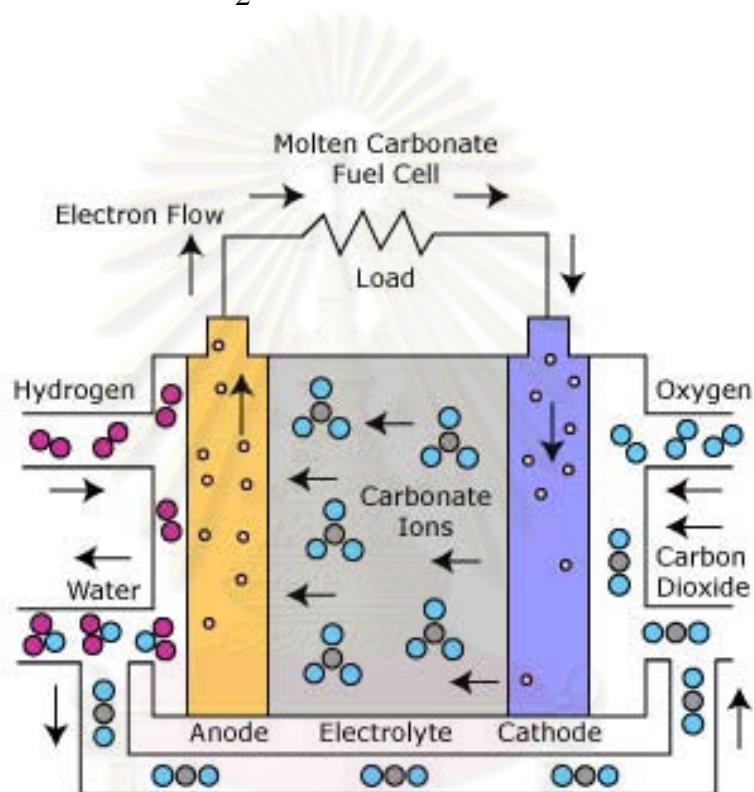
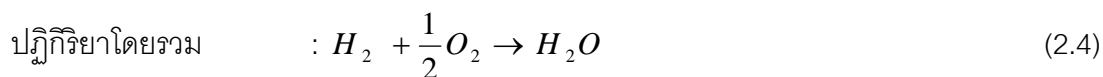
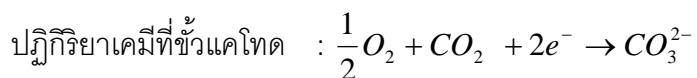
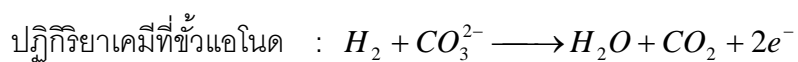
### 2.1.2.3 กรณีใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นตัวนำไอออนชนิดอื่นๆ

ในกรณีใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นตัวนำไอออนชนิดอื่น เช่น ไฮดรอกไซด์ไอออน(OH<sup>-</sup>) เซลล์เชื้อเพลิงที่สามารถนำไฮดรอกไซด์ไอออนได้คือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ ซึ่งใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เหลว (KOH) เป็นอิเล็กโทรไลต์ สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้โดยป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่ขั้วแอโนดและป้อนแก๊สออกซิเจนและน้ำเข้าสู่ขั้วแคโทด ที่ขั้วแอโนดแก๊สไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออนให้น้ำและอิเล็กตรอน หลังจากนั้นอิเล็กตรอนที่ขั้วแอโนดเคลื่อนที่ผ่านวงจรภายนอกเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้ายังขั้วแคโทด แก๊สออกซิเจนและน้ำรับอิเล็กตรอนเกิดเป็นไฮดรอกไซด์ไอออน ทดแทนไฮดรอกไซด์ไอออนที่ใช้ในปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด ดังแสดงในรูปที่ 2.3<sup>(27)</sup> โดยมีสมการของปฏิกิริยาเคมีดังต่อไปนี้



รูปที่ 2.3 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในกรณีที่ใช้อิเล็กโทรไลต์นำไฮดรอกไซด์ไอออน

นอกจากนั้นยังมีเซลล์เชื้อเพลิงที่สามารถนำไอออนชนิดอื่นได้อีกเช่น คาร์บอเนตไอออน ( $CO_3^{2-}$ ) เซลล์เชื้อเพลิงที่สามารถนำคาร์บอเนตไอออนได้คือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอมเหลว ซึ่งใช้เกลือคาร์บอเนตหลอมของโซเดียม และโพแทสเซียมในเซรามิกเมตริก (ceramic matrix) ของลิเทียมอะลูมิเนต ( $LiAlO_2$ ) เป็นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้โดยป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่ขั้วแอโนดและป้อนแก๊สออกซิเจนผสมคาร์บอนไดออกไซด์เข้าสู่ขั้วแคโทด ที่ขั้วแอโนดแก๊สไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับคาร์บอเนตไอออนได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านวงจรภายนอกผลิตกระแสไฟฟ้าและเคลื่อนที่ต่อไปที่ขั้วแคโทดและทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เกิดคาร์บอเนตไอออน ( $CO_3^{2-}$ ) กลับไปทดแทนคาร์บอเนตไอออนที่ใช้ในปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด ดังแสดงในรูปที่ 2.4<sup>(27)</sup> โดยมีสมการของปฏิกิริยาเคมีดังต่อไปนี้



รูปที่ 2.4 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในกรณีที่ใช้ไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



### 2.1.3. ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ได้เป็น 5 ชนิดโดยแต่ละชนิดจะมีช่วงอุณหภูมิการทำงานที่แตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 2.1 <sup>(25)</sup>

ตารางที่ 2.1 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงแบ่งตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์

ชนิด	อิเล็กโทรไลต์	เชื้อเพลิง	ไอออน	อุณหภูมิการทำงาน (°C)
Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)	Polymer membrane	H <sub>2</sub> , methanol	H <sup>+</sup>	80
Alkaline fuel cell (AFC)	Liquid KOH	H <sub>2</sub>	OH <sup>-</sup>	60-220
Phosphoric acid fuel cell (PAFC)	Liquid H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>	200
Molten carbonate fuel cell (MCFC)	Molten carbonate	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	650
Solid oxide fuel cell (SOFC)	Ceramic	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO	O <sup>2-</sup>	600-1000

ในปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงชนิดที่นิยมใช้กันและมีการวิจัยอย่างแพร่หลายคือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (solid oxide fuel cell, SOFC) เนื่องจากมีข้อได้เปรียบกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นหลายประการได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนมีช่วงอุณหภูมิการทำงานที่ต่ำกว่า 100 °C ทำให้ใช้เวลาในการเริ่มต้นการทำงานค่อนข้างเร็ว จึงเหมาะสำหรับการนำไปใช้งานกับอุปกรณ์ที่ต้องมีการเคลื่อนที่เช่น รถยนต์ โทรศัพท์มือถือ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น <sup>(1)</sup> นอกจากนี้ยังมีความหวังในการเกิดปฏิกิริยาเคมีสูงเนื่องจากมีแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา <sup>(3)</sup> ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งมีประสิทธิภาพการ

ทำงานโดยรวมสูง เนื่องจากมีช่วงอุณหภูมิการทำงานที่ค่อนข้างสูงถึง 600-1000 °C ทำให้สามารถนำความร้อนที่นำไปกลับมาใช้ใหม่เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพได้ จึงเหมาะสำหรับการนำไปใช้เป็นอุปกรณ์กำเนิดกระแสไฟฟ้าชนิดความร้อนร่วมเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพการทำงานที่สูงขึ้น<sup>(28)</sup> นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ยังสามารถใช้งานกับเชื้อเพลิงได้หลายประเภทเช่น ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นต้น<sup>(1)</sup>

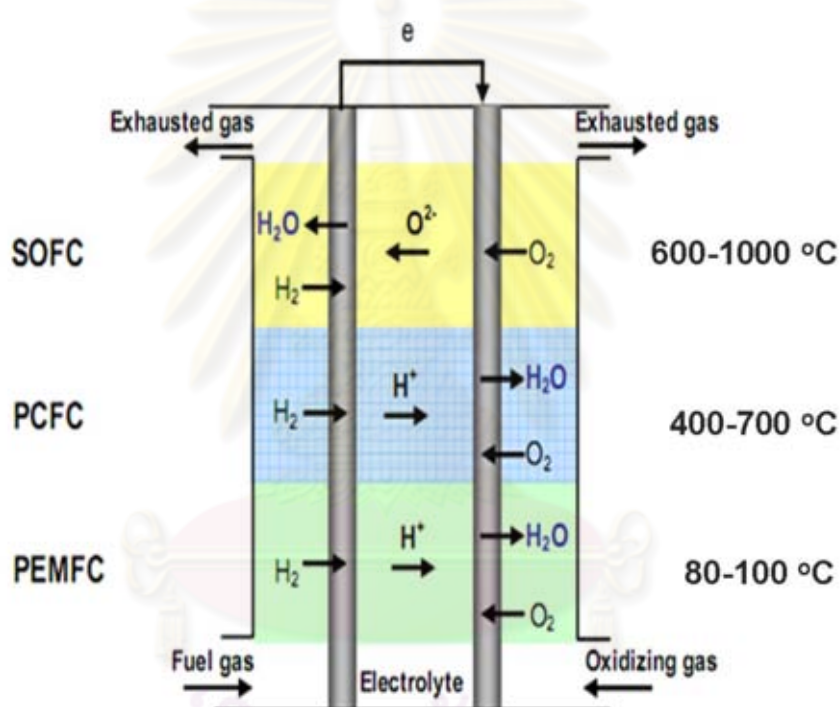
อย่างไรก็ตามเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิดก็มีข้อเสียที่สำคัญได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนมีอุณหภูมิการทำงานที่ต่ำกว่า 100 °C ทำให้เกิดปัญหาการควบแน่นของไอน้ำขัดขวางการทำงานของเซลล์ การไม่ทนต่อการเป็นพิษที่เกิดจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์<sup>(2-3)</sup> และการใช้แพลทินัมที่มีราคาแพงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>(1)</sup> ส่วนเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งมีข้อเสียสำคัญคือ อุณหภูมิการทำงานที่สูงถึง 600-1000 °C ทำให้เกิดปัญหาในการหาวัสดุเหมาะสมที่ใช้ในช่วงอุณหภูมิสูง เช่น วัสดุกันแก๊สรั่ว และเสียเวลาในการให้พลังงานความร้อนแก่ระบบเมื่อเริ่มต้นจากอุณหภูมิห้อง<sup>(1)</sup> เป็นต้น จากปัญหาดังกล่าวทำให้มีงานวิจัยจำนวนมากพยายามหาวิธีการลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงไปที่ช่วงอุณหภูมิปานกลาง (400-700 °C)<sup>(4-5)</sup> โดยงานวิจัยนี้จะเน้นการศึกษาการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิก ชนิดนำโปรตอนที่สามารถทำงานได้ในช่วงอุณหภูมิข้างต้น

## 2.2. เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน

### 2.2.1. ลักษณะทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน

เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน (protonic ceramic fuel cell, PCFC หรือ protonic ceramic membrane fuel cell, PCMFC) หรือบางงานวิจัยเรียกกันว่าเซลล์เชื้อเพลิงของแข็งออกไซด์ชนิดนำโปรตอน proton-conducting solid oxide fuel cell) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงอีกทางเลือกหนึ่งซึ่งได้มีการวิจัยกันอย่างแพร่หลาย<sup>(29-32)</sup> เนื่องจากสามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิปานกลาง (400-600 °C) จึงสามารถแก้ปัญหาของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนและเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนมีหลักการการทำงานเหมือนกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนโดยมีอิเล็กโทรไลต์เป็นตัวนำโปรตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.1 แต่แตกต่างกันตรงที่อิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนต้องเป็นวัสดุเซรามิกที่สามารถนำโปรตอนได้ดีในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว<sup>(1)</sup>

การที่เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนสามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิปานกลาง เนื่องจากมีอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นวัสดุเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบ perovskite ( $ABO_3$ , A=Ca, Sr, Ba; B=Ce, Zr) ซึ่งมีสภาพการนำโปรตอนได้ดีในช่วงอุณหภูมิปานกลาง (250-600 °C) ตัวอย่าง เช่น อิตเทรียมโดปสตรอนเซียมซีเรต ( $Y_2O_3$ -doped SrCeO<sub>3</sub>)<sup>(6)</sup> และอิตเทรียมโดปแบเรียมซีเรต ( $Y_2O_3$ -doped BaCeO<sub>3</sub>)<sup>(7)</sup> เป็นวัสดุเซรามิกที่มีค่าสภาพการนำโปรตอนสูงดังแสดงในรูปที่ 1.1 แต่กลับมีข้อเสียเนื่องจากไม่มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดปัญหาในการนำไปใช้งาน แต่จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต ( $Y_2O_3$ -doped BaZrO<sub>3</sub>) เป็นวัสดุเซรามิกที่มีค่าสภาพการนำโปรตอนสูงและมีความเสถียรในช่วงอุณหภูมิปานกลาง<sup>(6, 8)</sup> งานวิจัยนี้จึงใช้อิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตเป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน



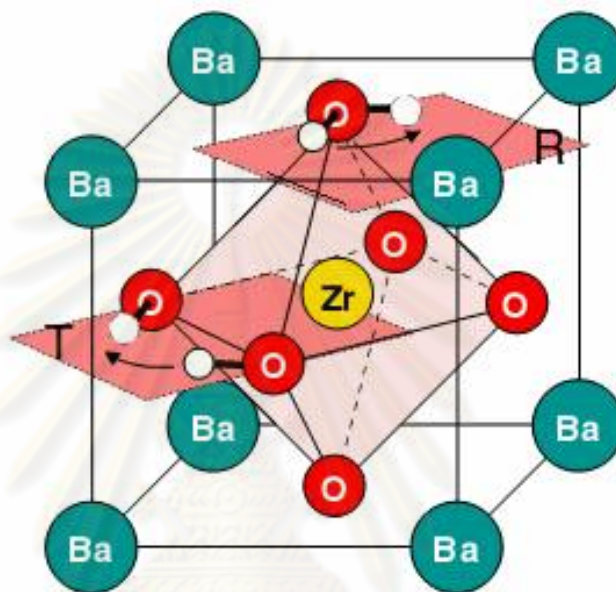
รูปที่ 2.5 เปรียบเทียบหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงทั้ง 3 ชนิด

## 2.2.2. อิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต

รายงานผลการวิจัยครั้งแรกโดย H.Iwahara และคณะ<sup>(9, 11, 33)</sup> พบว่าอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตเป็นวัสดุเซรามิกที่มีค่าสภาพการนำโปรตอนสูงและมีความเสถียรในช่วงอุณหภูมิปานกลาง<sup>(6, 8)</sup> ซึ่งเหมาะสมแก่การนำไปใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน

### 2.2.2.1 โครงสร้างอะตอมของอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต

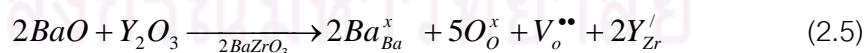
อิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต ( $Y_2O_3$ -doped  $BaZrO_3$ ) เป็นวัสดุเซรามิกที่มีโครงสร้างผลึกแบบ perovskite มีสูตรทางเคมีคือ  $ABO_3$  โดย  $A = Ba$ ;  $B = Zr$  ดังแสดงในรูปที่ 2.6<sup>(34)</sup> โดยไอออนของ  $Ba^{2+}$  และ  $O^{2-}$  อยู่ในโครงสร้างแบบ Face-center cubic (FCC) และมีไอออนของ  $Zr^{4+}$  แทรกอยู่ในช่องว่างแบบออกตะฮีดรอล



รูปที่ 2.6 โครงสร้างอะตอมของอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต

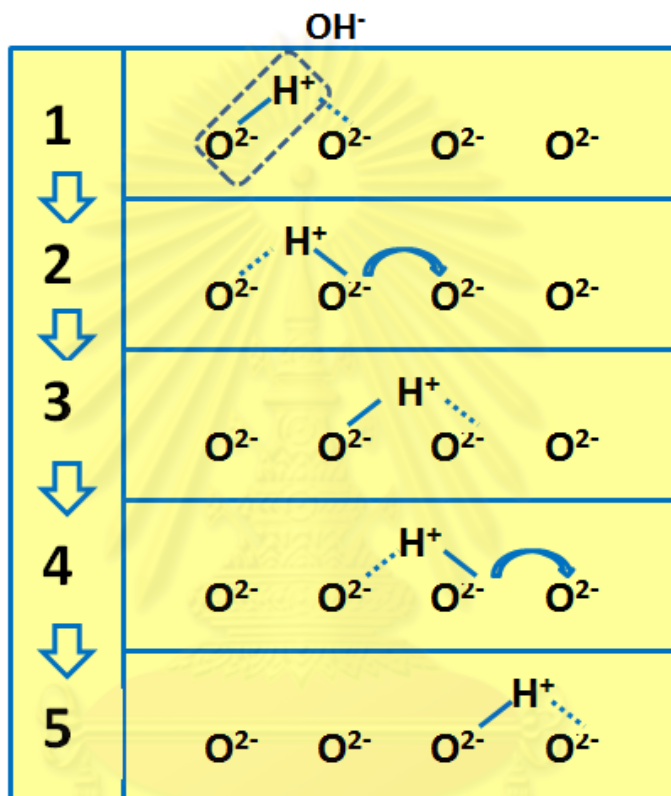
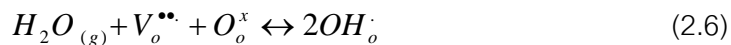
### 2.2.2.2 กลไกการนำโปรตอนของอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต

เมื่อโดปไอออนของ  $Y^{3+}$  เข้าไปแทนที่ไอออนของ  $Zr^{4+}$  ทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนขึ้น (oxygen vacancy) ดังแสดงในสมการที่ 2.5



เมื่อไอน้ำ ( $H_2O$ ) เคลื่อนที่เข้าสู่อิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต จะแตกตัวออกเป็น Hydroxyl ion ( $OH^-$ ) และโปรตอน ( $H^+$ ) ดังแสดงในสมการที่ 2.6<sup>(11, 35)</sup> จากนั้น Hydroxyl ion ( $OH^-$ ) จะเข้าไปเติมเต็มในช่องว่างของออกซิเจน ส่วนโปรตอน ( $H^+$ ) จะเกิดพันธะกับออกซิเจนไอออนที่อยู่ถัดไป โปรตอนสามารถเคลื่อนที่โดยการกระโดดไปตามออกซิเจนไอออนตัวถัดไปใน

โครงสร้างของอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต เรียกกลไกนี้ว่า “hoping mechanism” ดังแสดงในรูปที่ 2.7 <sup>(9, 11, 36)</sup>



รูปที่ 2.7 กลไกการนำโปรตอนของอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### 2.2.2.2 ความเข้มข้นของอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต

นอกจากการโดปไอออนของ  $Y^{3+}$  เข้าไปแทนที่  $Zr^{4+}$  ส่งผลให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนขึ้นมาแล้ว Kreuer และคณะ<sup>(35)</sup> ยังค้นพบอีกว่าผลของความเข้มข้นของ  $Y^{3+}$  ไอออนยังทำให้โครงสร้างของอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตเปลี่ยนแปลงได้อีกด้วย โดยพบว่าที่ความเข้มข้นต่ำๆ อิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตจะมีโครงสร้างแบบคิวบิก (cubic) แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ  $Y^{3+}$  จนถึง 10 mol% อิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล (tetragonal) และเมื่อความเข้มข้นของ  $Y^{3+}$  เพิ่มจนถึง 25 mol% พบว่าอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตจะเปลี่ยนแปลงโครงสร้างกลับมาเป็นคิวบิกอีกครั้ง รายละเอียดแสดงในรูปที่ 2.8 และจากงานวิจัยพบว่าความเข้มข้นของ  $Y^{3+}$  ที่ 20 mol% มีสภาพการนำโปรตอนและความเสถียรมากที่สุด<sup>(11)</sup>

System	Symmetry	Lattice constants/ $\text{\AA}$	Volume/ $\text{\AA}^3$
2 Y:BZ	cubic	Pm-3m $a = 4.19706(4)$	73.933(1)
5 Y:BZ	cubic	Pm-3m $a = 4.20584(6)$	74.398(2)
10 Y:BZ	tetragonal	P4mm $a = 4.2151(1)$ $c = 4.2047(2)$	74.706(3)
15 Y:BZ	tetragonal	P4mm $a = 4.2317(1)$ $c = 4.2131(3)$	75.446(6)
20 Y:BZ	tetragonal	P4mm $a = 4.2413(1)$ $c = 4.2259(3)$	76.017(7)
25 Y:BZ	cubic	Pm-3m $a = 4.2163(1)$	74.955(5)

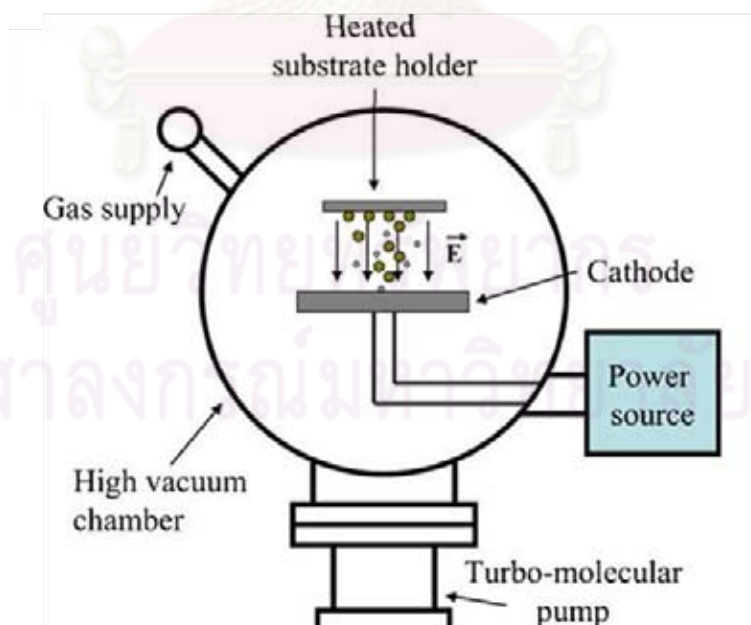
รูปที่ 2.8 ผลของความเข้มข้นของอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต

## 2.3. วิธีการขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กทรอนิกส์

### 2.3.1. สเปตเตอริง (Sputtering)

สเปตเตอริงเป็นเทคนิคการขึ้นรูปฟิล์มบางวิธีหนึ่งซึ่งจะต้องทำในระบบสุญญากาศ โดยแก๊สอาร์กอนจะถูกทำให้แตกตัวภายใต้สนามไฟฟ้าระหว่างขั้วบวกและขั้วลบ อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากขั้วลบไปขั้วบวก ส่วนไอออนบวกของอาร์กอนจะเคลื่อนที่ไปยังขั้วลบหรือที่เรียกว่าเป้า เนื่องจากอาร์กอนมีมวลอะตอมมากเมื่อชนกับเป้า จะเกิดการถ่ายเทพลังงานให้กับอนุภาคที่อยู่บริเวณผิวของเป้า อนุภาคที่ผิวของเป้าจะหลุดออกมาและเคลื่อนที่ไปเกาะยังขั้วลบเกิดเป็นฟิล์ม<sup>(11, 37)</sup> ดังแสดงในรูปที่ 2.9<sup>(37)</sup> สำหรับปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อคุณภาพของฟิล์มที่เกิดจากการขึ้นรูปวิธีนี้ได้แก่ ชนิดของขั้วลบ ความดัน อัตราการป้อนแก๊สและอุณหภูมิของขั้วลบ<sup>(11)</sup> ข้อดีของการขึ้นรูปวิธีนี้ได้แก่ ฟิล์มที่ได้มีความสม่ำเสมอ อัตราการเคลือบฟิล์มสูง สามารถควบคุมความหนาได้และใช้อุณหภูมิต่ำในการขึ้นรูป<sup>(37)</sup> อย่างไรก็ตามข้อเสียที่สำคัญของการขึ้นรูปวิธีนี้คือ เครื่องมือและอุปกรณ์มีราคาแพง

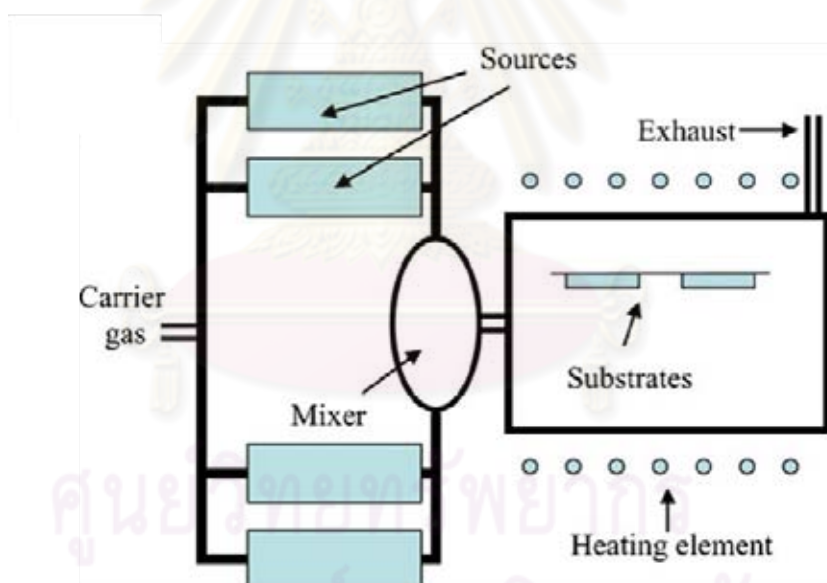
การขึ้นรูปฟิล์มบางด้วยวิธีสเปตเตอริงได้ถูกนำมาขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กทรอนิกส์กันอย่างแพร่หลายตัวอย่างเช่น อิตเทรียมสเตบิลไรซ์เซอร์โคเนีย ( $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$ )<sup>(37)</sup> และอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต ( $Y_2O_3$ -doped  $BaZrO_3$ )<sup>(11)</sup> เป็นต้น



รูปที่ 2.9 ภาพจำลองอุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปด้วยวิธี Sputtering

### 2.3.2. การตกเคลือบด้วยไอเคมี (Chemical Vapor Deposition, CVD)

การตกเคลือบด้วยไอเคมี เป็นวิธีการขึ้นรูปฟิล์มบางซึ่งต้องใช้กระบวนการทางเคมี โดยมีหลักการทำงานคือ แก๊สที่เป็นสารตั้งต้นจะเคลื่อนที่ไปยังผิวของซับสเตรตและเกิดปฏิกิริยาเคมีซึ่งจะทำให้เกิดเป็นฟิล์มบางเคลือบบนผิวของซับสเตรต ดังแสดงในรูปที่ 2.10<sup>(37)</sup> ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเติบโตของผลึกขึ้นอยู่กับอัตราการระเหย อุณหภูมิของซับสเตรต และความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตั้งต้น ข้อดีของเทคนิคนี้คือฟิล์มที่ได้จะมีลักษณะเป็นผลึกเนื้อเดียวกัน มีความบริสุทธิ์สูง สามารถนำฟิล์มมาทำการขึ้นรูปเพิ่มได้ ไม่จำเป็นต้องใช้ระบบสุญญากาศและฟิล์มจะมีการยึดเกาะที่ดี เทคนิคนี้จะเป็นประโยชน์มากสำหรับบริเวณที่ยากต่อการเคลือบผิว เนื่องจากแก๊สสามารถเคลื่อนที่ไปทำปฏิกิริยาได้ทุกบริเวณ ข้อเสียของเทคนิคนี้คืออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาสูงทำให้เกิดปัญหาการกัดกร่อน และมีอัตราการเคลือบผิวค่อนข้างต่ำ<sup>(38)</sup> ตัวอย่างฟิล์มบางที่ขึ้นรูปด้วยวิธีนี้ เช่น การปลูกฟิล์ม  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ลงบน dense YSZ substrate<sup>(10)</sup>

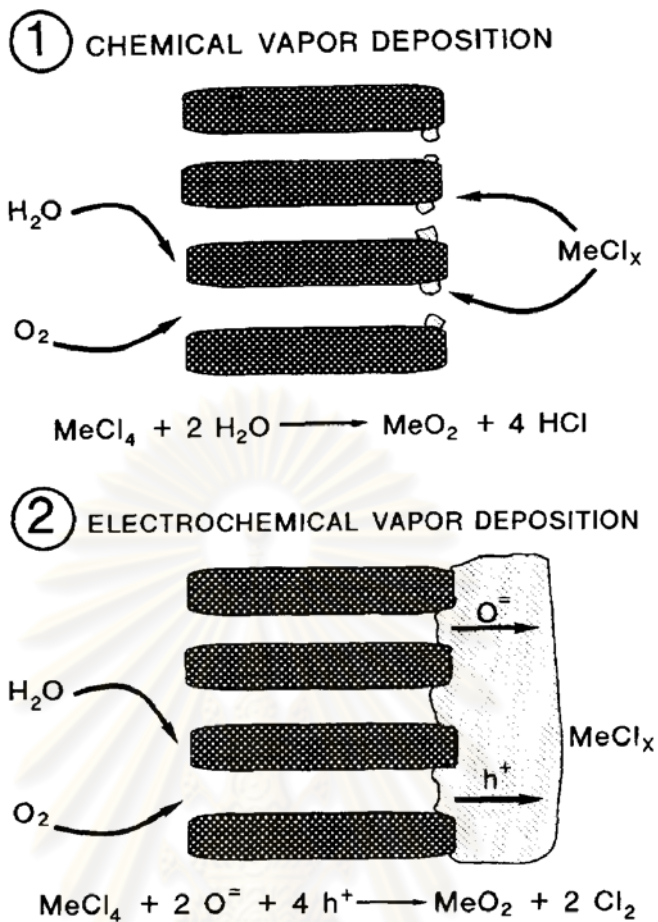


รูปที่ 2.10 ภาพจำลองอุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปด้วยวิธี Chemical Vapor Deposition

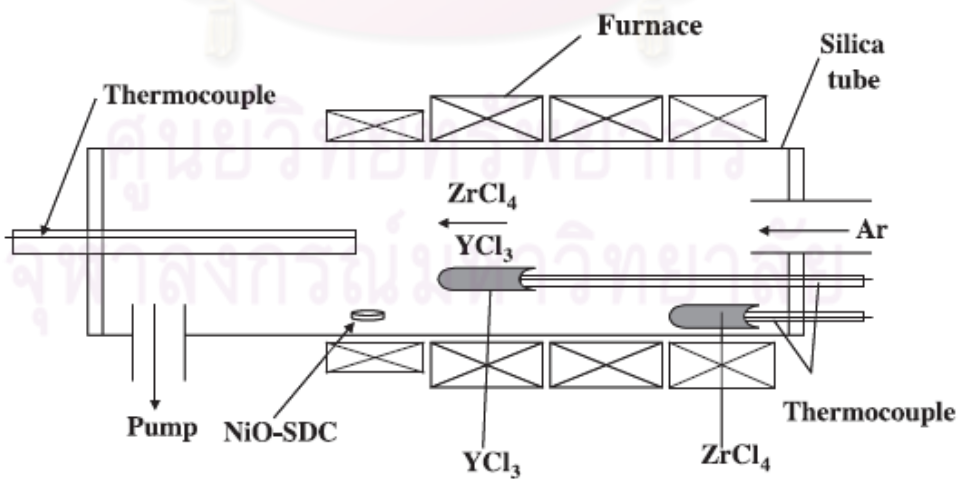


### 2.3.3. การตกเคลือบด้วยไอแบบไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Vapor Deposition, EVD)

การขึ้นรูปฟิล์มบางโดยเทคนิคการตกเคลือบด้วยไอแบบไฟฟ้าเคมี เป็นวิธีการขึ้นรูปที่พัฒนามาจากเทคนิคการตกเคลือบด้วยไอเคมี โดย Westinghouse โดยเรียกอีกอย่างว่า CVD/EVD เทคนิคนี้จะใช้สำหรับขึ้นรูปฟิล์มบางลงบนซับสเตรตที่มีความพรุนตัวสูง โดยจะแบ่งกลไกการทำปฏิกิริยาเป็นสองช่วง ช่วงแรกจะทำการปิดรูพรุนของซับสเตรตด้วยเทคนิคการตกเคลือบด้วยไอเคมี เป็นการทำให้ปฏิกิริยาระหว่างแก๊สของโลหะคลอไรด์ (Metal chloride gas) กับน้ำ จนกระทั่งกลายเป็นฟิล์มโลหะออกไซด์มาปิดรูพรุนของซับสเตรต ช่วงที่สองออกซิเจนไอออนจากไอน้ำจะแพร่ผ่านฟิล์มไปทำปฏิกิริยากับแก๊สของโลหะคลอไรด์ เกิดเป็นฟิล์มของโลหะออกไซด์ต่อเนื่องและหนาขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.11<sup>(15)</sup> อัตราการโตของฟิล์มจะขึ้นอยู่กับ อุณหภูมิของซับสเตรตและตัวแปรทางเคมี ข้อเสียของการขึ้นรูปวิธีนี้คือจะต้องใช้อุณหภูมิสูง อัตราการเกิดฟิล์มต่ำ และแก๊สที่ใช้เป็นแก๊สที่มีการกัดกร่อนสูง<sup>(38)</sup> อุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปด้วยเทคนิคการตกเคลือบด้วยไอแบบไฟฟ้าเคมี แสดงในรูปที่ 2.12<sup>(14)</sup> ตัวอย่างฟิล์มบางที่ขึ้นรูปด้วยวิธีนี้ เช่น การขึ้นรูป YSZ ลงบนซับสเตรตพรุนของ  $\text{NiO-CeO}_2$ <sup>(14)</sup>



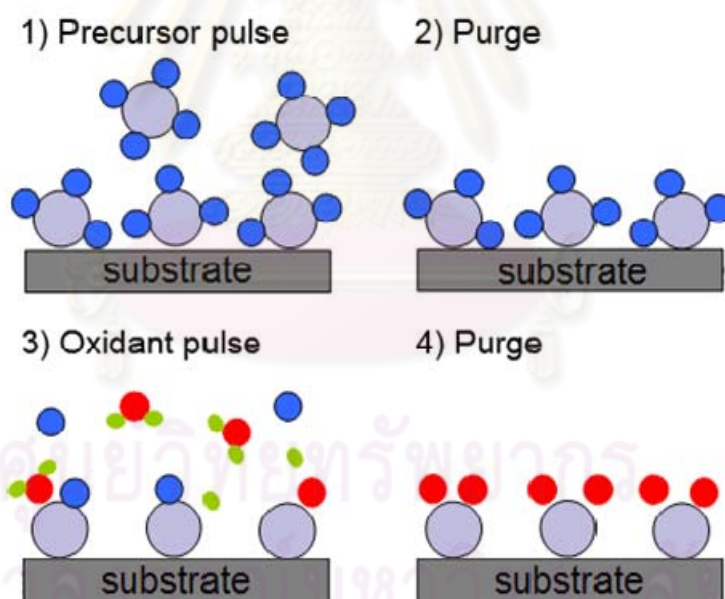
รูปที่ 2.11 กลไกการขึ้นรูปด้วยวิธี Electrochemical vapor deposition



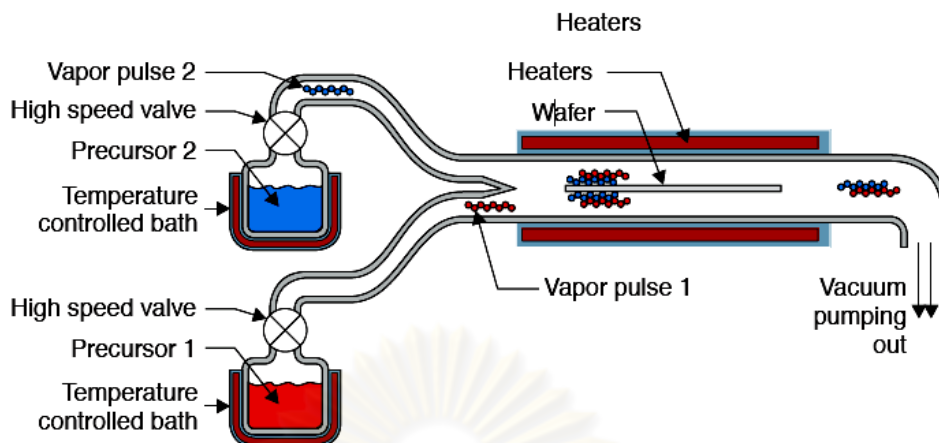
รูปที่ 2.12 ภาพจำลองอุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปด้วยวิธี Electrochemical vapor deposition

### 2.3.4. การตกสะสมชั้นอะตอม (Atomic Layer Deposition, ALD)

การขึ้นรูปฟิล์มบางด้วยวิธีการตกสะสมชั้นอะตอม สามารถแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 2.13 <sup>(39)</sup> โดยขั้นตอนแรกคือ ป้อนสารตั้งต้นในรูปของแก๊สเข้าไปในสถานะสุญญากาศเพื่อให้อะตอมเกิดการจับตัวลงบนซับสเตรต ขั้นตอนที่สองทำการดูดสารตั้งต้นที่เหลือออกเพื่อให้เหลือเพียงอะตอมที่ตกสะสมเพียงชั้นเดียวและพร้อมที่จะทำปฏิกิริยาในขั้นตอนต่อไป ขั้นตอนที่สามป้อนสารที่เป็นตัวออกซิเดนต์เข้าไปทำปฏิกิริยากับอะตอมชั้นแรก ขั้นตอนที่ 4 ทำการดูดตัวออกซิเดนต์ออกจนเหลือแต่ชั้นอะตอมชั้นที่ต้องการและเกิดเป็นฟิล์มบางขึ้นมา อุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปด้วยวิธีการตกสะสมชั้นอะตอม แสดงในรูปที่ 2.14 <sup>(40)</sup> ข้อดีของการขึ้นรูปวิธีนี้คือฟิล์มที่ได้จะมีความสม่ำเสมอมากในระดับอะตอมและสามารถหยุดปฏิกิริยาได้ด้วยตัวเอง ฟิล์มบางที่ขึ้นรูปด้วยวิธีนี้ได้แก่ การขึ้นรูปอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนต ( $Y_2O_3$ -doped  $BaZrO_3$ ) ลงบนแพลตินัมพูน <sup>(12)</sup> และการขึ้นรูปฟิล์มอิตเทรียมสเตบิลิซเซอร์โคเนีย ( $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$ ) ลงบน แลนทานัมสตรอนเทียมแมงกานัท (LSM) <sup>(13)</sup>



รูปที่ 2.13 ภาพจำลองอุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปด้วยวิธี Atomic Layer Deposition



รูปที่ 2.14 ภาพจำลองอุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปด้วยวิธี Atomic Layer Deposition

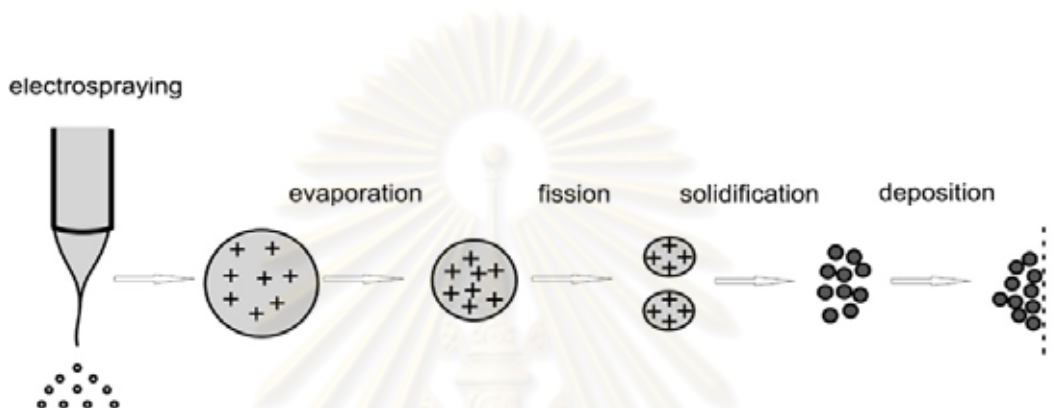
### 2.3.5. การพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต (Electrostatic Spray Deposition, ESD)

การพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตเป็นวิธีการขึ้นรูปที่ได้มีการนำมาประยุกต์ใช้สำหรับขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กทรอนิกส์อย่างแพร่หลายเช่น  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$  (YSZ)<sup>(4-5, 16-23)</sup> Sm-doped  $CeO_2$  (SDC)<sup>(24)</sup> และ  $Y_2O_3$ -doped  $BaCeO_3$ <sup>(23)</sup> เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถนำไปขึ้นรูปฟิล์มให้มีรูพรุนสำหรับใช้เป็นขั้วแคโทดเช่น แลนทานัม สตรอนเทียม แมงกานีส (LSM)<sup>(41)</sup>, LSM/YSZ<sup>(42)</sup> และขั้วแอโนดเช่น นิกเกิลออกไซด์ผสมกับสแกนเดียมสเตบิลไซด์เซอร์โคเนีย NiO/ScSZ<sup>(38)</sup>

#### 2.3.1.1 หลักการทำงานของ การพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

การพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตมีหลักการคือเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าแรงสูงระหว่างหัวฉีดและฐานรองสารละลายจะเกิดประจุบวกขึ้นมาจำนวนมาก เมื่อประจุบวกจำนวนมากเกิดแรงผลักดันจนมากกว่าแรงตึงผิวของสารละลาย สารละลายจะแตกตัวออกมาหยดของสารละลาย (droplet) ในลักษณะคล้ายละอองฝอยขนาดเล็ก เรียกกระบวนการนี้ว่า Atomization ดังแสดงในรูปที่ 2.15<sup>(43)</sup> ละอองฝอยขนาดเล็กจะเดินทางไปตกและแผ่กระจาย (spreading) บนขั้วสเตรตที่มีความร้อน ดังแสดงในรูปที่ 2.16 และเกิดกระบวนการดูดความร้อนจากขั้วสเตรตทำให้เกิดการสลายตัวของสารละลาย เกิดเป็นฟิล์มบนแผ่นรอง<sup>(5, 38, 43)</sup> ดังแสดงในรูปที่ 2.17<sup>(44)</sup> การพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตเป็นวิธีการขึ้นรูปที่มีข้อได้เปรียบกว่าวิธีการขึ้นรูปวิธีอื่นๆ ได้แก่<sup>(17, 45)</sup>

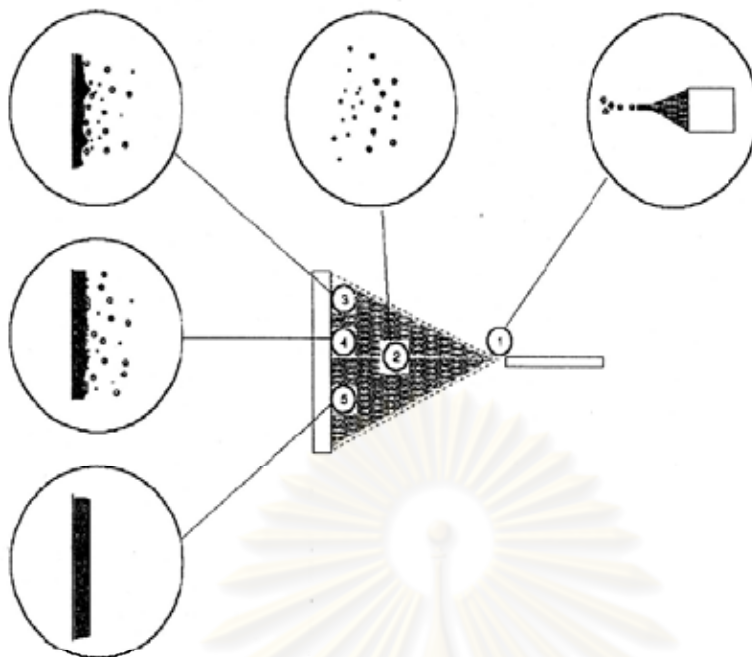
1. ขั้นตอนการขึ้นรูปไม่ยุ่งยาก
2. เครื่องมือราคาไม่แพง
3. มีประสิทธิภาพในการขึ้นรูปสูง
4. สามารถทำการขึ้นรูปได้ในบรรยากาศปกติโดยไม่ต้องใช้ความดัน
5. สามารถขึ้นรูปฟิล์มให้มีรูพรุนหรือไม่มีรูพรุนได้
6. ตัวทำละลายที่ใช้ไม่เป็นอันตรายเช่น น้ำและเอทานอล



รูปที่ 2.15 การแตกตัวของสารละลายกลายเป็นหยดของสารละลายขนาดเล็ก



รูปที่ 2.16 การแผ่กระจายของหยดของสารละลายลงบนชั้นสเตรต

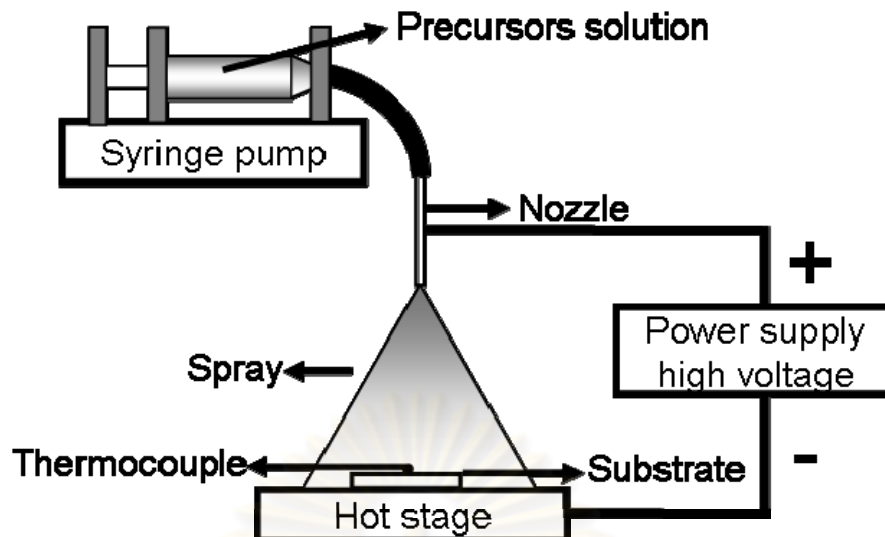


รูปที่ 2.17 ขั้นตอนการขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนซับสเตรต

### 2.3.1.2 อุปกรณ์สำหรับการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

อุปกรณ์สำหรับการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตแสดงในรูปที่ 2.18 ซึ่งประกอบด้วยส่วนสำคัญคือ

1. อุปกรณ์ควบคุมความร้อน (Hot stage)
2. เทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple)
3. ซับสเตรต (Substrate)
4. เครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรงความต่างศักย์สูง (Power supply high voltage)
5. หัวฉีด (Nozzle)
6. ปั๊มหลอดฉีดยา (Syringe pump)
7. หลอดฉีดยา (Syringe)
8. สารละลายตั้งต้น (Precursors solution)



รูปที่ 2.18 ภาพจำลองอุปกรณ์สำหรับการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

### 2.3.1.3 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่เกิดจากการขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

การขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตสามารถปรับตัวแปร ได้แก่ ชนิดขั้วสเตรต อุณหภูมิขั้วสเตรต ชนิดของสารตั้งต้น อัตราการไหลของสารละลายตั้งต้น ระยะห่างระหว่างปลาย เข็มกับขั้วสเตรต ความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรอง และระยะเวลาในการพ่นฝอย เพื่อให้ได้โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่แตกต่างกันได้

การปรับตัวแปรต่าง ๆ ดังกล่าวทำให้ได้ฟิล์มที่มีลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่แตกต่างกัน โดยลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่เกิดขึ้นจากการขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตสามารถแบ่งออกได้เป็น 5 แบบ (รูปที่ 2.19)<sup>(46)</sup> คือ

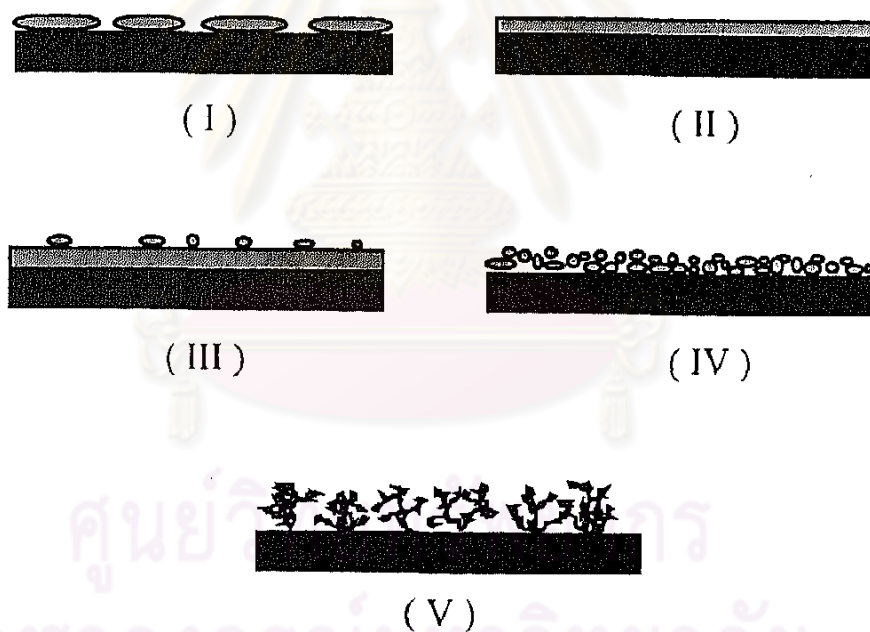
ลักษณะฟิล์มแบบที่ I ฟิล์มมีรอยแตก (cracked layer)

ลักษณะฟิล์มแบบที่ II ฟิล์มมีความหนาแน่นสูง ไม่มีรูพรุน (dense layer)

ลักษณะฟิล์มแบบที่ III ฟิล์มมีความหนาแน่นสูง แต่มีอนุภาคขนาดเล็กอยู่บนผิว (dense layer with incorporated particles)

ลักษณะฟิล์มแบบที่ IV ฟิล์มมีรูพรุน (porous layer)

ลักษณะฟิล์มแบบที่ V ฟิล์มมีรูพรุนสูง ลักษณะคล้ายปะการัง (fractal-like porous layer)

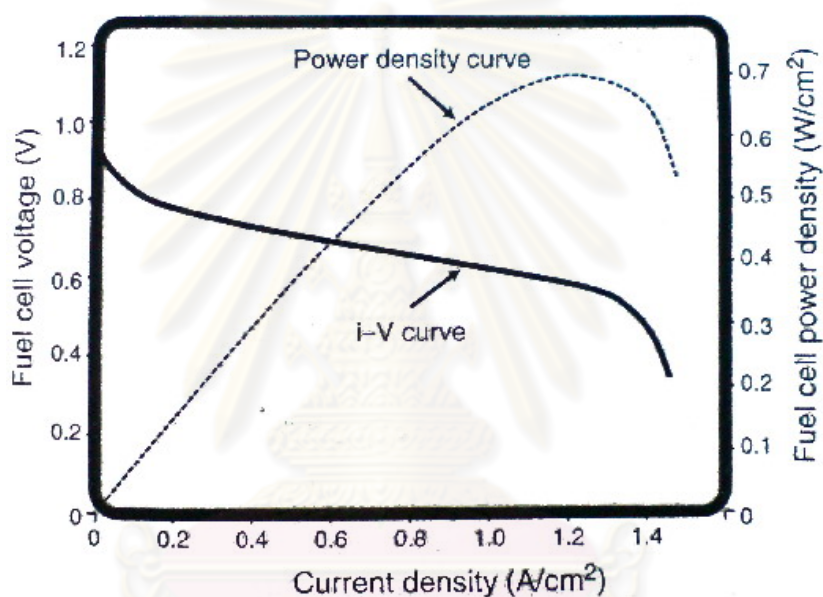


รูปที่ 2.19 ภาพจำลองลักษณะฟิล์มที่เกิดจากการขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต



## 2.4. ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

การศึกษาประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นสิ่งที่มีความสำคัญอย่างยิ่ง เนื่องจากประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถบอกถึงค่าแรงดันวงจรมืดและวงจรมืดของเซลล์หรือความต่างศักย์ (open circuit voltage, close circuit voltage) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density) และกำลังไฟฟ้าของเซลล์ (Power density) ดังรูปที่ 2.20<sup>(1)</sup> นอกจากนี้ลักษณะของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์ (I-V curve) สามารถบอกถึงปัญหาที่เกิดขึ้นจากแต่ละส่วนประกอบของเซลล์ได้



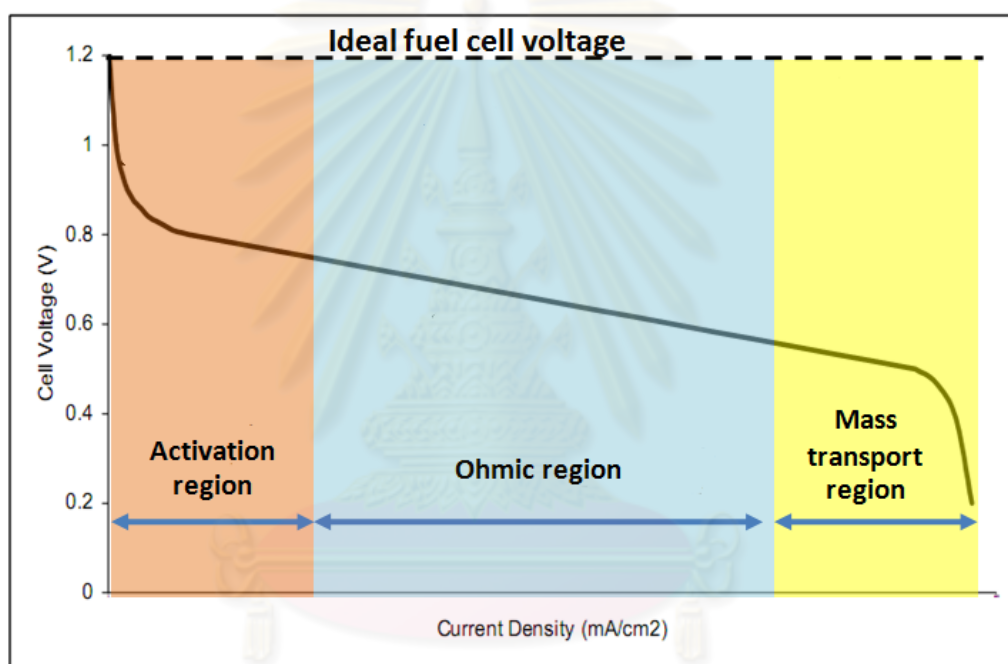
รูปที่ 2.20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ความต่างศักย์ของเซลล์และกำลังไฟฟ้าของเซลล์

ตามทฤษฎีแล้วความต่างศักย์ของเซลล์ควรจะเป็นเส้นตรงขนานกับทุกๆ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าหรือที่เรียกว่า Theoretical EMF หรือ Ideal voltage แต่เนื่องจากการสูญเสียพลังงานจากแต่ละส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง ส่งผลให้เซลล์มีประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าลดลง ทำให้ลักษณะของกราฟเป็นดังรูปที่ 2.21<sup>(11)</sup> โดยสามารถแบ่งช่วงของกราฟออกเป็น 3 ช่วง โดยแต่ละช่วงนั้นสามารถบอกได้ถึง การสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นจากแต่ละส่วนประกอบของเซลล์ได้ดังนี้<sup>(25)</sup>

ช่วงที่ 1 เรียกว่า Activation losses หรือ Activation overpotential เป็นการสูญเสียพลังงานอันเกิดจากปฏิกิริยาเคมีบนขั้วอิเล็กโทรด

ช่วงที่ 2 เรียกว่า Ohmic losses เกิดขึ้นเนื่องจากความต้านทานภายในของอิเล็กโทรไลต์และความต้านทานไฟฟ้าของอิเล็กโทรด

ช่วงที่ 3 เรียกว่า Concentration loss หรือ Mass transport เป็นการสูญเสียพลังงานอันเกิดจากการส่งตั้งต้นเข้าไปภายในเซลล์และการดึงเอาผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมาจากเซลล์



รูปที่ 2.21 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์โดยแบ่งตามชนิดของการสูญเสียพลังงานเป็น 3 ช่วง

จากการคำนวณความต่างศักย์ผันกลับของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเซลล์เดี่ยวหรือเรียกว่า  $E_{cell}^0$  Open circuit voltage (OCV), Reversible voltage, Ideal voltage, EMF จะเท่ากับ 1.23 โวลต์ โดยคำนวณจากข้อมูล ในรูปที่ 2.22<sup>(25)</sup> และสมการที่ 2.7

Electrochemical Half Reaction	$E^0$
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3.04
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{CHOOH}_{(aq)}$	-0.196
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	+0.00
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	+0.03
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	+0.40
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.78
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2.07
$\text{F}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2.87

รูปที่ 2.22 สมการ Electrochemical Half Reaction

$$E_{cell}^0 = \sum E_{half}^0 \text{ reactions} \quad (2.7)$$

ปฏิกิริยาเคมีที่ขั้วแอโนด :  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$  ค่า  $E^0 = +0.00 \text{ V}$

ปฏิกิริยาเคมีที่ขั้วแคโทด :  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  ค่า  $E^0 = +1.23 \text{ V}$

ปฏิกิริยาโดยรวม :  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  ค่า  $E_{cell}^0 = +1.23 \text{ V}$

หรือความต่างศักย์ผันกลับสามารถคำนวณได้จากสมการ  $E_r = -\frac{\Delta G}{nF}$  (2.8)

โดยที่

$E_r$  = ความต่างศักย์ผันกลับ (Reversible voltage)

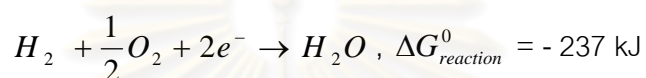
$\Delta G$  = พลังงานเสรีกิบบส์ที่เปลี่ยนไปของเชื้อเพลิงที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

$F$  = ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (Faraday's constant)

= 96,400 C/mol

$n$  = จำนวนโมลอิเล็กตรอนที่ถูกถ่ายเทในปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน

จากสมการปฏิกิริยาโดยรวมของเซลล์เชื้อเพลิง



$$E_{cell}^0 = \frac{-237,000J}{-2mole^- \times 96,400c / mol}$$

สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเซลล์เดี่ยว ความต่างศักย์ผันกลับมีค่าเท่ากับ 1.23 โวลต์ แต่ในความเป็นจริงแล้วความต่างศักย์ของเซลล์ที่แท้จริงต้องนำค่าความต่างศักย์ผันกลับหักลบกับค่าความต่างศักย์ที่สูญเสียในแต่ละส่วนประกอบของเซลล์ออกไป โดยสามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 2.9

$$V = E_{thermo} - X_{act} - X_{ohmic} - X_{conc} \quad (2.9)$$

โดยที่

$V$  คือ ความต่างศักย์ของเซลล์

$E_{thermo}$  คือ ความต่างศักย์ผันกลับ

$X_{act}$  คือ Activation loss

$X_{ohmic}$  คือ Ohmic loss

$X_{conc}$  คือ Concentration loss

การที่ความต่างศักย์วงจรเปิดของเซลล์มีค่าใกล้เคียงกับความต่างศักย์ผันกลับ ทำให้ทราบถึงการทำงานภายในเซลล์ดังนี้

1. เซลล์เชื้อเพลิงเกิดปฏิกิริยาเคมีที่สมบูรณ์และพร้อมที่จะผลิตกระแสไฟฟ้า
2. อิเล็กโทรไลต์มีความหนาแน่นเพียงพอและไม่มีการรั่วไหลมาพบกันของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน
3. ไม่เกิดการลัดวงจรภายในเซลล์เชื้อเพลิง
4. ไม่มีการรั่วไหลของแก๊สไฮโดรเจนออกมาจากขั้วแอโนดหรือวัสดุกันแก๊สรั่ว

ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density) สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\text{Current density} = \frac{I}{A} \quad (2.10)$$

โดยที่

$I$  คือ กระแสไฟฟ้า (current, A)

$A$  คือ พื้นที่ในการทำปฏิกิริยาของเซลล์ (active area,  $\text{cm}^2$ )

กำลังไฟฟ้าของเซลล์ (power density) สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\text{Power density} = \frac{IV}{A} \quad (2.11)$$

โดยที่

$I$  คือ กระแสไฟฟ้า (current, A)

$V$  คือ ความต่างศักย์ของเซลล์ (voltage, V)

$A$  คือ พื้นที่ในการทำปฏิกิริยาของเซลล์ (active area,  $\text{cm}^2$ )

## 2.5. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

R. Neagu และคณะ<sup>(18, 47)</sup> ได้ทำการขึ้นรูปอิทธิพลเตรียมสเตรปีไลซ์เซอร์โคเนีย โดยใช้เทคนิคการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต โดยใช้สารละลายจากสารตั้งต้นที่เตรียมจาก  $YCl_3 \cdot 6H_2O + Zr(C_6H_7O_2)_4$  ละลายในตัวทำละลายระหว่างเอทานอลกับบิวทิลคาร์บิโธล อัตราส่วน 50:50 โดยปริมาตร และความเข้มข้น 0.1 mol/l ทำการฉีดพ่นลงบนกระจกสไลด์ ผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มให้ผลการทดลองดังนี้

1. **อุณหภูมิชั้นสเตรต** ผลการศึกษาอุณหภูมิชั้นสเตรตในช่วง 480-575 °C แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 480-525 °C ฟิล์มเกิดรอยแตก เนื่องจากอัตราการระเหยของตัวทำละลายค่อนข้างต่ำ ทำให้หยดของสารละลายที่ตกลงบนชั้นสเตรตยังคงมีตัวทำละลายผสมอยู่ในปริมาณมาก และในขณะระเหยจะเกิดความเค้น (drying stress) ทำให้ฟิล์มเกิดรอยแตก และที่อุณหภูมิ 575 °C พบว่าฟิล์มมีรูพรุนสูง เนื่องจากอัตราการระเหยของตัวทำละลายค่อนข้างสูง ส่งผลให้หยดของสารละลายระเหยแห้งจนหมดก่อนที่จะตกลงบนชั้นสเตรต ทำให้การแผ่กระจายตัวของหยดของสารละลายไม่สมบูรณ์ ดังนั้นอุณหภูมิชั้นสเตรตที่เหมาะสมคือ 550 °C โดยพบว่าฟิล์มมีความหนาแน่นสูง และมีความต่อเนื่อง เนื่องจากมีอัตราการระเหยของตัวทำละลายที่เหมาะสม ไม่ทำให้หยดสารละลายแห้งหรือเปียกจนเกินไปก่อนที่จะตกลงบนชั้นสเตรต

2. **ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับชั้นสเตรต** ทำการศึกษาผลของระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับชั้นสเตรตในช่วง 37-57 มม. โดยพบว่าที่ 37 มม. ฟิล์มเกิดรอยแตกจำนวนมาก และจำนวนรอยแตกลดลงเมื่อเพิ่มระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับชั้นสเตรตจนเท่ากับ 47 มม. จากนั้นคณะนักวิจัยยังพบว่า รอยแตกบนฟิล์มหายไปและฟิล์มมีความหนาแน่นสูงเมื่อเพิ่มระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับชั้นสเตรตจนเท่ากับ 57 มม. ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับชั้นสเตรตจะช่วยเพิ่มระยะเวลาในการระเหยของตัวทำละลายที่อยู่ในหยดของสารละลาย และทำให้หยดของสารละลายมีขนาดเล็กลงก่อนที่จะตกลงบนชั้นสเตรต นอกจากนี้ยังช่วยลดฟลักซ์ของสารละลายบนชั้นสเตรตอีกด้วย ส่งผลให้ได้ฟิล์มมีความหนาแน่นสูงและไม่มีรอยแตก

3. **อัตราการไหลของสารละลายตั้งต้น** ทำการศึกษ้อัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นในช่วง 0.5-2.5 มล/ชม. พบว่าที่ 0.5 มล/ชม. ฟิล์มจะมีความหนาแน่นสูง และพบว่าจำนวนรอยแตกของฟิล์มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นตั้งแต่ 1.17 จนถึง 2.5 มล/ชม. ซึ่งสามารถอธิบายด้วยสมการที่ 2.12<sup>(18)</sup>

$$d \propto \varepsilon_r^{1/6} (Q/\kappa)^{1/3} \quad (2.12)$$

โดยที่

$d$  คือ เส้นผ่าศูนย์กลางของหยดสารละลาย (droplet diameter)

$\varepsilon_r$  คือ ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าของสารละลาย (relative electrical permittivity of the solution)

$Q$  คือ อัตราการไหลของสารละลายตั้งต้น (precursor solution flow rate)

$K$  คือ ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย (electrical conductivity of the solution)

จากสมการที่ 2.12 เมื่ออัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นเพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดของหยดสารละลายมีขนาดใหญ่ขึ้น หยดของสารละลายที่มีขนาดใหญ่จะประกอบไปด้วยตัวทำละลายปริมาณมากผสมอยู่ และเมื่อหยดของสารละลายตกลงบนชั้นสเตรตในขณะระเหยจะเกิดความเค้น (drying stress) ทำให้ฟิล์มเกิดรอยแตก การที่จะขึ้นรูปให้ได้ฟิล์มที่มีความหนาแน่นสูงนั้น ปริมาณของตัวทำละลายที่อยู่ในหยดของสารละลายจะต้องอยู่ในปริมาณที่พอดี ซึ่งจะทำให้อัตราการระเหยของตัวทำละลายเหมาะสม ไม่ทำให้หยดสารละลายแห้งหรือเป็ยกจนเกินไปก่อนที่จะตกลงบนชั้นสเตรต

J. Kim และคณะ<sup>(19)</sup> ทำการขึ้นรูปอิโตเทรียสเตปีไลซ์เซอร์โคเนีย สำหรับใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ใน Solid oxide fuel cell (SOFC) โดยใช้เทคนิคการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต โดยใช้สารละลายจากสารตั้งต้นที่เตรียมจาก  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + ZrCl_2 \cdot O \cdot 8H_2O$  ละลายใน DI water สำหรับแอโนดชั้นสเตรตที่ใช้ทำมาจากวัสดุผสมระหว่าง NiO กับ YSZ ที่ผ่านการเผาผนึกที่ 1400 °C หลังจากทำการฉีดพ่นแล้ว ฟิล์ม YSZ ถูกนำไปอบอ่อนที่ 1400 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง อัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นและระยะห่างระหว่างหัวเข็มกับฐานรอง ควบคุมไว้ให้เท่ากับ 0.2 มล./นาที และ 30 มม. ตามลำดับ สำหรับผลของตัวแปรอื่น ๆ ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มให้ผลดังนี้

1. **ระยะเวลาในการพ่นฝอย** พบว่าถ้าระยะเวลาในการพ่นฝอยน้อยกว่า 90 นาที ลักษณะฟิล์มที่ได้จะมีความหนาแน่นสูง หรือมีอนุภาคขนาดเล็กเกาะอยู่บนผิว แต่ถ้าระยะเวลาในการพ่นฝอยมากกว่า 90 นาที ฟิล์มจะเริ่มเกิดรูพรุนบริเวณผิวชั้นบนในลักษณะที่อนุภาคซ้อนทับกันเป็นชั้น ทั้งนี้เนื่องมาจากแรงตึงผิว (surface tension) ของแอโนดชั้นสเตรต (Ni/YSZ) สูงกว่า YSZ ทำให้ในช่วงแรกหยดของสารละลายที่ตกลงบน Ni/YSZ จะเกิดการแผ่กระจายตัวได้เร็ว แต่เมื่อ

ระยะเวลาในการพ่นฝอยเพิ่มขึ้นจนฟิล์ม YSZ ปกคลุมผิวของแอโนดซับสเตรต (Ni/YSZ) ได้จนทั่วแล้วนั้น หยอดของสารละลายที่ตกลงบน YSZ จะเกิดการแผ่กระจายได้ค่อนข้างช้า ทำให้เกิดฟิล์มในลักษณะที่มีอนุภาคซ้อนทับกันเป็นชั้น

**2. อุณหภูมิของซับสเตรต** พบว่าเมื่ออุณหภูมิของซับสเตรตเท่ากับ  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  ฟิล์มจะเกิดรอยแตก เนื่องจากอัตราการระเหยของตัวทำละลายค่อนข้างต่ำ ทำให้หยดของสารละลายที่ตกลงบนซับสเตรตยังคงมีตัวทำละลายผสมอยู่ในปริมาณมาก และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของซับสเตรตจนถึง  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  ฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นสูง ไม่มีรอยแตก เนื่องจากอัตราการระเหยของตัวทำละลายค่อนข้างเหมาะสม เมื่อหยดของสารละลายเดินทางไปตกลงยังซับสเตรต เกิดการแผ่กระจายตัวอย่างสมบูรณ์ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของซับสเตรตจนถึง  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  พบว่าฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นสูง แต่มีรอยแตก เนื่องจากอัตราการระเหยของตัวทำละลายค่อนข้างสูง ส่งผลให้หยดของสารละลายระเหยแห้งจนหมดก่อนที่จะตกลงบนซับสเตรต ทำให้การแผ่กระจายตัวของหยดของสารละลายไม่สมบูรณ์

**3. ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น** พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นอยู่ในช่วง  $0.005\text{-}0.01\text{ mol/l}$  จะเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคขนาดเล็ก (agglomerate) และซ้อนทับกันเป็นชั้น เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของสารละลายต่ำจะส่งผลให้การนำไฟฟ้าของสารละลายด้วย และที่ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นเท่ากับ  $0.05\text{ mol/l}$  พบว่ามีฟิล์มมีความหนาแน่น แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นจนถึง  $0.1\text{ mol/l}$  พบว่าอนุภาคขนาดเล็กที่กระจายอยู่มีขนาดใหญ่ขึ้น

**4. ความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรอง** พบว่าการรวมตัวกันของอนุภาคขนาดเล็กจะลดลงเมื่อความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากเมื่อความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองเพิ่มสูงขึ้น ทำให้ระยะเวลาที่หยดของสารละลายที่เดินทางไปยังซับสเตรตสั้นลง

**H. Nomura และคณะ** <sup>(20-21)</sup> ทำการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์เซรามิกโพลีเมอร์สำหรับใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ใน SOFC โดยใช้เทคนิคการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต ฉีดพ่นสารแขวนลอย YSZ ที่ผสมกับเอทานอล ลงบนแอโนดซับสเตรตที่ทำมาจากวัสดุผสมระหว่าง NiO กับ YSZ โดยมีอุณหภูมิซับสเตรตขณะฉีดพ่นอยู่ในช่วง  $250\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$  จากนั้นนำไปเผาผนึกร่วม (co-sintering) ในช่วงอุณหภูมิ  $1250\text{-}1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 1-2 ชั่วโมง เพื่อให้แอโนดและอิเล็กโทรไลต์เกิดการหดตัวและ



เพิ่มความหนาแน่นให้กับฟิล์ม จากนั้นทำการขึ้นรูปขั้วแคโทดโดยป้าย LSM ลงบนอิเล็กโทรไลต์ แล้วนำไปเผาที่ 1200 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง ในช่วงอุณหภูมิ 600-800 °C พบว่าความต่างศักย์วงจรเปิดของเซลล์เท่ากับ 1.06 V ซึ่งใกล้เคียงกับความต่างศักย์ผันกลับ (1.23 V) นอกจากนี้ยังพบว่าที่อุณหภูมิ 800 °C เซลล์มีกำลังไฟฟ้าสูงสุด (maximum power density) เท่ากับ 0.45 W/cm<sup>2</sup> ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density) เท่ากับ 700 mA/cm<sup>2</sup> และเซลล์สามารถทำงานได้นานถึง 170 ชั่วโมง ที่กำลังไฟฟ้า เท่ากับ 0.28 W/cm<sup>2</sup>



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการขึ้นรูปฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตสำหรับใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต โดยทำการศึกษาตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปได้แก่ ชนิดของซับสเตรต อุณหภูมิของซับสเตรต ชนิดของสารตั้งต้น อัตราการไหลของสารละลายตั้งต้น ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซับสเตรต ความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองและระยะเวลาในการพ่นฝอย เพื่อให้ได้ฟิล์มอิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนาแน่นสูงและไม่มีรูพรุน จากนั้นทำการป้ายขั้วแคโทดลงบนอิเล็กโทรไลต์ด้วยแพลตินัมเพสต์เพื่อประกอบเป็นเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว แล้วนำไปทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิ 400-900 °C สำหรับงานวิจัยนี้โครงสร้างจุลภาคและความหนาของแต่ละส่วนประกอบของเซลล์ทำการศึกษาด้วยเครื่อง scanning electron microscope (SEM) ศึกษาเฟสด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) และศึกษาประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว โดยใช้เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell test station)

#### 3.1. สารเคมีและวัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง

การขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนสามารถแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนหลักคือ

1. การขึ้นรูปแอโนดซับสเตรต
2. การขึ้นรูปฟิล์มอิเล็กโทรไลต์โดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแอโนดซับสเตรต
3. การป้ายขั้วแคโทดลงบนอิเล็กโทรไลต์

สารเคมีและวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองแสดงรายละเอียดในตารางที่ 3.1-3.5

ตารางที่ 3.1 รายละเอียดสารเคมีที่ใช้ในการขึ้นรูปแอโนดชั้นบสเตรต

สารเคมี	สูตรเคมี	บริษัท	รหัสอ้างอิง
Nickel Oxide	NiO	Aldrich	1313-99-1
Barium carbonate nano-powders, 99.9%	BaCO <sub>3</sub>	MTI Corporation	513-77-9
8 mol% Ytria Stabilized Zirconia	8YSZ	Inframat	4039ON-8601
Corn flour	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	Knorr	9005-25-8
Iso-propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	QReC™	67-63-0
Polyvinylpyrrolidone, average M <sub>w</sub> ~1,300,000, K 85-95	(C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub>	Acros organic	9003-39-8
Bright Gold. Brash Reddish Yellow	-	FERRO	GG 501 11

ตารางที่ 3.2 รายละเอียดสารเคมีที่ใช้ในการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์

สารเคมี	สูตรเคมี	บริษัท	รหัสอ้างอิง
Barium carbonate nano-powders, 99.9%	BaCO <sub>3</sub>	MTI Corporation	-
8 mol% Ytria Stabilized Zirconia	8YSZ	Inframat	4039ON-8601
Zirconium acetylacetonate, 98%	Zr(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	Aldrich	17501-44-9
Barium chloride dehydrate, 99.999+% metals basis	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Aldrich	10326-27-9
Yttrium chloride hexahydrate, 99.99%	YCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Aldrich	10025-94-2
Zinc oxide	ZnO <sub>2</sub>	Inframat	30N-0801
Deionized Water	H <sub>2</sub> O	-	-
Diethylene glycol monobutyl ether, ≥ 99% (Butyl carbitol)	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich	112-34-5
Ethyl Alcohol (Ethanol)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Mallinckrodt	64-17-5

ตารางที่ 3.3 รายละเอียดสารเคมีที่ใช้ในการขึ้นรูปขั้วแคโทด

สารเคมี	สูตรเคมี	บริษัท	รหัสอ้างอิง
Platinum paste	Pt	Heraeus	CL11- 6109

ตารางที่ 3.4 รายละเอียดอุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

อุปกรณ์	รายละเอียด
Hot Plate	Clifton CERASTIR, Serial No.1357
Thermocouple	FLUKE 179, TRUE RMS MULTIMETER
Power supply high voltage	SPELLMAN, SL300
Syringe pump	NE-300 "Just infusion" <sup>TM</sup> Syringe pump
Syringe	NIPRO, 10 ml
Nozzle	NIPRO, 20G x 1", 0.9 x 25 mm

ตารางที่ 3.5 รายละเอียดวัสดุอุปกรณ์สำหรับการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

วัสดุอุปกรณ์	รายละเอียด
Platinum mesh	52 mesh, diameter wire 0.1 mm, 99.9 % metals basis
Platinum wire	Diameter 0.5 mm
Ceramic seal	Ceramabond 552
Hydrogen gas,99.99 %	PRAXAIR
Nytrogen gas	PRAXAIR
Oxygen gas	PRAXAIR
Electronic load	Chroma 63030
Multimeter	FLUKE 189, TRUE RMS MULTIMETER
Split tube furnace	Carbolite 2416

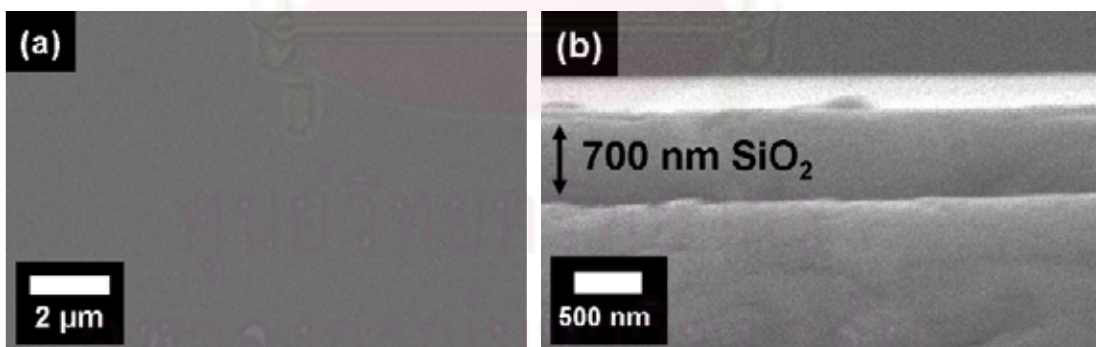
## 3.2. วิธีดำเนินการวิจัย

### 3.2.1. การเตรียมชั้นสเตรต

สำหรับงานวิจัยนี้เลือกใช้ชั้นสเตรต 2 ชนิดเพื่อใช้ศึกษาผลของชนิดชั้นสเตรตที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตได้แก่ ซิลิคอนชั้นสเตรต (Si wafer) และแอนโนดชั้นสเตรต

#### 1. ซิลิคอนชั้นสเตรต (Si wafer)

สำหรับใช้ศึกษาผลของปัจจัยที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต ที่ขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต สำหรับซิลิคอนชั้นสเตรตที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นชนิดที่มีชั้นซิลิคอนไดออกไซด์ความหนา 700 นาโนเมตร เคลือบอยู่บนผิวของ Si ดังรูปที่ 3.1 โดยทำการตัดชั้นสเตรตให้มีขนาด 5x5 มิลลิเมตร และทำความสะอาดด้วยกรดก่อนนำไปใช้ โดยซิลิคอนชั้นสเตรตที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้รับความอนุเคราะห์จาก ดร. พงศ์พันธ์ จินดาอุดม นักวิจัย ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC)



รูปที่ 3.1 โครงสร้างจุลภาคของซิลิคอนชั้นสเตรต (a) พื้นผิว (b) ภาคตัดขวาง

## 2. แอนโดซ์บัสเตรต

ใช้เพื่อศึกษาผลของปัจจัยที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตและใช้เพื่อประกอบเข้าเป็นเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

1. เตรียมผง  $\text{BaZr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_3$  โดยการผสมผง 8YSZ +  $\text{BaCO}_3$  บดผสมกับ Iso-propanol ด้วยลูกบด  $\text{ZrO}_2$  ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 5 มม. เป็นเวลา 24 ชม. จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง
2. เตรียมส่วนผสมของ Ni (ใช้ NiO เป็นสารตั้งต้น) +  $\text{BaZr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_3$  + แ่งข้าวโพด ในอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก 70:20:10 ตามลำดับ (NBC)
3. เตรียมส่วนผสมของ Ni (ใช้ NiO เป็นสารตั้งต้น) +  $\text{BaZr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_3$  + ZnO ในอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก 5:94:1 ตามลำดับ (NBZ)
4. เตรียมส่วนผสมของ  $\text{BaZr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_3$  + ZnO ในอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก 99:1 ตามลำดับ (BYZn)
5. บดผสมด้วย Iso-propanol โดยใช้ลูกบด  $\text{ZrO}_2$  ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 5 มม. เป็นเวลา 24 ชม. จากนั้นแยกลูกบดออกจากส่วนผสมแล้วนำไปอบแห้งที่ 85 °C
6. ขึ้นรูปแอนโดซ์บัสเตรตเป็นเม็ดกลมขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางขนาด 13 มม. และ 25.4 มม. โดยใช้เครื่องอัดไฮดรอลิกแบบทิศทางเดียว (uniaxial pressing, NT-100H) ความดัน 20 เมกกะปาสคาล โดยแบ่งแอนโดซ์บัสเตรตออกเป็น 3 ชุด คือ
  - ชุดที่ 1 NBC
  - ชุดที่ 2 ชั้นแรก NBC ชั้นที่สอง NBZ (อัตราส่วนโดยน้ำหนัก = 55:45)
  - ชุดที่ 3 ชั้นแรก NBC ชั้นที่สอง NBZ ชั้นที่สาม BYZn (อัตราส่วนโดยน้ำหนัก = 35:45:20)
7. นำแอนโดซ์บัสเตรตทั้ง 3 ชุด ไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
8. นำแอนโดซ์บัสเตรต (NBC) ไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1450 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
9. นำแอนโดซ์บัสเตรต (NBC) บางส่วนไปแทนที่รูพรุนด้วยพอลิไวนิลไพโรลิโดนโดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้
  - 10.1 ผสมพอลิไวนิลไพโรลิโดนกับเอทานอลและน้ำ
  - 10.2 กวนผสมจนพอลิไวนิลไพโรลิโดนละลายหมด
  - 10.3 นำแอนโดซ์บัสเตรตไปอบให้แห้ง
  - 10.4 นำแอนโดซ์บัสเตรตใส่ในตู้สุญญากาศ เปิดปั๊มเพื่อดูดอากาศออก เป็นเวลา 30 นาที

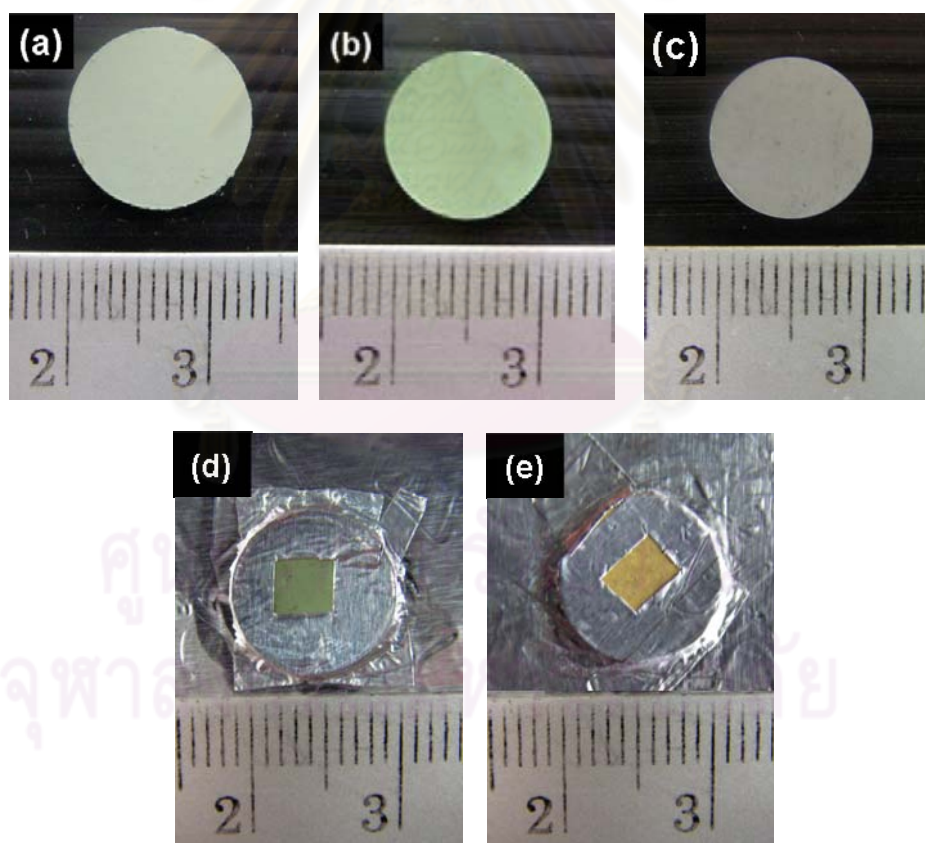
10.5 เทสสารละลายพอลิไวนิลไพโรลิโดนให้ท่วมแอโนดชั้นสเตรต จับเวลาต่ออีก 45 นาที

10.6 นำแอโนดชั้นสเตรตออกมาเช็ดผิว

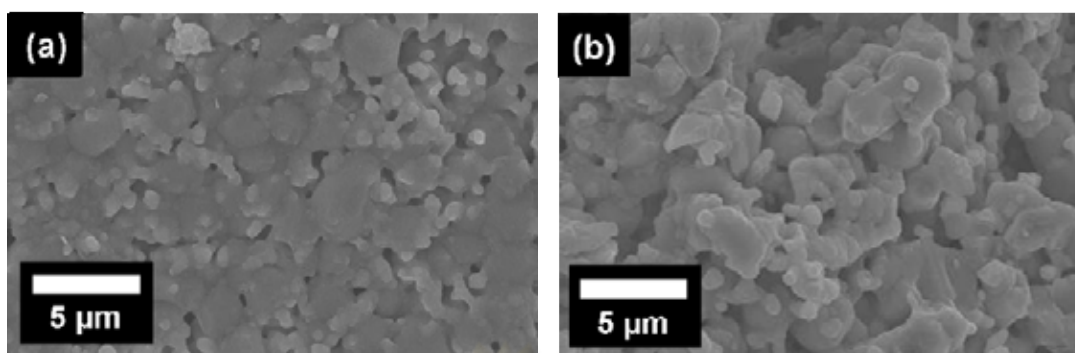
10.7 ทิ้งไว้ให้พอลิไวนิลไพโรลิโดนแห้งและแข็งตัวเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

เนื่องจากแอโนดชั้นสเตรต (NBC) ซึ่งขึ้นรูปจากวัสดุผสมระหว่างนิกเกิลออกไซด์และอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนตไม่นำไฟฟ้า ดังนั้นในการศึกษาผลของการนำไฟฟ้าของชั้นสเตรตที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนตจึงได้ทำให้แอโนดชั้นสเตรตเกิดการนำไฟฟ้าด้วย 3 วิธี ดังนี้

1. เผารีดักชันแอโนดในบรรยากาศไฮโดรเจนที่  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 3.2 (c)
2. หุ้มรอบแอโนดชั้นสเตรตด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์ ดังแสดงในรูปที่ 3.2 (d)
3. ป้ายผิวแอโนดชั้นสเตรตด้วยทองและหุ้มด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์ ดังแสดงในรูปที่ 3.2 (e)



รูปที่ 3.2 แอโนดชั้นสเตรต (a) ก่อนเผาผนึก (b) หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  (c) หลังเผารีดักชันในบรรยากาศไฮโดรเจนที่  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (d) หุ้มขอบด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์ (e) เคลือบทองและหุ้มขอบด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์



รูปที่ 3.3 โครงสร้างจุลภาคของแอโนดชั้นสเตรตหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1450 °C (a) พื้นผิว (b) ภาคตัดขวาง



รูปที่ 3.4 เตาเผาไฟฟ้า Nabertherm รุ่น D 2804 Lilienthal/Bremen



รูปที่ 3.5 ตู้สุญญากาศใช้สำหรับการแทนที่รูพรุนของแอโนดชั้นสเตรตด้วยพอลิไวนิลไพโรลิโดน



### 3.2.2. การขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์โดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

สามารถแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอนหลัก คือ

1. การเตรียมอุปกรณ์สำหรับการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต
2. การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์
3. การขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์โดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

#### 3.2.2.1 การเตรียมวัสดุอุปกรณ์สำหรับการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

รายละเอียดของวัสดุอุปกรณ์สำหรับอุปกรณ์การพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตแสดงในหัวข้อ 2.3.1.2

#### 3.2.2.2 การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์

การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์จากอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต (BYZ) จะเตรียมสารละลายจากสารตั้งต้น 2 แบบ เพื่อศึกษาผลของสารละลายตั้งต้นที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต คือ

**แบบที่ 1** ซึ่ง  $\text{BaCO}_3 + 8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3 \text{ doped ZrO}_2$  (8YSZ) ความเข้มข้น 0.1 mol/l โดยมีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Zr : Y เท่ากับ 0.84 : 0.16 ( $\text{BaZr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_3$ ) หลังจากนั้นนำไปกวนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในตัวทำละลายระหว่าง Ethanol กับ Butyl carbitol โดยมีอัตราส่วนโดยปริมาตรแสดงในตารางที่ 3.6

**แบบที่ 2** ซึ่ง  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$  ความเข้มข้น 0.1 mol/l โดยมีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Zr : Y เท่ากับ 0.80 : 0.20 ( $\text{BaZr}_{0.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_3$ ) หลังจากนั้นนำไปกวนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในตัวทำละลายระหว่าง DI Water กับ Butyl carbitol โดยมีอัตราส่วนโดยปริมาตรแสดงในตารางที่ 3.6

สารละลาย P50:50 และ S50:50 ใช้สำหรับศึกษาผลของสารละลายตั้งต้นที่มีต่อความเสถียรของสารแขวนลอยและสารละลายอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต ส่วนสารละลาย S0:100, S20:80, S50:50 และ S80:20 ใช้สำหรับศึกษาผลของอัตราส่วนตัวทำละลายที่มีต่อความเสถียรของสารละลายและโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต

ตารางที่ 3.6 ส่วนผสมของสารละลายที่ใช้ศึกษาผลของสารละลายตั้งต้นและอัตราส่วนตัวทำละลายที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนต

สารละลาย (S) สารแขวนลอย (P)	สารตั้งต้น	ตัวทำละลาย	อัตราส่วน โดย ปริมาตร
P50:50	BaCO <sub>3</sub> :8YSZ	Ethanol:Butyl carbitol	50:50
S0:100	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O+YCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O+Zr(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	DI water:Butyl carbitol	0:100
S20:80	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O+YCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O+Zr(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	DI water:Butyl carbitol	20:80
S50:50	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O+YCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O+Zr(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	DI water:Butyl carbitol	50:50
S80:20	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O+YCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O+Zr(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	DI water:Butyl carbitol	80:20

### 3.2.2.3 การพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

การพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตมีขั้นตอนดังนี้

1. ควบคุมแผ่นอะลูมิเนียมฟรอยด์ลงบนอุปกรณ์ควบคุมความร้อน
2. วางซิปสเตอร์ตลงบนอุปกรณ์ควบคุมความร้อน
3. เปิดอุปกรณ์ควบคุมความร้อน ปรับไปยังอุณหภูมิที่ใช้ในการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต
4. ใช้เทอร์โมคัปเปิลวัดอุณหภูมิของซิปสเตอร์ต รอจนอุณหภูมิคงที่
5. บรรจุสารละลายลงในหลอดฉีดยา
6. นำหลอดฉีดยาบรรจุลงในปั๊มแบบเข็มฉีดยา
7. เปิดปั๊มแบบเข็มฉีดยา จากนั้นตั้งค่าอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้น
8. ปรับระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซิปสเตอร์ต
9. ต่อขั้วบวกเข้ากับปลายเข็มและขั้วลบเข้ากับแผ่นอะลูมิเนียมฟรอยด์
10. เปิดเครื่องกำเนิดความต่างศักย์ จากนั้นตั้งค่าความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรอง
11. กดปุ่ม start ที่ปั๊มแบบเข็มฉีดยาและที่เครื่องกำเนิดความต่างศักย์

สภาวะที่ใช้ศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต รายละเอียดแสดงในตารางที่ 3.7-3.8

**สภาวะ 1** ใช้สำหรับศึกษาผลของสารตั้งต้นและผลของอัตราส่วนของตัวทำละลายที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนต

**สภาวะ 2** ใช้สำหรับศึกษาผลของอุณหภูมิชั้นสเตรตที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนต

**สภาวะ 3** ใช้สำหรับศึกษาผลของความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนต

**สภาวะ 4** ใช้สำหรับศึกษาผลของอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนต

**สภาวะ 5** ใช้สำหรับศึกษาผลของระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับชั้นสเตรตที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนต

**สภาวะ 6** ใช้สำหรับศึกษาผลของระยะเวลาในการพ่นฝอยที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนต

**สภาวะ 7** ใช้สำหรับศึกษา

1. ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีต่อเฟสของผงอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนต
2. ผลของชนิดชั้นสเตรตที่มีต่อเฟสของอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนต
3. ผลของชนิดชั้นสเตรตที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางของอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนต
4. ผลของการแทนที่รูพรุนในแอโนดชั้นสเตรตด้วยพอลิไวนิลไพโรลิโดนที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนต
5. ผลของการนำไฟฟ้าของชั้นสเตรตที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนต

### สภาวะ 8 ใช้สำหรับศึกษา

1. ผลของการเผาไหม้ที่ร่วมที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนต
2. ผลของการลดความพรุนตัวของชั้นสเตรตโดยการเพิ่มขึ้นแอนโนรูพูนต่ำที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนต

ตารางที่ 3.7 รายละเอียดตัวแปรที่ใช้ศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

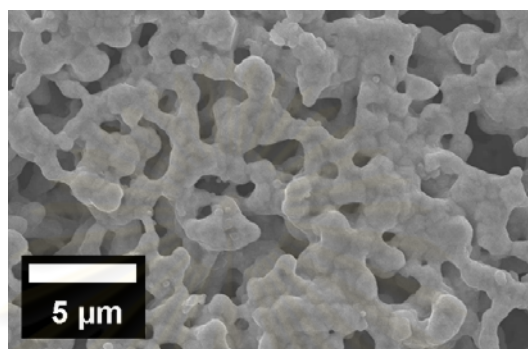
ตัวแปร	สภาวะ 1	สภาวะ 2	สภาวะ 3	สภาวะ 4
อัตราการไหล(มล. /ชม.)	2.8	2.8	2.8	1.4-4.2
ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซับสเตรต (ซม.)	6	6	6	6
ความต่างศักย์ (kV)	10	10	10-15	10
อุณหภูมิซับสเตรต (°C)	250	200-350	250	250
ระยะเวลา (นาที)	60	60	60	60

ตารางที่ 3.8 รายละเอียดตัวแปรที่ใช้ศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

ตัวแปร	สภาวะ 5	สภาวะ 6	สภาวะ 7	สภาวะ 8
อัตราการไหล(มล. /ชม.)	2.8	2.8	2.8	2.8
ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซับสเตรต (ซม.)	4-8	8	8	8
ความต่างศักย์ (kV)	10	10	10	10
อุณหภูมิซับสเตรต (°C)	250	250	250	250
ระยะเวลา (นาที)	60	60-120	60	180

### 3.2.3. การขึ้นรูปขั้วแคโทด

การขึ้นรูปขั้วแคโทดทำได้โดยใช้ฟูกันปายแพลตินัมเพสต์ลงบนผิวอิเล็กโทรไลต์เป็นรูปวงกลมขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร จากนั้นนำไปอบอ่อนที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โครงสร้างจุลภาคของแพลตินัมแสดงในรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 โครงสร้างจุลภาคของแพลตินัมสำหรับใช้เป็นขั้วแคโทด

## 3.3. การวิเคราะห์สมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน

### 3.3.1. เฟส

การวิเคราะห์หาเฟสของแต่ละส่วนประกอบในเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนจะทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (D8-Advance, Bruker AXS Model D8 Discover) และในกรณีวิเคราะห์เฟสและองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (Rigaku TTRAX III, 18kW) โดยใช้มุมต่ำ (grazing angles) ในการวัด

### 3.3.2. โครงสร้างจุลภาค

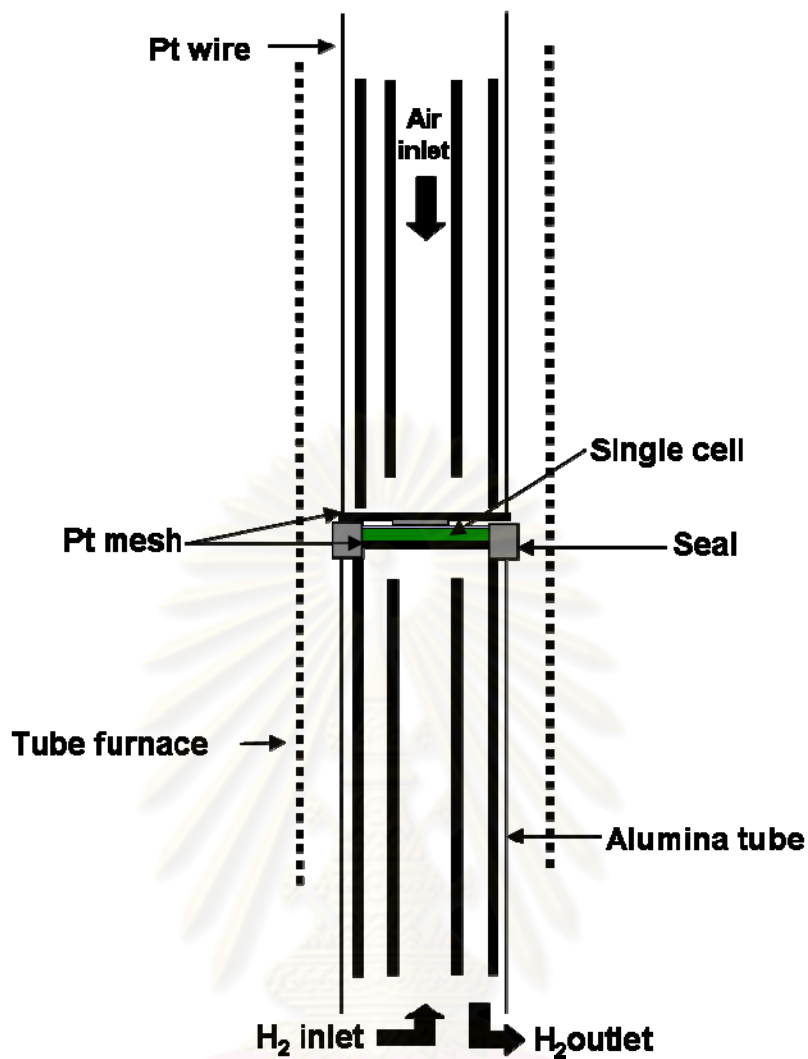
การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของแต่ละส่วนในเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน อาศัยเทคนิคการส่องกราดของอิเล็กตรอน ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (JSM-6480LV, JEOL, Japan)

### 3.3.3. ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง

การทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงทำได้โดยการวัดความต่างศักย์ของเซลล์ (open circuit voltage, close circuit voltage) และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density,  $I$ ) ซึ่งสามารถนำไปคำนวณเป็นกำลังไฟฟ้าของเซลล์ (power density) ได้จากข้อมูลดังกล่าว ลักษณะของกราฟ current-voltage สามารถบอกถึงปัญหาที่เกิดขึ้นจากแต่ละส่วนประกอบของเซลล์ได้ดังแสดงไว้ในหัวข้อที่ 2.4 สำหรับงานวิจัยนี้เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนจะทำการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงในช่วงอุณหภูมิ 400-900 °C โดยใช้เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเซลล์เดี่ยว (fuel cell test station) โดยมีอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 100 มล./นาที และอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 500 มล./นาที โดยชุดทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง แสดงไว้ในรูปที่ 3.7-3.8 รายละเอียดของอุปกรณ์ แสดงไว้ในตารางที่ 3.5



รูปที่ 3.7 ชุดทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเซลล์เดี่ยว

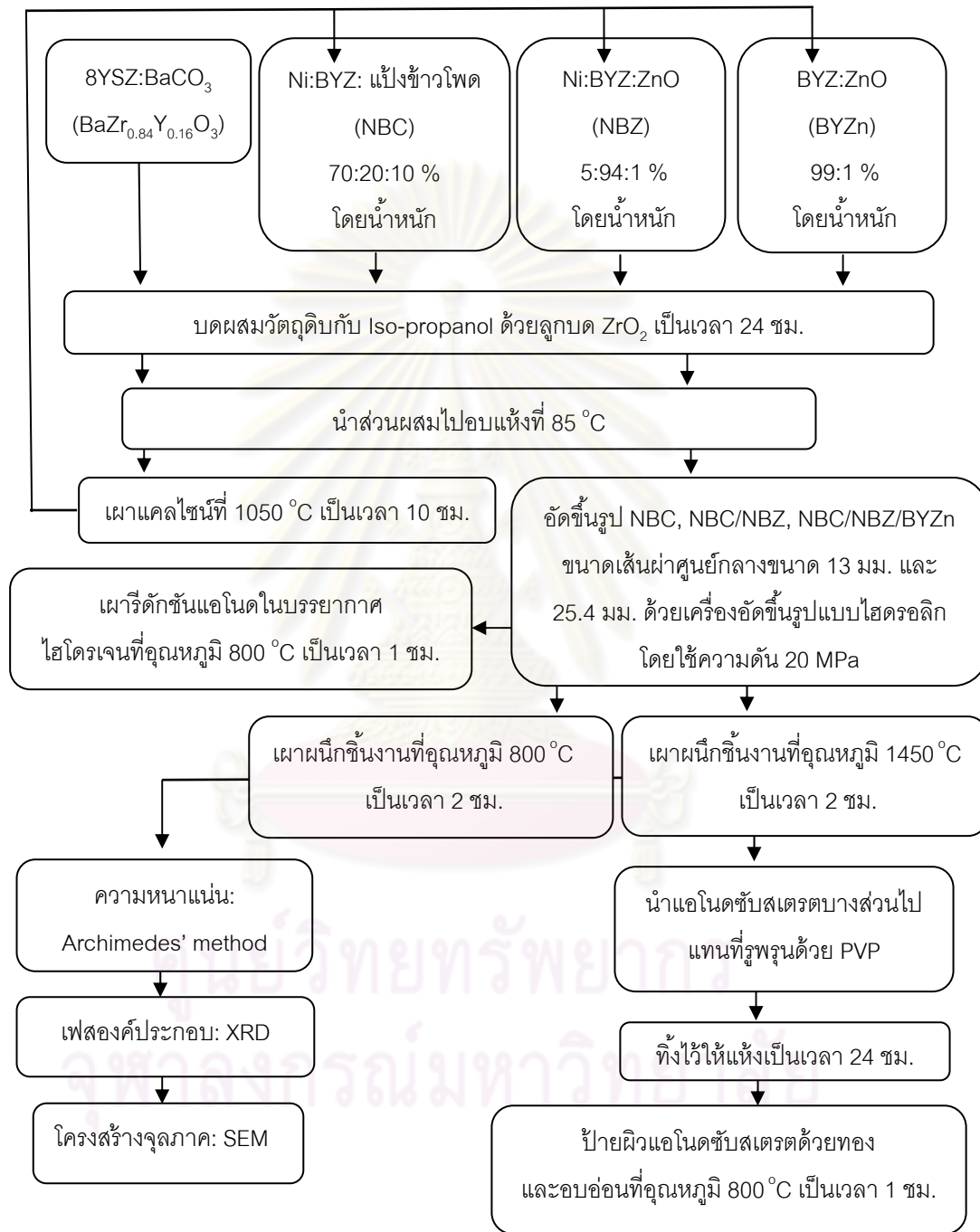


รูปที่ 3.8 ภาพจำลองภายในชุดทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเซลล์เดี่ยว

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4. แผนผังงานวิจัย

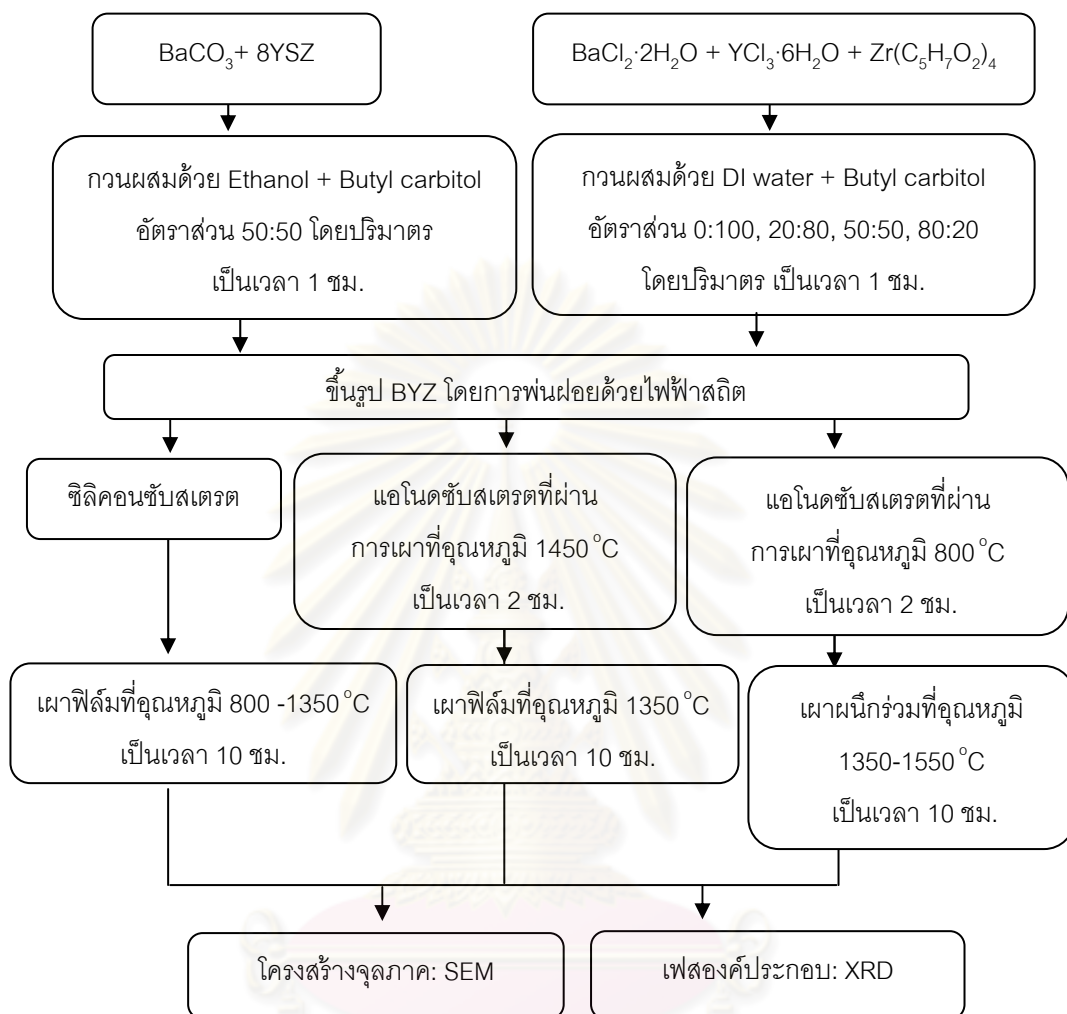
3.4.1. การขึ้นรูปแอโนดชั้นสเตอร์ต



รูปที่ 3.9 แผนภาพแสดงขั้นตอนการขึ้นรูปแอโนดชั้นสเตอร์ต

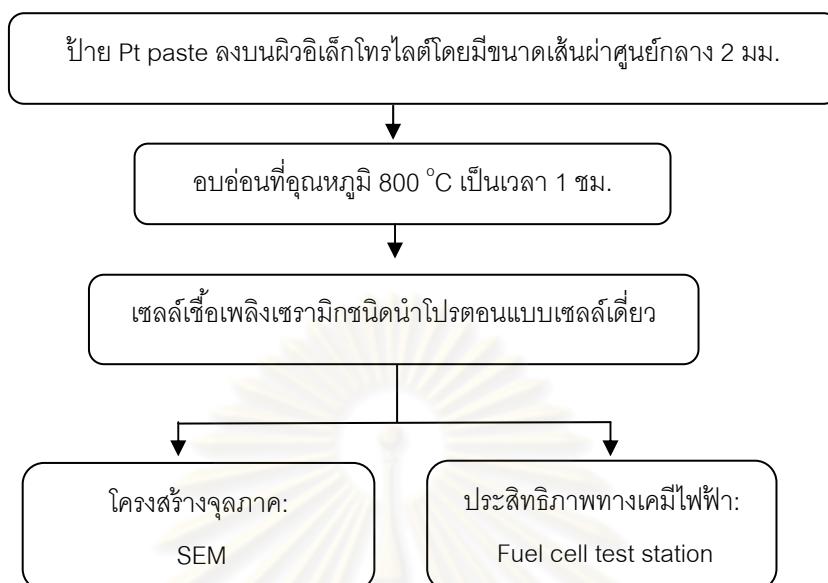


### 3.4.2. การขึ้นรูปอิเล็กทรอนิกส์โทรไลต์โดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต



รูปที่ 3.10 แผนภาพแสดงขั้นตอนการขึ้นรูปอิเล็กทรอนิกส์โทรไลต์โดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

### 3.4.3. การขึ้นรูปขั้วแคโทด



รูปที่ 3.11 แผนภาพแสดงขั้นตอนการขึ้นรูปขั้วแคโทด

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล

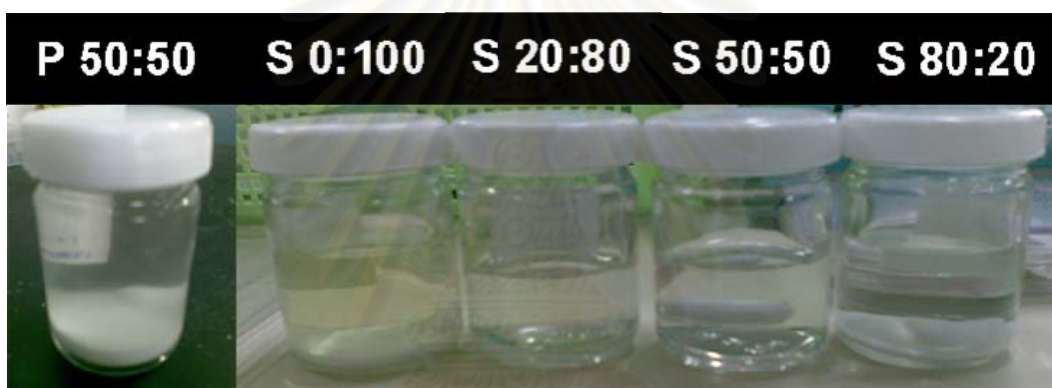
#### 4.1. ผลของสารตั้งต้นที่มีผลต่อความเสถียรและลักษณะโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนต

ผลของสารตั้งต้นที่มีต่อความเสถียรของสารแขวนลอยและสารละลายอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนตแสดงในตารางที่ 4.1 โดยเมื่อทำการกวนผสมผง  $\text{BaCO}_3$  กับ 8YSZ (สารแขวนลอย P50:50) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าสารแขวนลอย P50:50 มีสีขาวขุ่น และผง  $\text{BaCO}_3$  กับ 8YSZ ไม่ละลายเข้ากันกับตัวทำละลายผสมระหว่าง Ethanol กับ Butyl carbitol ดังแสดงในรูปที่ 4.1 เมื่อตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าเกิดการตกตะกอน ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ในขณะที่ส่วนผสมระหว่างผง  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  กับ  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$  (สารละลาย S50:50) เกิดการละลายเข้ากันกับตัวทำละลายผสมระหว่าง DI water กับ Butyl carbitol ทันที หลังจากกวนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และพบว่าสารละลายมีลักษณะใส ไม่มีสี ดังแสดงในรูปที่ 4.1 เมื่อตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าไม่เกิดการตกตะกอน ดังแสดงในรูปที่ 4.2

การที่สารแขวนลอย P50:50 ไม่ละลายเข้ากันกับตัวทำละลาย เนื่องจาก  $\text{BaCO}_3$  กับ 8YSZ เป็นสารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของผงเซรามิกที่ละลายในน้ำได้น้อยมาก แต่พบว่าผง  $\text{BaCO}_3$  สามารถละลายได้ในเอทานอล<sup>(48)</sup> ดังแสดงในตารางที่ 4.2<sup>(48-49)</sup> อย่างไรก็ตามเมื่อตั้งทิ้งไว้พบว่าเกิดการตกตะกอนทันที ซึ่งพบว่าเป็นผง YSZ ซึ่งมีคุณสมบัติไม่ละลายน้ำและเอทานอล<sup>(48)</sup> ในขณะที่สารละลาย S50:50 สามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายผสมระหว่าง DI water กับ Butyl carbitol เนื่องจากสารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของ Chloride มีคุณสมบัติที่ละลายน้ำและ Butyl carbitol ได้ดี<sup>(16, 48)</sup> ในขณะที่ Acetylacetonate พบว่าละลายได้ดีใน Butyl carbitol แต่ละลายในน้ำได้ค่อนข้างน้อย<sup>(16, 49)</sup> และเมื่อตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าไม่เกิดการตกตะกอน จึงถือได้ว่า สารแขวนลอย P50:50 ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาเพื่อเป็นสารประกอบอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนตตามที่ต้องการได้ เนื่องจากสารตั้งต้นไม่เหมาะสมกับตัวทำละลายที่ใช้ คือไม่สามารถเกิดการละลายหรือแตกตัวเป็นไอออน ถึงแม้จะมีการกวนผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมงแล้วก็ตาม ดังนั้นสารแขวนลอย P50:50 จึงไม่เหมาะแก่การนำไปใช้เป็นสารตั้งต้น ในขณะที่สารละลาย S50:50 สามารถละลายในตัวทำละลายได้ดีและมีความเสถียร เหมาะสมแก่การนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับขึ้นรูปฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนตโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต



รูปที่ 4.1 ลักษณะของสารแขวนลอย (S) และสารละลาย (P) หลังจากกวนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.2 ลักษณะของสารแขวนลอย (S) และสารละลาย (P) หลังจากตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.1 ผลของสารตั้งต้นที่มีต่อความเสถียรของสารแขวนลอยและสารละลายอิตเทรียม  
โอบาแบเรียมเซอร์โคเนต

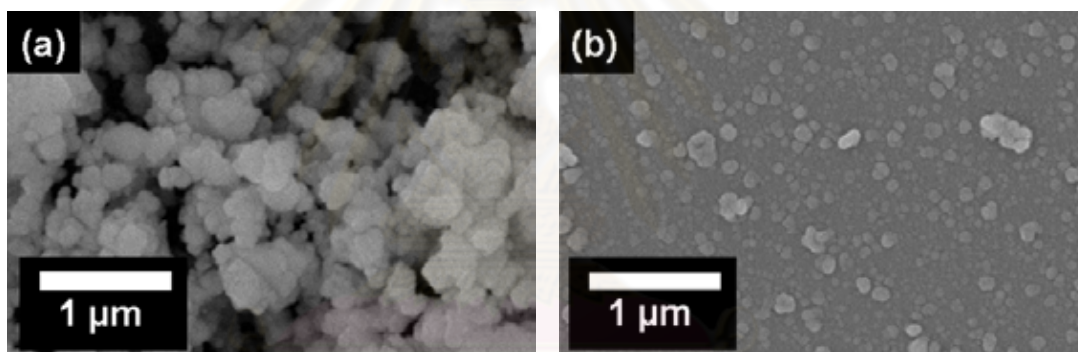
สารแขวนลอยและ สารละลาย	P50:50	S50:50
สารตั้งต้น	$\text{BaCO}_3 + 8\text{YSZ}$	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$
ตัวทำละลาย	Ethanol + Butyl carbitol	DI water + Butyl carbitol
อัตราส่วนเปอร์เซ็นต์ โดยปริมาตร	50:50	50:50
ลักษณะหลังทิ้งไว้ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง	ตกตะกอน	ไม่ตกตะกอน
ความเสถียรของสาร แขวนลอยและ สารละลาย	ไม่เสถียร	เสถียร

ตารางที่ 4.2 สภาพในการละลายได้ของสารตั้งต้น

สารตั้งต้น	สภาพการละลายได้ในน้ำ (20 °C)	สภาพการละลายได้ (solubility)
$\text{BaCO}_3$	0.0024 g/100 mL	ละลายใน HCl, $\text{HNO}_3$ , ethanol ไม่ละลายใน $\text{H}_2\text{SO}_4$
8YSZ	น้อยมาก	ละลายใน HF, $\text{HSO}_4$ , $\text{HNO}_3$ , HCl
$\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	35.8 g/100 mL	ละลายใน methanol ไม่ละลายใน ethanol, ethyl acetate
$\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	82 g/100 mL	ละลายใน ethanol, pyridine
$\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$	น้อยมาก	ละลายใน organic solvents

ผลของสารตั้งต้นที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตแสดงในรูปที่ 4.3 โดยเมื่อนำสารแขวนลอย P50:50 และสารละลาย S50:50 มาทำการฉีดพ่นลงบนซิลิคอนซับสเตรต โดยใช้สภาวะ 1 ในตารางที่ 3.7

จากภาพที่ 4.3 (a) พบว่าฟิล์มที่ขึ้นรูปจากสารแขวนลอย P50:50 มีรูพรุนค่อนข้างสูง (porous) และอนุภาครวมตัวกันเป็นกลุ่ม (agglomerate) ซึ่งจัดเป็นฟิล์มแบบที่ IV <sup>(46)</sup> ในรูปที่ 2.19 ทั้งนี้เนื่องสารตั้งต้นของสารแขวนลอย P50:50 ไม่ละลายเข้ากับตัวทำละลาย และเกิดการตกตะกอนตามที่ได้อธิบายในหัวข้อ 4.1 และอนุภาคระดับนาโนเมตรของ  $\text{BaCO}_3$  และ 8YSZ เกิดการรวมตัวกันในขั้นตอนการกวนผสมสารตั้งต้นและในขณะที่หยดของสารละลาย (droplet) เดินทางไปตกยังบนซิลิคอนซับสเตรต ในขณะที่ฟิล์มที่ขึ้นรูปจากสารละลาย S50:50 มีความหนาแน่นสูง ไม่มีรูพรุน ดังแสดงในภาพที่ 4.3 (b) ซึ่งจัดเป็นฟิล์มแบบที่ II <sup>(46)</sup> ในรูปที่ 2.19 ทั้งนี้เนื่องจาก สารละลาย S50:50 มีความเสถียร ไม่ตกตะกอน สารตั้งต้นและตัวทำละลายมีความเข้ากันได้สูง ทำให้ฟิล์มที่ได้มีความเป็นเนื้อเดียวกันค่อนข้างสูง <sup>(16)</sup>



รูปที่ 4.3 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตโดปที่ขึ้นรูปจาก (a) สารแขวนลอย P50:50 (b) สารละลาย S50:50

#### 4.2. ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียม ไดโอบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนซิลิคอนซับส เตรต

อัตราส่วนของตัวทำละลายเป็นตัวแปรที่มีผลต่อลักษณะทางกายภาพของสารละลายหลายอย่าง เช่น จุดเดือดของสารละลาย (boiling point) สภาพการละลายได้ของสารตั้งต้น (solubility of the precursors) การแผ่กระจายของหยดของสารละลายบนซับสเตรต และสภาพการนำไฟฟ้าของสารละลาย (electrical conductivity of the solution) <sup>(16, 46)</sup>

เมื่อศึกษาผลของอัตราส่วนของตัวทำละลายที่มีต่อความเสถียรของสารละลายพบว่า การผสม  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  กับ  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$  ในตัวทำละลายผสมระหว่าง DI water กับ butyl carbitol ในอัตราส่วนโดยปริมาตรเท่ากับ 50 ต่อ 50 (สารละลาย S50:50) มีความเสถียรมากที่สุดโดยพบว่าสารตั้งต้นละลายเข้ากันกับตัวทำละลายได้หมด และเมื่อทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง พบว่าไม่เกิดการตกตะกอน ดังแสดงในรูปที่ 4.2 เนื่องจาก  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  กับ  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  สามารถละลายใน DI water และ Butyl carbitol ได้ดี <sup>(16, 48)</sup> ในขณะที่  $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$  พบว่าละลายได้ดีใน Butyl carbitol แต่ละลายในน้ำได้ค่อนข้างน้อย <sup>(16, 49)</sup> ดังที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อ 4.1 ดังนั้นการละลายสารตั้งต้นในตัวทำละลายผสมระหว่าง DI water กับ butyl carbitol ในอัตราส่วนโดยปริมาตรเท่ากับ 50 ต่อ 50 จึงเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมที่ทำให้สารตั้งต้นทั้ง 3 ชนิดละลายได้หมด และเมื่อนำสารละลาย S50:50 ไปทำการฉีดพ่นลงบนซิลิคอนซับสเตรต แล้วนำไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคพบว่าฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นสูง ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (b) ซึ่งจัดเป็นฟิล์มแบบที่ II <sup>(46)</sup> ในรูปที่ 2.19 เนื่องจากสารตั้งต้นและตัวทำละลายมีความเข้ากันได้สูง ทำให้ฟิล์มที่ได้มีความเป็นเนื้อเดียวกัน <sup>(16)</sup>

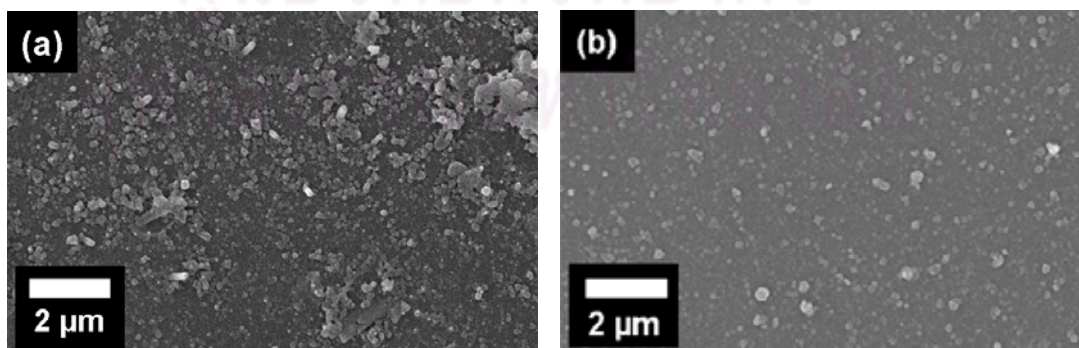
ในขณะที่ตัวทำละลายผสมระหว่าง DI water กับ butyl carbitol ในอัตราส่วนโดยปริมาตรเท่ากับ 20 ต่อ 80 (สารละลาย S20:80) หลังกวนผสมพบว่าสารตั้งต้นบางส่วนที่ไม่ละลายดังแสดงในรูปที่ 4.1 และเมื่อตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าเกิดการตกตะกอนเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ซึ่งเป็นเพราะอัตราส่วนของตัวทำละลายไม่เหมาะสม เมื่อนำสารละลาย S20:80 ไปทำการฉีดพ่นลงบนซิลิคอนซับสเตรต พบว่าฟิล์มมีความหนาแน่นแต่มีอนุภาคขนาดเล็กเกาะอยู่บนพื้นผิว ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (a) ซึ่งจัดเป็นฟิล์มแบบที่ III <sup>(46)</sup> ในรูปที่ 2.19 ทั้งนี้เนื่องจากอนุภาคขนาดเล็กที่ไม่ละลาย มีการปะปนออกมากับหยดของสารละลาย (droplet) ในขณะฉีดพ่น และตกลงยังซับสเตรต

ส่วนสารละลาย S80:20 ซึ่งใช้ตัวทำละลายผสมระหว่าง DI water กับ butyl carbitol ในอัตราส่วนโดยปริมาตรเท่ากับ 80 ต่อ 20 พบว่าสารตั้งต้นบางส่วน ไม่ละลายในตัวทำละลาย ดังแสดงในรูปที่ 4.1 และเมื่อตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าเกิดการตกตะกอน ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ซึ่งเป็นเพราะตัวทำละลายมีอัตราส่วนของ butyl carbitol น้อยเกินไป ทำให้  $Zr(C_5H_7O_2)_4$  ซึ่งละลายได้ดีใน Butyl carbital แต่ละลายใน DI water ได้ค่อนข้างน้อย<sup>(16, 49)</sup> ไม่ละลายในตัวทำละลาย

ส่วนสารละลาย S0:100 ซึ่งใช้ butyl carbitol เป็นตัวทำละลายเพียงอย่างเดียว พบว่าสารตั้งต้นบางส่วน ไม่ละลายในตัวทำละลาย ดังแสดงในรูปที่ 4.1 และเมื่อตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าเกิดการตกตะกอน ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ซึ่งเป็นเพราะใช้ butyl carbitol เป็นตัวทำละลายอย่างเดียว ทำให้  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  กับ  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  ซึ่งจำเป็นต้องมี DI water เป็นส่วนผสมในตัวทำละลาย เกิดการตกตะกอน

**ตารางที่ 4.3** ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายที่มีผลต่อความเสถียรของสารละลายและลักษณะโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนต

สารละลาย	อัตราส่วนโดยปริมาตรของ DI water + Butyl carbitol	ลักษณะหลังตั้งทิ้งไว้เป็น เวลา 24 ชั่วโมง
S0:100	0:100	ตกตะกอน
S20:80	20:80	ตกตะกอนเล็กน้อย
S50:50	50:50	ไม่ตกตะกอน
S80:20	80:20	ตกตะกอน



**รูปที่ 4.4** โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนตโคปซึ่งขึ้นรูปจาก (a) สารละลาย S20:80 (b) สารละลาย S50:50



### 4.3. ผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคบอลต์แบบเรียบ เซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนซิลิคอนซับสเตรต

#### 4.3.1. ผลของอุณหภูมิซับสเตรต

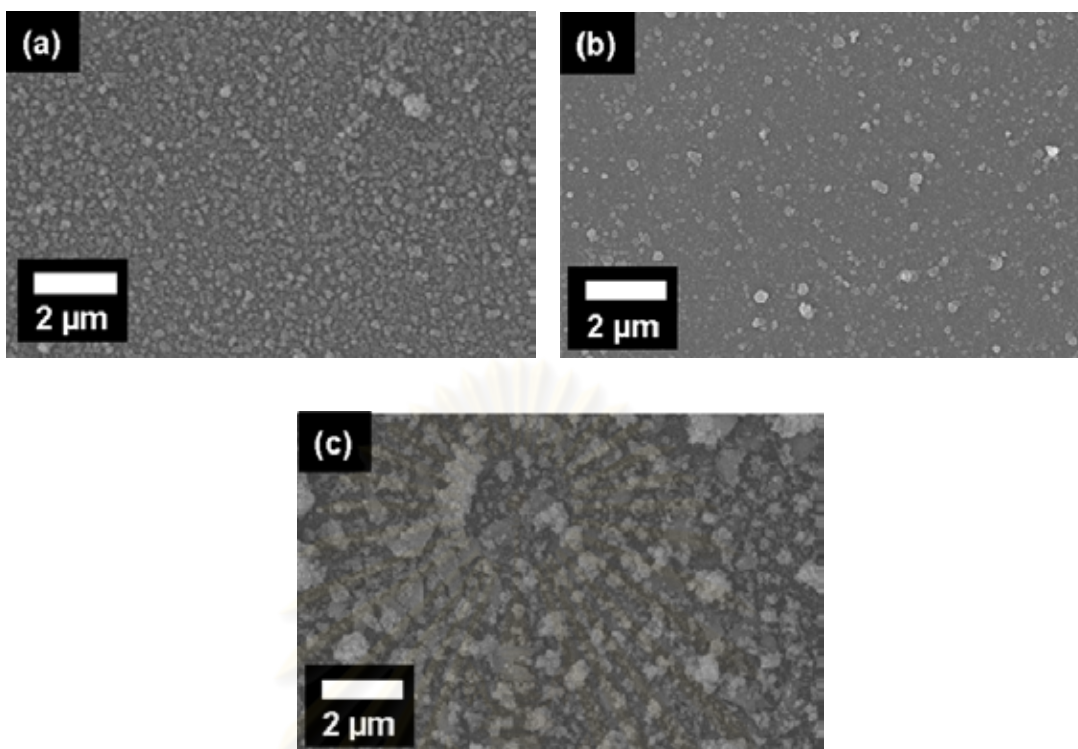
อุณหภูมิซับสเตรตเป็นตัวแปรที่สำคัญอย่างยิ่งสำหรับการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตเนื่องจากเป็นตัวแปรที่มีผลต่ออัตราการระเหย (evaporation rate) ของตัวทำละลายที่อยู่ในหยดของสารละลายก่อนที่จะตกลงบนซับสเตรต<sup>(13)</sup> ผลของอุณหภูมิซับสเตรตที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคบอลต์แบบเรียบเซอร์โคเนตแสดงในรูปที่ 4.5 โดยใช้สารละลาย S50:50 ฉีดพ่นลงบนซิลิคอนซับสเตรตโดยใช้สภาวะ 2 ในตารางที่ 3.7

เมื่อ  $T_{\text{substrate}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ลักษณะฟิล์มที่ได้จัดเป็นฟิล์มแบบที่ IV<sup>(46)</sup> ในรูปที่ 2.19 ดังแสดงในรูปที่ 4.5 (a) เนื่องจากที่อุณหภูมิซับสเตรตเท่ากับ  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  อุณหภูมิยังคงต่ำกว่าจุดเดือดของ Butyl carbitol ซึ่งเท่ากับ  $231\text{ }^{\circ}\text{C}$  ทำให้อัตราการระเหยของตัวทำละลายค่อนข้างต่ำ เมื่อหยดของสารละลายที่ตกลงบนซับสเตรตยังคงมีตัวทำละลายผสมอยู่ในปริมาณมาก ฟิล์มที่ได้จะไม่มี ความต่อเนื่อง<sup>(16)</sup>

เมื่อ  $T_{\text{substrate}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  ลักษณะฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นสูง (dense) ไม่มีรูพรุน ดังแสดงในรูปที่ 4.5 (b) ซึ่งจัดเป็นฟิล์มแบบที่ II<sup>(46)</sup> ในรูปที่ 2.19 ทั้งนี้เนื่องจากที่อุณหภูมิ  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของ Butyl carbitol เล็กน้อย ทำให้อัตราการระเหยของตัวทำละลายค่อนข้างเหมาะสม เมื่อหยดของสารละลายเดินทางไปตกลงยังซับสเตรต เกิดการแผ่กระจายตัว (spreading) อย่างสมบูรณ์ เกิดฟิล์มที่มีความต่อเนื่องและความหนาแน่นสูง

เมื่อ  $T_{\text{substrate}} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  ลักษณะฟิล์มที่ได้ประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็กรวมตัวกันเป็นกลุ่ม (agglomerate) และไม่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (Inhomogeneous) ดังแสดงในรูปที่ 4.5 (c) ซึ่งจัดเป็นฟิล์มแบบที่ IV<sup>(46)</sup> ในรูปที่ 2.19 ทั้งนี้เนื่องจากที่อุณหภูมิซับสเตรตเท่ากับ  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของ Butyl carbitol มาก ทำให้อัตราการระเหยของตัวทำละลายค่อนข้างสูง ส่งผลให้หยดของสารละลาย (droplet) ระเหยแห้งจนหมดก่อนที่จะตกลงบนซับสเตรต<sup>(16)</sup>

จากการทดลองนี้จึงได้เลือกใช้อุณหภูมิซับสเตรตเท่ากับ  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งได้ฟิล์มที่มีความหนาแน่น ไม่มีรูพรุน มาใช้ในการศึกษาตัวแปรอื่นๆ ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคบอลต์แบบเรียบเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตต่อไป



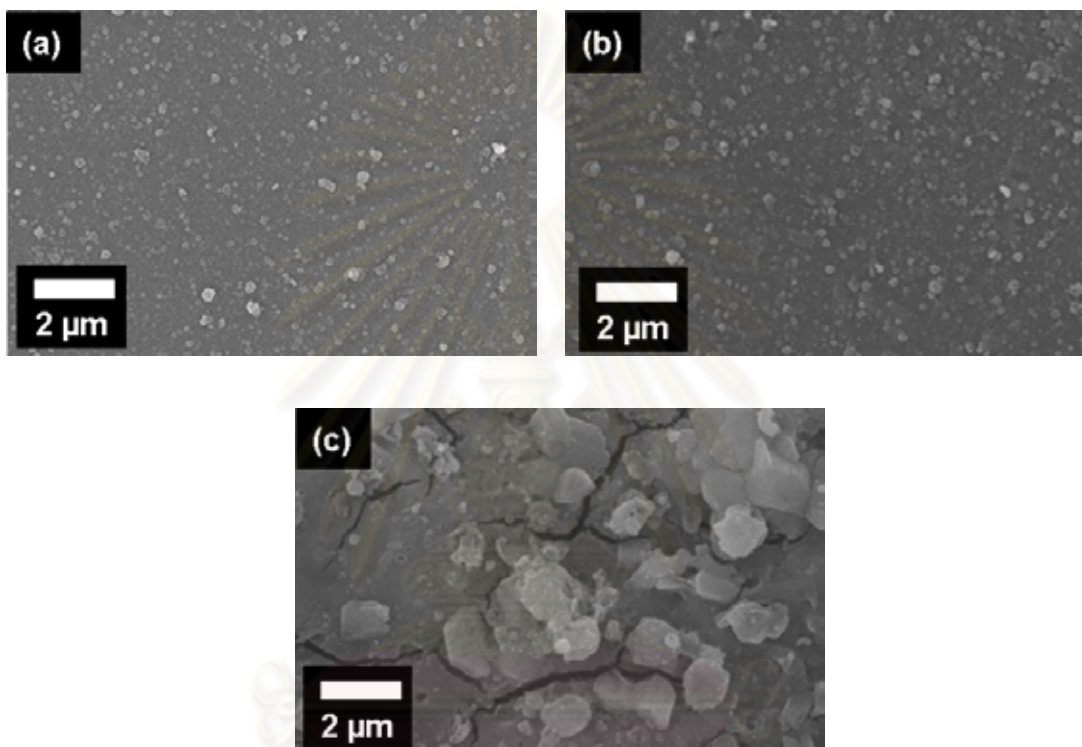
รูปที่ 4.5 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยมีอุณหภูมิ  
 ชับสเตรตต่างกัน (a) 200 °C (b) 250 °C (c) 350 °C

#### 4.3.2. ผลของความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรอง

ผลของความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบาง  
 อิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตแสดงในรูปที่ 4.6 โดยเมื่อใช้สารละลาย S50:50 ฉีดพ่นลงบน  
 ซิลิคอนซับสเตรต โดยใช้สภาวะ 3 ในตารางที่ 3.7

เมื่อความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองต่ำกว่า 10 kV ความต่างศักย์ไม่เพียง  
 พอที่จะทำให้สารละลายแตกตัวออกมาเป็นหยดของสารละลายขนาดเล็กได้ แต่เมื่อป้อนความต่าง  
 ศักย์ให้อยู่ในช่วง 10 ถึง 12 kV ลักษณะฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นสูง (dense) ไม่มีรูพรุน แสดงใน  
 รูปที่ 4.6 (a) และ 4.6 (b) ซึ่งจัดเป็นฟิล์มแบบที่ II <sup>(46)</sup> ในรูปที่ 2.19 สูง ซึ่งเกิดจากแรงทางไฟฟ้า  
 (columbic force) ทำให้หยดของสารละลายแตกตัวออกเป็นหยดของสารละลายขนาดเล็กและตก  
 ลงบนซับสเตรตด้วยระยะเวลาที่เหมาะสมทำให้อัตราการระเหยของตัวทำละลายมีความเหมาะสม  
 ด้วย เมื่อหยดของสารละลายตกลงบนซับสเตรต เกิดการแผ่กระจายตัวอย่างสมบูรณ และเกิดฟิล์ม  
 ที่มีความต่อเนื่องและความหนาแน่นสูง แต่เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองไป  
 จนถึง 15 kV พบว่าฟิล์มเกิดรอยแตก และมีอนุภาคขนาดใหญ่สะสมอยู่บนพื้นผิว (รูป 4.6 (c)) ซึ่ง

การบ่อนความต่างศักย์ที่สูงเกินไปจะทำให้เกิดแรงทางไฟฟ้าที่สูง เมื่อรวมเข้ากับกับแรงโน้มถ่วง จะทำให้หยดของสารละลายเคลื่อนที่ไปยังขั้วสเตรตอย่างรวดเร็ว และทำให้อัตราการเกิดฟิล์มค่อนข้างสูงแต่ในขณะเดียวกันอัตราการระเหยของตัวทำละลายที่อยู่ในหยดของสารละลายจะลดลง เมื่อหยดของตัวทำละลายตกลงบนขั้วสเตรต การระเหยของตัวทำละลายขณะสร้างฟิล์มจะทำให้เกิดความเค้นขึ้น<sup>(18, 47)</sup> ส่งผลให้ฟิล์มเกิดรอยแตก ดังรูปที่ 4.6 (c)



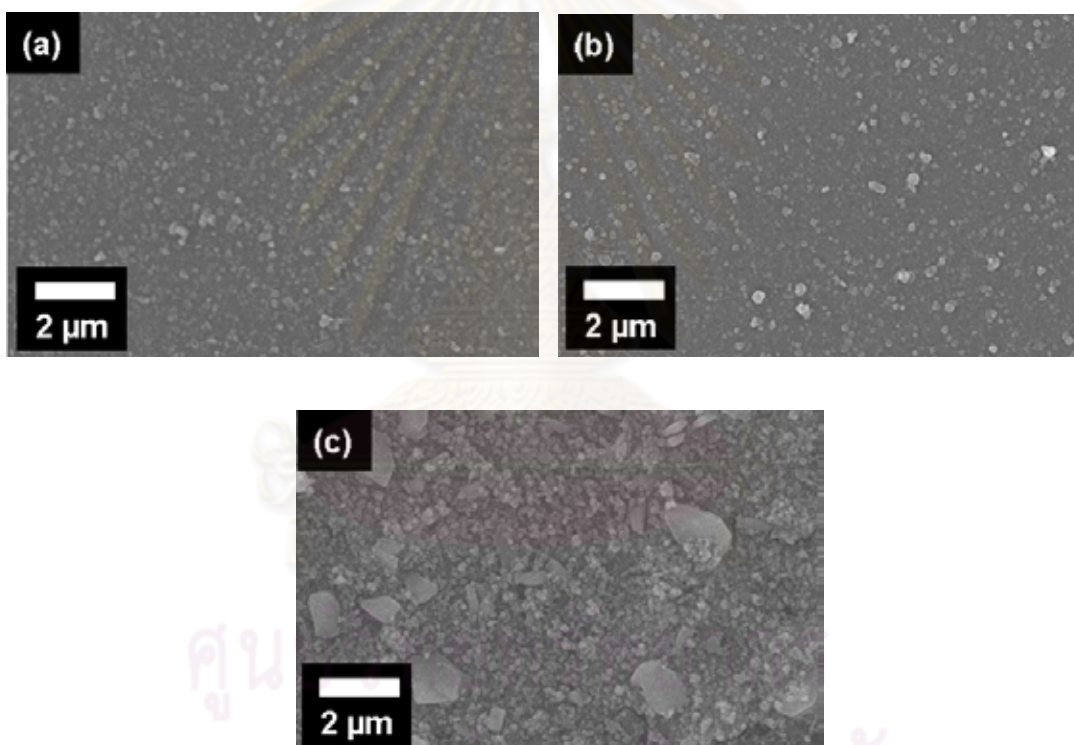
รูปที่ 4.6 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยมีความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองต่างกัน (a) 10 kV (b) 12 kV (c) 15 kV

### 4.3.3. ผลของอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้น

อัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นเป็นตัวแปรสำคัญที่สามารถใช้ควบคุมขนาดของหยดสารละลาย (droplet diameter) ได้<sup>(18, 22, 47)</sup> ความสัมพันธ์นี้สามารถอธิบายด้วยสมการที่ 2.12 โดยพบว่าเมื่ออัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นเพิ่มขึ้นส่งผลให้หยดสารละลายมีขนาดใหญ่ขึ้น หยดของสารละลายที่มีขนาดใหญ่จะประกอบไปด้วยตัวทำละลายปริมาณมากผสมอยู่ ซึ่งจะส่งผลให้อัตราการระเหยของตัวทำละลายลดลง และส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม การขึ้นรูปฟิล์มที่มีความหนาแน่นสูงนั้น ปริมาณของตัวทำละลายที่อยู่ในหยดของสารละลาย

จะต้องอยู่ในปริมาณที่พอดี ซึ่งจะทำให้อัตราการระเหยของตัวทำละลายมีค่าใกล้เคียงกับอัตราการเคลื่อนที่ของหยดสารละลายไปยังขั้วสเตรต (18, 47)

เมื่อศึกษาผลของอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต โดยใช้สารละลาย S50:50 ฉีดพ่นลงบนซิลิคอนขั้วสเตรต โดยใช้สภาวะ 4 ในตารางที่ 3.7 เมื่ออัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นอยู่ในช่วง 1.4 ถึง 2.8 มล./ชม. พบว่าฟิล์มมีความหนาแน่นสูงและไม่มีรอยแตก (ฟิล์มแบบที่ II <sup>(46)</sup> ในรูปที่ 2.19) ดังแสดงในรูปที่ 4.7 (a) และ 4.7 (b) แต่เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นไปจนถึง 4.2 มล./ชม. พบว่าฟิล์มไม่มีความสม่ำเสมอ และไม่เนื้อเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.7 (c) เพราะฉะนั้นอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นที่เหมาะสมแก่การขึ้นรูปฟิล์มบางอเล็กโทรไลต์โดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตจึงอยู่ในช่วง 1.4 ถึง 2.8 มล./ชม.

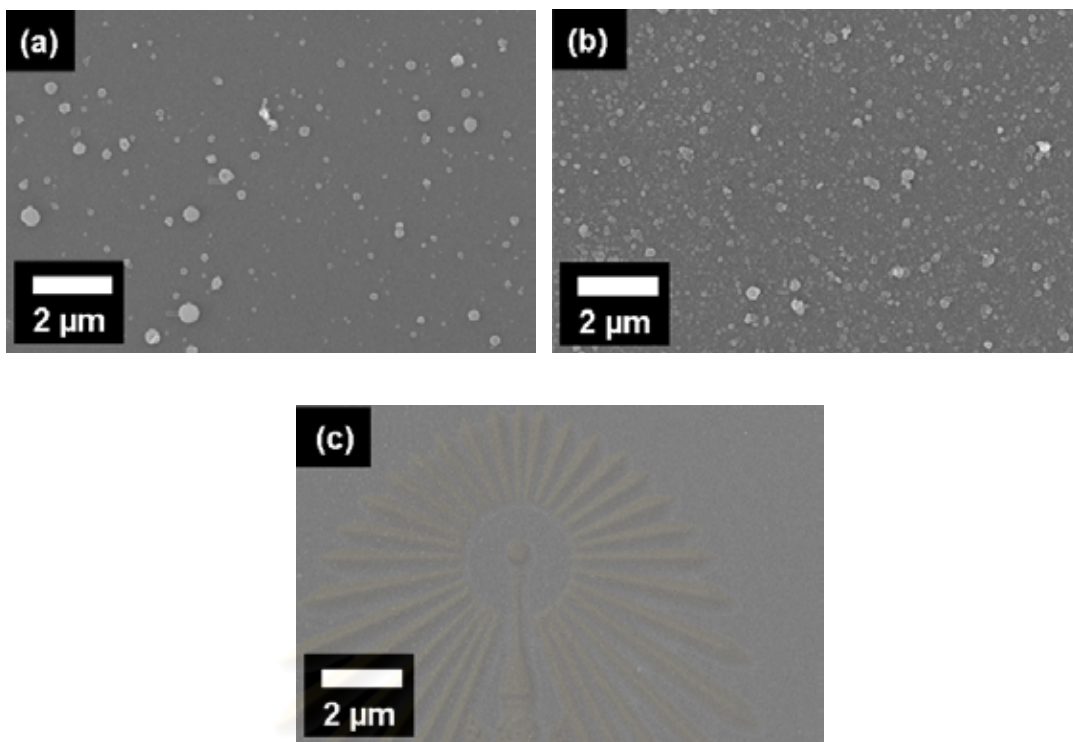


รูปที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยมีอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นต่างกัน (a) 1.4 มล./ชม. (b) 2.8 มล./ชม. (c) 4.2 มล./ชม.

#### 4.3.4. ผลของระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซัปสเตอร์ต

ผลของระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซัปสเตอร์ตมีความสอดคล้องกับผลของอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้น โดยพบว่าเมื่ออัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นลดลงจะได้ฟิล์มที่มีโครงสร้างจุลภาคใกล้เคียงกันกับการเพิ่มระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซัปสเตอร์ต โดยเมื่อระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซัปสเตอร์ตเพิ่มขึ้นจะช่วยเพิ่มระยะเวลาในการระเหยของตัวทำละลายที่อยู่ในหยดของสารละลายและทำให้หยดของสารละลายมีขนาดเล็กลงก่อนที่จะตกลงบนซัปสเตอร์ต<sup>(50)</sup> ซึ่งทำให้ได้ฟิล์มที่มีความหนาแน่นสูงและไม่มีรอยแตก<sup>(18, 47)</sup>

ผลของระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซัปสเตอร์ตที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบเรียมเซอร์โคเนต แสดงในรูปที่ 4.8 โดยเมื่อใช้สารละลาย S50:50 ฉีดพ่นลงบนซิลิคอนซัปสเตอร์ต โดยใช้สภาวะ 5 ในตารางที่ 3.8 โดยเมื่อระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซัปสเตอร์ตเท่ากับ 4 ซม. ลักษณะฟิล์มที่ได้จะมีความหนาแน่น แต่จะพบว่ามีอนุภาคขนาดใหญ่กระจายอยู่บนพื้นผิวของฟิล์ม ดังแสดงในรูปที่ 4.8 (a) เนื่องจากระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซัปสเตอร์ตที่น้อยเกินไป จะไปลดระยะเวลาในการระเหยของตัวทำละลายที่อยู่ในหยดของสารละลายก่อนที่จะตกลงบนซัปสเตอร์ต แต่เมื่อเพิ่มระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซัปสเตอร์ตไปที่ 6 ซม. พบว่าอนุภาคขนาดใหญ่ที่กระจายอยู่บนพื้นผิวของฟิล์ม มีขนาดเล็กลง (4.8 (b)) และค่อยๆ หายไปเมื่อเพิ่มระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซัปสเตอร์ตไปจนถึง 8 ซม. (4.8 (c)) ดังนั้นระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซัปสเตอร์ตที่เหมาะสม ที่สามารถทำให้ตัวทำละลายที่อยู่ในหยดของสารละลายมีเวลาในการระเหยที่เหมาะสมก่อนที่จะตกลงยังซัปสเตอร์ต คือ 8 ซม.

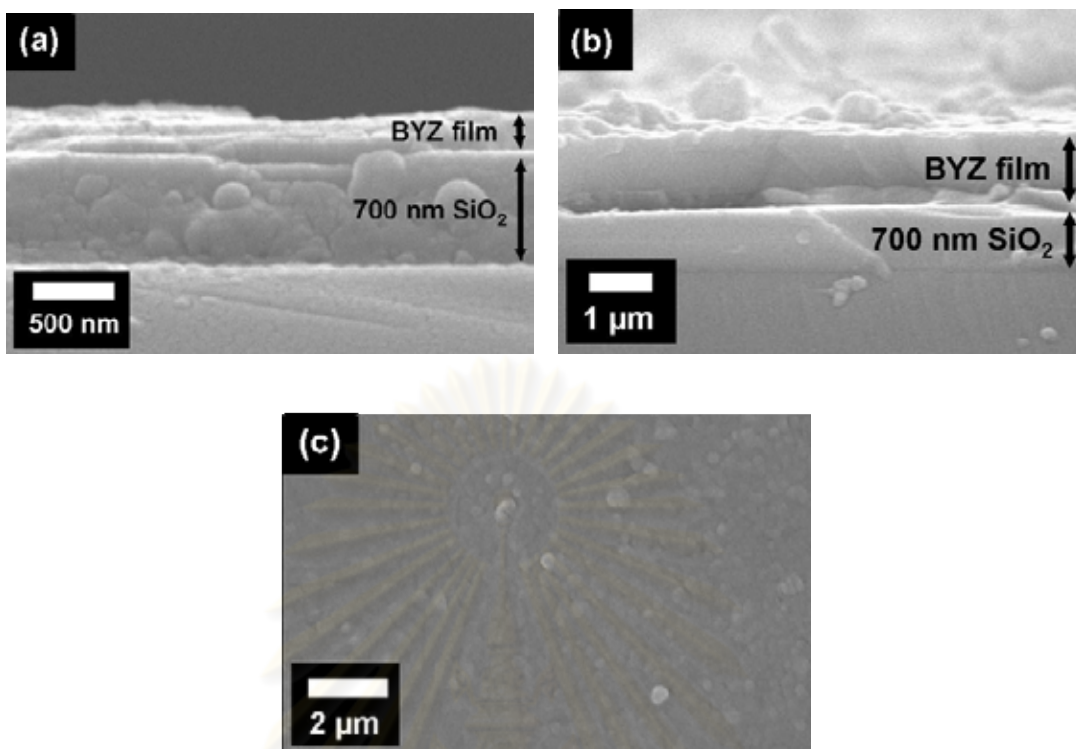


**รูปที่ 4.8** โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยมีระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซับสเตรตต่างกัน (a) 4 ซม. (b) 6 ซม. (c) 8 ซม.

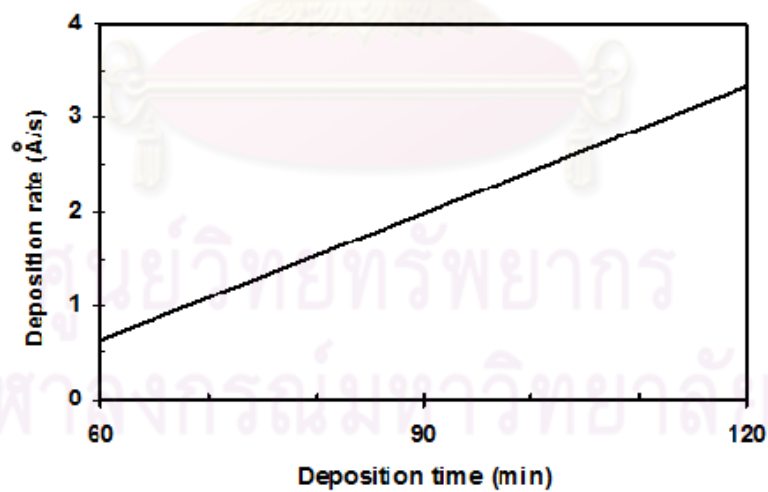
#### 4.3.5. ผลของระยะเวลาในการปั่นฝอย

ผลของระยะเวลาในการปั่นฝอยที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต แสดงในรูปที่ 4.9 โดยเมื่อใช้สารละลาย S50:50 ฉีดพ่นลงบนซิลิคอนซับสเตรต โดยใช้สภาวะ 6 ในตารางที่ 3.8 เมื่อทำการฉีดพ่นจนครบ 60 นาที แล้วนำไปเผา (annealing) ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าฟิล์มเคลือบซับสเตรตได้ไม่ทั่วทั้งแผ่น ดังแสดงในรูปที่ 4.9 (a) ซึ่งเกิดจากรยะเวลาในการฉีดพ่นยังไม่เพียงพอ และอาจจะมีการสูญเสียมวลของ BaO<sup>(51)</sup> ซึ่งเกิดในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาเคมีระหว่างการเผา อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการฉีดพ่นจนถึง 120 นาที พบว่าฟิล์มมีความหนาแน่นสูง มีความสม่ำเสมอ และเคลือบทั่วทั้งซับสเตรต ดังแสดงในรูปที่ 4.9 (b) โดยความหนาของฟิล์มประมาณ 1.2 ไมโครเมตร และมีขนาดเกรนอยู่ในช่วง 250-300 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.9 (c)

เมื่อทำการคำนวณอัตราการเคลือบฟิล์ม (deposition rate) พบว่าหลังจากฉีดพ่นเป็นเวลา 60 นาที อัตราการเคลือบฟิล์มเฉลี่ยจะเท่ากับ 0.7 อังสตรอมต่อวินาที แต่เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการฉีดพ่นจนถึง 120 นาที อัตราการเคลือบฟิล์มเฉลี่ยจะเพิ่มสูงถึง 3.3 อังสตรอมต่อวินาที ดังแสดงในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.9 โครงสร้างจุลภาคแบบภาคตัดขวางของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยมีระยะเวลาในการพ่นฝอยต่างกัน (a) 60 นาที (b) 120 นาที (c) พื้นผิวของฟิล์ม



รูปที่ 4.10 กราฟแสดงอัตราการเคลือบของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต

#### 4.3.6. ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีต่อเฟสของผงที่เตรียมจากสารละลาย S50:50

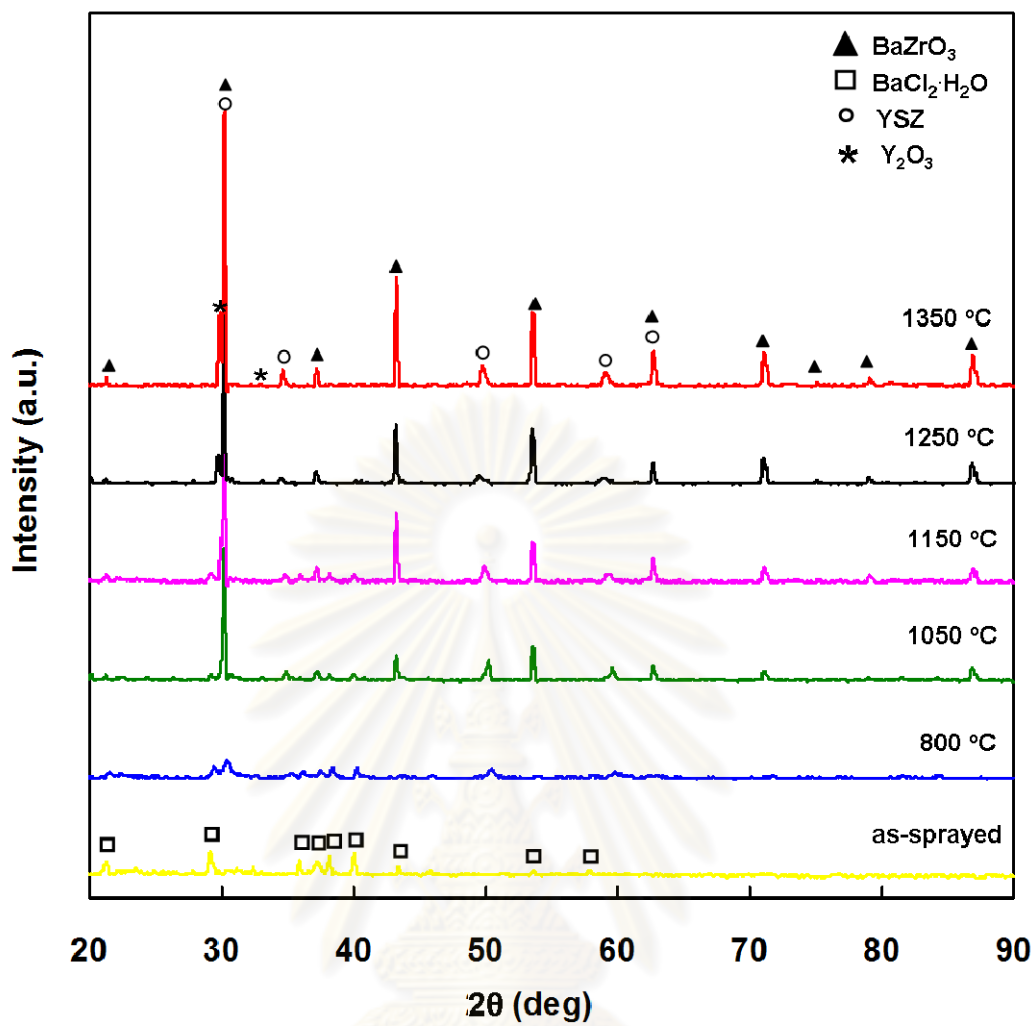
จุดประสงค์ของการศึกษาผลของอุณหภูมิแคลไซน์เพื่อที่จะหาอุณหภูมิที่ทำให้ผงที่เตรียมจากสารละลาย S50:50 เกิดการเปลี่ยนเฟสเป็น perovskite ซึ่งสามารถนำโปรตอนได้ ตามที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อที่ 2.2.2.2

ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีต่อเฟสของผงที่เตรียมจากสารละลาย S50:50 แสดงในรูปที่ 4.11 โดยเมื่อนำสารละลาย S 50:50 มาทำการระเหยตัวทำละลายออกเพื่อให้ได้ผง  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$  โดยใช้สภาวะ 7 ในตารางที่ 3.8 แต่ไม่ทำการป้องกันความต่างศักย์เข้าไป จากนั้นนำผง  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$  ที่เตรียมได้จากสารละลาย S50:50 ไปแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 800 ถึง 1350 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.11 พบว่าผง  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$  ซึ่งยังไม่ได้ทำการแคลไซน์จะพบเฟสของ  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS 00-001-0821) ซึ่งเป็นเฟสของสารตั้งต้นที่ใช้ แต่เมื่อนำผง  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$  ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C พบว่าเริ่มเกิดเฟส  $\text{BaZrO}_3$  (JCPDS 00-006-0399) ขึ้นมา แต่ยังคงพบเฟส  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ปะปนอยู่ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์ไปที่ 1050 °C พบว่าเกิดเฟส  $\text{BaZrO}_3$  อย่างชัดเจน แต่พบว่าเกิดเฟส YSZ (JCPDS 00-030-1468) ขึ้นมา ซึ่งเฟส YSZ เกิดจากการที่ BaO สลายตัวที่อุณหภูมิสูง (BaO loss) <sup>(51)</sup> และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์ไปจนถึง 1350 °C พบว่าเกิดเฟส  $\text{BaZrO}_3$  และเฟส YSZ นอกจากนี้ยังพบว่าเกิดเฟส  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (JCPDS 00-043-1036) ซึ่งเกิดจากการเกิดแคลไซน์ชั้นที่ไม่สมบูรณ์ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกอุณหภูมิแคลไซน์ที่สูงกว่า 1350 °C ขึ้นไป ในการเผาฟิล์มบาง เพื่อที่จะทำให้เกิดเฟส  $\text{BaZrO}_3$

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





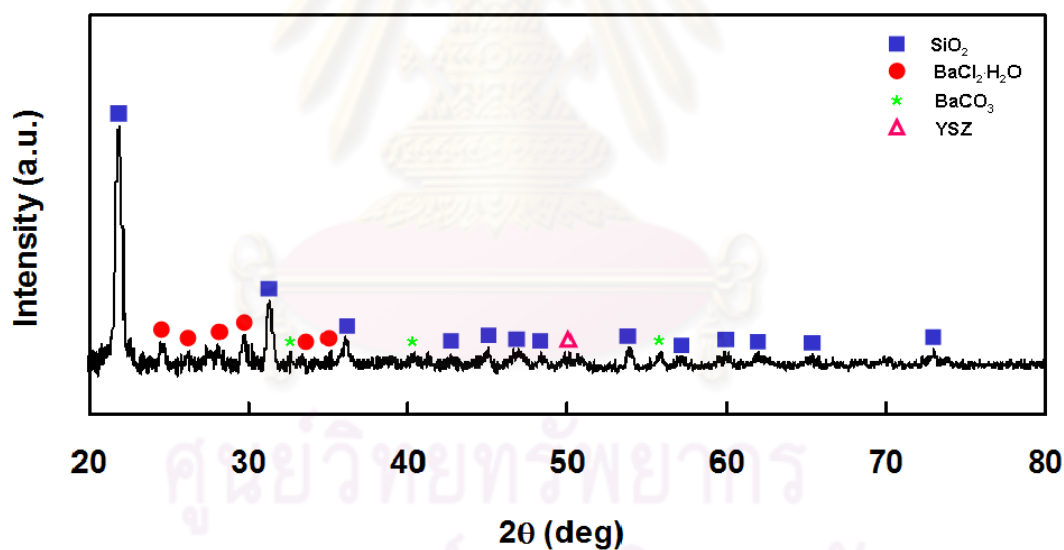
รูปที่ 4.11 กราฟ XRD ของผงที่เตรียมจากสารละลาย S50:50 ที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่างกัน

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

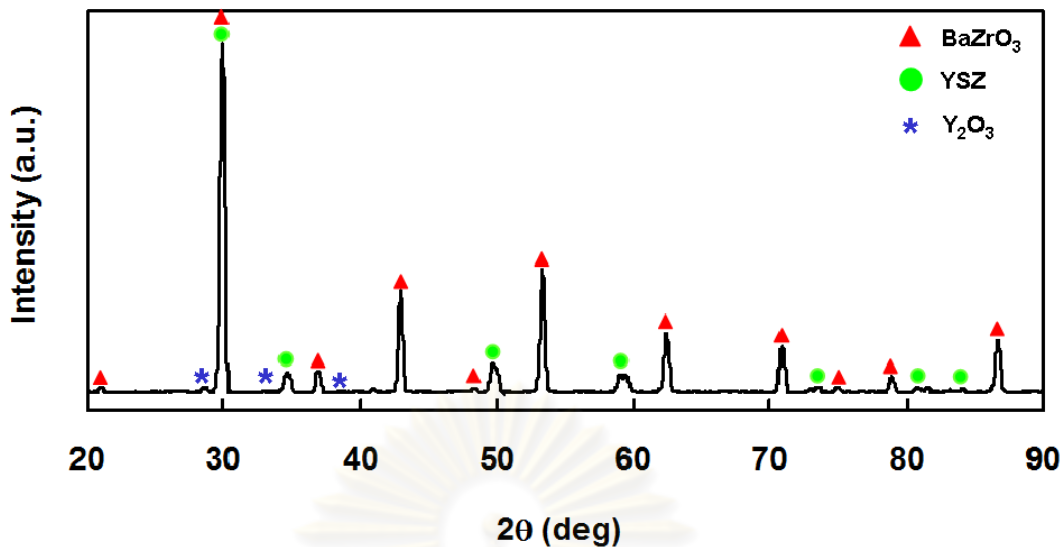
#### 4.3.7. ผลของชนิดชั้นสเตอร์ตที่มีต่อเฟสของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีต่อเฟสของผงที่เตรียมจากสารละลาย S50:50 ในหัวข้อ 4.3.6 การทดลองนี้จึงนำฟิล์มบางที่ขึ้นรูปโดยใช้สารละลาย S50:50 ฉีดพ่นลงบนซิลิคอนชั้นสเตอร์ต แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1350 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

จากกราฟ XRD ในรูปที่ 4.12 พบว่าเกิดเฟสผสมของ  $\text{SiO}_2$  (JCPDS 01-071-0785),  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCO}_3$  (JCPDS 00-071-2349) และ YSZ ซึ่งเฟสผสมที่เกิดขึ้นมาจากการเกิดแคลไซน์ชั้นที่ไม่สมบูรณ์ของสารตั้งต้น แต่เมื่อทำการเปลี่ยนชนิดของชั้นสเตอร์ตเป็น YSZ ซึ่งสามารถทนอุณหภูมิได้สูงและไม่ทำปฏิกิริยากับฟิล์ม โดยพบว่า เมื่อฉีดพ่นสารละลาย S50:50 ลงบน YSZ ชั้นสเตอร์ต แล้วนำไปเผาที่ 1350 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าเกิดเฟส  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  และเฟส YSZ ขึ้นมา ดังแสดงในรูปที่ 4.13 ซึ่งสอดคล้องกับผลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีต่อเฟสของผงที่เตรียมจากสารละลาย S50:50 ในหัวข้อ 4.3.6



รูปที่ 4.12 กราฟ XRD ของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ฉีดพ่นลงบนซิลิคอนชั้นสเตอร์ต



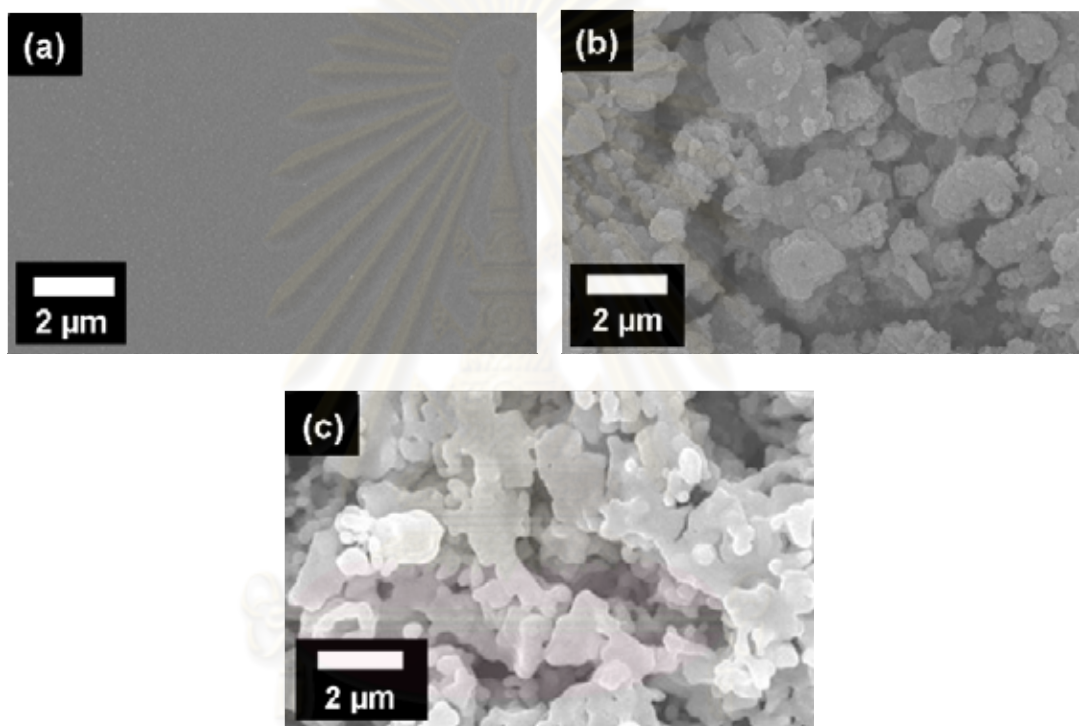
รูปที่ 4.13 กราฟ XRD ของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนตที่ฉีดยุกลงบน YSZ ชั้นสเตรต

#### 4.4. ผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแอนโนดชั้นสเตรต

##### 4.4.1. ผลของชนิดชั้นสเตรต

ชนิดของชั้นสเตรตเป็นตัวแปรที่มีผลโดยตรงต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม เนื่องจากการแผ่กระจายของหยดของสารละลายบนชั้นสเตรตจะสมบูรณ์หรือไม่ขึ้นอยู่กับ ความขรุขระ (roughness) และแรงตึงผิว (surface tension) ของชั้นสเตรต<sup>(46)</sup> ผลของชนิดชั้นสเตรตที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนตแสดงในรูปที่ 4.14 โดยใช้สารละลาย S50:50 ฉีดยุกลงบนซิลิคอนชั้นสเตรตและแอนโนดชั้นสเตรต โดยใช้สภาวะ 7 ในตารางที่ 3.8 โดยพบว่าฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นสูงและไม่มีรูพรุน ดังแสดงในภาพที่ 4.14 (a) ซึ่งจัดเป็นฟิล์มแบบที่ II ในรูปที่ 2.19<sup>(46)</sup> เนื่องจากซิลิคอนชั้นสเตรตมีพื้นผิวที่เรียบ นำไฟฟ้า มีความหนาที่สม่ำเสมอ ไม่มีรูพรุน และมีจุดหลอมเหลวสูง (1414 °C)<sup>(52)</sup> ดังแสดงรูปที่ 3.1 ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้ช่วยให้หยดของสารละลายเกิดการแผ่กระจายอย่างสมบูรณ์ แต่เมื่อใช้ฉีดยุกลงบนแอนโนดชั้นสเตรตพบว่าฟิล์มที่ได้มีรูพรุนสูง ไม่มีความสม่ำเสมอ ดังแสดงในภาพที่ 4.14 (b) ซึ่งจัดเป็นฟิล์มแบบที่ IV<sup>(46)</sup> ในรูปที่ 2.19<sup>(46)</sup> ทั้งนี้เนื่องจากแอนโนดชั้นสเตรตมีรูพรุนสูง โดยพบว่ามีความพรุนตัวเท่ากับ 42.24 % ดังแสดงในตารางที่ 4.4 ทำให้หยดของสารละลายเมื่อเดินทางไปตกยังชั้นสเตรตแล้ว เกิดการซึมเข้าไปในรูพรุนของแอนโนดชั้นสเตรต อีกทั้งความขรุขระของชั้นสเตรตยังทำให้หยด

ของสารละลายเกิดการแผ่กระจายที่ไม่สมบูรณ์ เหลือแต่อนุภาคที่ระเหยจนแห้งปกคลุมบนแอโนดชั้นสเตรต และจากการที่ชั้นสเตรตไม่นำไฟฟ้าส่งผลให้ประจุบวกที่อยู่ในหยดของสารละลายไม่เกิดการถ่ายเทประจุให้กับชั้นสเตรต ทำให้ประจุบวกที่อยู่ในหยดของสารละลายเกิดแรงผลักกับประจุบวกที่อยู่ในหยดของสารละลายอื่นๆ กันไป ส่งผลให้อนุภาคไม่เชื่อมต่อกัน จนเกิดเป็นฟิล์มที่มีรูพรุนและเมื่อนำฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ฉีดยุ่บนแอโนดชั้นสเตรตไปเผาที่  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าฟิล์มยังมีปริมาณรูพรุนสูง ดังแสดงในภาพที่ 4.14 (c) ซึ่งอาจจะเป็นผลจากการระเหยของ BaO ที่อุณหภูมิสูง<sup>(51)</sup>



รูปที่ 4.14 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ฉีดยุ่บนชั้นสเตรตต่างชนิดกัน (a) ซิลิคอนชั้นสเตรต (b) แอโนดชั้นสเตรต (c) แอโนดชั้นสเตรตหลังอบอ่อนที่  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$

ตารางที่ 4.4 ลักษณะทางกายภาพของแอโนดชั้นสเตรตหลังเผาที่  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$

ความหนาแน่น ( $\text{g/cm}^3$ )	ความพรุนตัว (%)	ค่าความต้านทาน ( $\Omega$ )
3.72	42.42	Overload

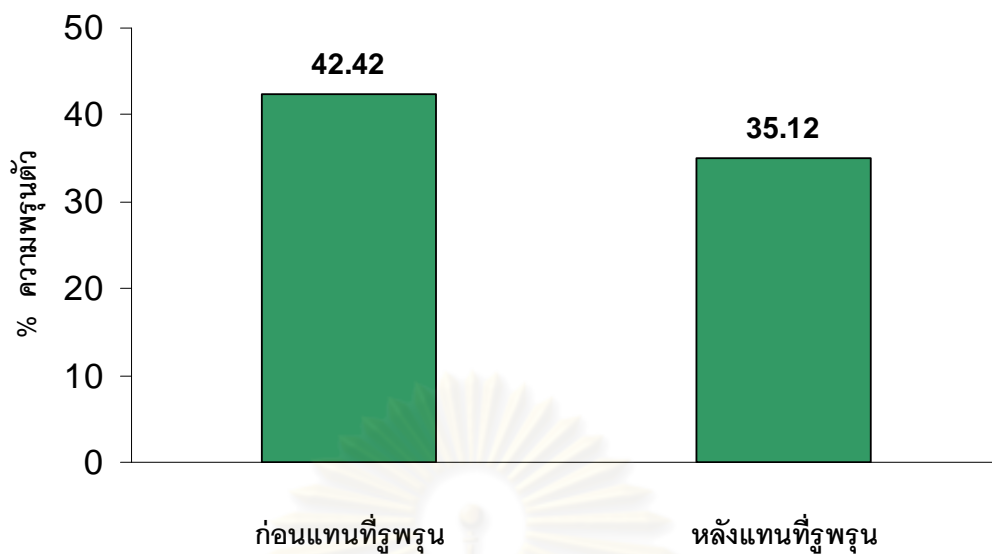
#### 4.4.2. ผลของการแทนที่รูพรุนในแอโนดชั้นสเตรตด้วยพอลิไวนิลไพโรลิโดน

ผลการทดลองเมื่อใช้แอโนดเป็นชั้นสเตรต พบว่าเกิดการซึมของหยดของสารละลายเข้าไปในรูพรุนของแอโนดชั้นสเตรต และความขรุขระของชั้นสเตรตยังทำให้หยดของสารละลายเกิดการแผ่กระจายที่ไม่สมบูรณ์ เกิดเป็นฟิล์มที่มีรูพรุน ตามที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อ 4.5.1 จึงได้มีการทดลองเพื่อที่จะหาวัสดุที่แทนที่รูพรุนในแอโนดชั้นสเตรตโดยไม่ทำปฏิกิริยากับแอโนดชั้นสเตรต และสามารถเผาให้สลายตัวออกไปจากแอโนดชั้นสเตรตได้

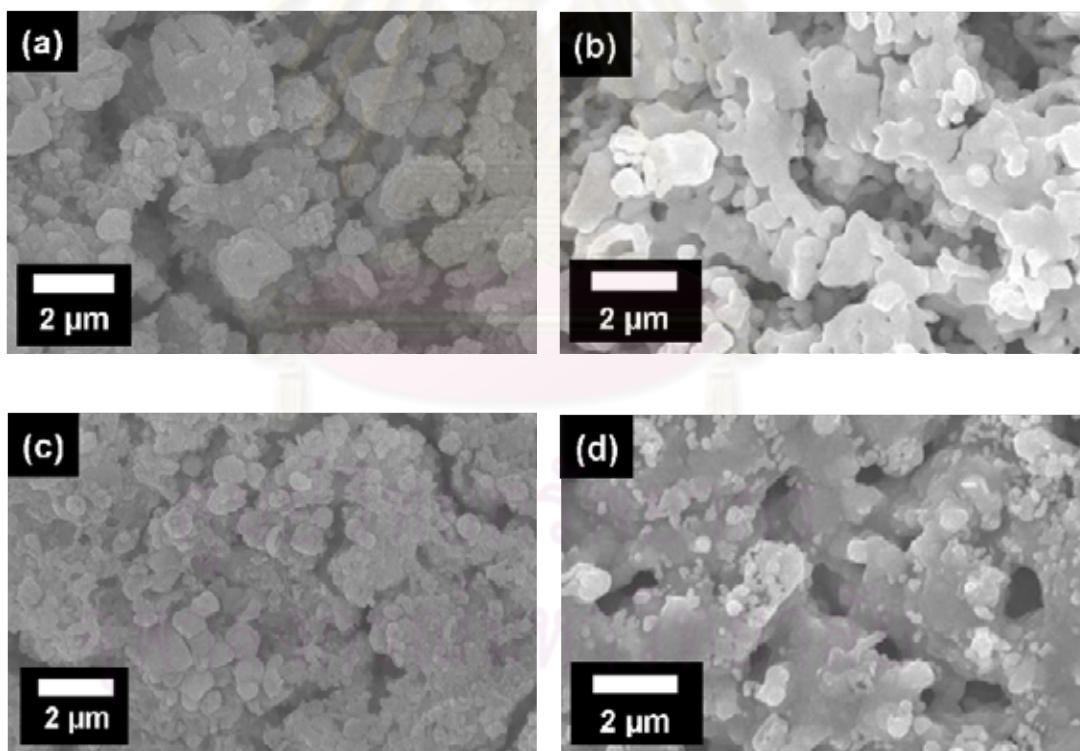
พอลิไวนิลไพโรลิโดน (Polyvinylpyrrolidone, average Mw ~1,300,000) เป็นวัสดุพอลิเมอร์ ชนิดหนึ่งที่สามารถเตรียมให้อยู่ในรูปของสารละลายโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลายได้ โดยมีจุดหลอมเหลวสูงกว่า 300 °C<sup>(53)</sup> ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิชั้นสเตรตขณะฉีดพ่นสารละลาย (250 °C) และสามารถเผาไล่ให้ออกไปจากแอโนดชั้นสเตรตได้ในขณะอบอ่อน

พอลิไวนิลไพโรลิโดนถูกเตรียมให้อยู่ในรูปสารละลายและทำให้แทรกเข้าไปอยู่แทนที่รูพรุนของแอโนดชั้นสเตรตได้โดยใช้ตู้สุญญากาศ หลังจากแทนที่รูพรุนในแอโนดชั้นสเตรตด้วยสารละลายพอลิไวนิลไพโรลิโดน พบว่าแอโนดชั้นสเตรตมีความพรุนตัวลดลงประมาณ 7 % ดังแสดงในรูปที่ 4.15 และเมื่อทำการฉีดพ่นสารละลาย S 50:50 ลงบนแอโนดชั้นสเตรต โดยใช้สภาวะ 7 ในตารางที่ 3.8 พบว่าฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่น และมีความต่อเนื่องเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.16 (c) เมื่อเทียบกับแอโนดชั้นสเตรตที่ไม่ได้แทนที่รูพรุนด้วยพอลิไวนิลไพโรลิโดน ดังแสดงในรูปที่ 4.16 (a) และมีความชัดเจนมากขึ้นหลังจากทำการเผาที่ 1350 °C ดังแสดงในรูปที่ 4.16 (d) เนื่องจากพอลิไวนิลไพโรลิโดนเข้าไปแทนที่รูพรุนในแอโนดชั้นสเตรต ทำให้หยดของสารละลายไม่สามารถซึมเข้าไปในรูพรุนของแอโนดชั้นสเตรตได้ หยดของสารละลายจึงเกิดการแผ่กระจายได้สมบูรณ์มากขึ้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.15 เปอร์เซ็นต์ความพรุนตัวของแอโนดชั้นสเตอร์ดก่อนและหลังแทนที่รูพรุนด้วยโพลีไวนิลไพโรลิโดน



รูปที่ 4.16 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคบอลต์เรียมเซอร์โคเนียมที่ขึ้นรูปลงบนแอโนดชั้นสเตอร์ดที่มีความพรุนตัวต่างกัน (a) ไม่แทนที่รูพรุน (b) ไม่แทนที่รูพรุนหลังเผาที่  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  (c) แทนที่รูพรุนด้วยโพลีไวนิลไพโรลิโดน (d) แทนที่รูพรุนด้วยโพลีไวนิลไพโรลิโดนหลังเผาที่  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### 4.4.3. ผลของการนำไฟฟ้าของชั้นสเตรต

จากการที่แอโนดชั้นสเตรตไม่นำไฟฟ้า โดยพบว่าความต้านทานของแอโนดชั้นสเตรตสูงมาก (ตารางที่ 4.4) ซึ่งเกิดจากแอโนดชั้นสเตรตยังอยู่ในเฟสของ NiO (JCPDS 00-073-1519) ซึ่งไม่นำไฟฟ้า (รูปที่ 4.17) ส่งผลให้ประจุบวกที่อยู่ในหยดของสารละลายไม่เกิดการถ่ายเทประจุให้กับชั้นสเตรต ทำให้เกิดแรงผลักดันระหว่างประจุบวกที่อยู่ในหยดของสารละลาย ส่งผลให้อุณหภูมิเกิดการกระจายตัวออกจากกันจนเกิดเป็นฟิล์มที่มีรูพรุน จึงได้มีการทดลองเพื่อที่จะทำให้แอโนดชั้นสเตรตเกิดการนำไฟฟ้า 3 วิธีด้วยกัน ดังนี้

1. เมาว์ร์ดักชั้นแอโนดในบรรยากาศไฮโดรเจนที่ 800 °C
2. การเพิ่มการนำไฟฟ้าโดยการหุ้มขอบแอโนดชั้นสเตรตด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์
3. การเพิ่มการนำไฟฟ้าโดยการเคลือบผิวแอโนดชั้นสเตรตด้วยทองและหุ้มขอบด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์

##### 4.4.3.1. เมาว์ร์ดักชั้นแอโนดชั้นสเตรตในบรรยากาศไฮโดรเจนที่ 800 °C

เมื่อทำการเมาว์ร์ดักชั้นแอโนดชั้นสเตรตในบรรยากาศไฮโดรเจนที่ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าแอโนดชั้นสเตรตเกิดการเปลี่ยนสีจากสีเขียว (สีของ NiO)<sup>(48)</sup> กลายเป็นสีเทาซึ่งเป็นสีของ Ni<sup>(48)</sup> ดังแสดงในรูปที่ 3.6 (c) และจากกราฟ XRD ในรูปที่ 4.18 พบว่าแอโนดชั้นสเตรตเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก NiO กลายเป็น Ni (JCPDS 01-087-0712) ทั้งหมด เมื่อตรวจสอบพบว่าแอโนดชั้นสเตรตมีการนำไฟฟ้า นอกจากนั้นยังพบว่าหลังทำการเมาว์ร์ดักชั้น แอโนดมีความหนาแน่นลดลงและมีความพรุนตัวเพิ่มขึ้นประมาณ 14 % ดังแสดงในตารางที่ 4.5 เมื่อทำการฉีดพ่นสารละลาย S 50:50 ลงบนแอโนดชั้นสเตรต โดยใช้สภาวะ 7 พบว่าฟิล์มมีความต่อเนื่องเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 4.19 (b) เมื่อเทียบกับแอโนดชั้นสเตรตที่ยังไม่ได้ทำการเมาว์ร์ดักชั้น ดังแสดงในรูปที่ 4.19 (a) อย่างไรก็ตามฟิล์มที่ได้ยังคงมีพื้นผิวที่มีความขรุขระอยู่ เนื่องจากแอโนดชั้นสเตรตเกิดการออกซิไดซ์จากอุณหภูมิของชั้นสเตรตขณะฉีดพ่นสารละลาย (250 °C) ส่งผลให้การนำไฟฟ้าของแอโนดชั้นสเตรตลดลง นอกจากนั้นความพรุนตัวของแอโนดชั้นสเตรตที่เพิ่มขึ้นถึง 14 % ทำให้หยดของสารละลายบางส่วนซึมเข้าไปในรูพรุนของแอโนดชั้นสเตรต และเกิดการแผ่กระจายที่ไม่สมบูรณ์ ถึงแม้จะแทนที่รูพรุนแอโนดชั้นสเตรตด้วยพอลิไวนิลไพโรลิโดนแล้วก็ตาม

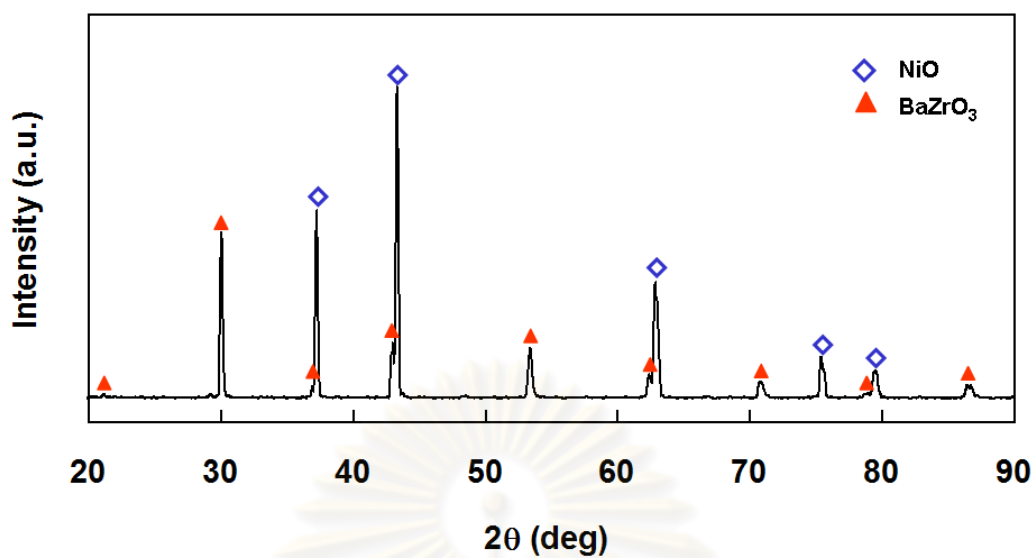
#### 4.4.3.2. หุ้มขอบแอโนดชั้นสเตรตด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์

เมื่อทำการหุ้มแอโนดชั้นสเตรตด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์ และฉีดยุติสารละลาย S 50:50 ลงบนแอโนดชั้นสเตรต โดยใช้สภาวะ 7 พบว่าฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นและพบว่าความขรุขระลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4.19 (c) เมื่อเทียบกับแอโนดชั้นสเตรตที่ยังไม่ได้ทำการหุ้มด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.19 (a) เนื่องจากการหุ้มขอบของแอโนดชั้นสเตรตด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์ ทำให้ประจุบวกที่อยู่ในหยดของสารละลายเกิดการถ่ายเทประจุให้กับอะลูมิเนียมฟรอยด์ซึ่งนำไฟฟ้าได้ดี ทำให้ไม่เกิดแรงผลักระหว่างประจุบวกที่อยู่ในหยดของสารละลายอื่นๆ และหยดของสารละลายเกิดการแผ่กระจายสมบูรณ์ อย่างไรก็ตามเมื่อนำชิ้นงานไปเผาที่  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  พบว่าฟิล์มยังมีรูพรุน ดังแสดงในรูปที่ 4.19 (e)

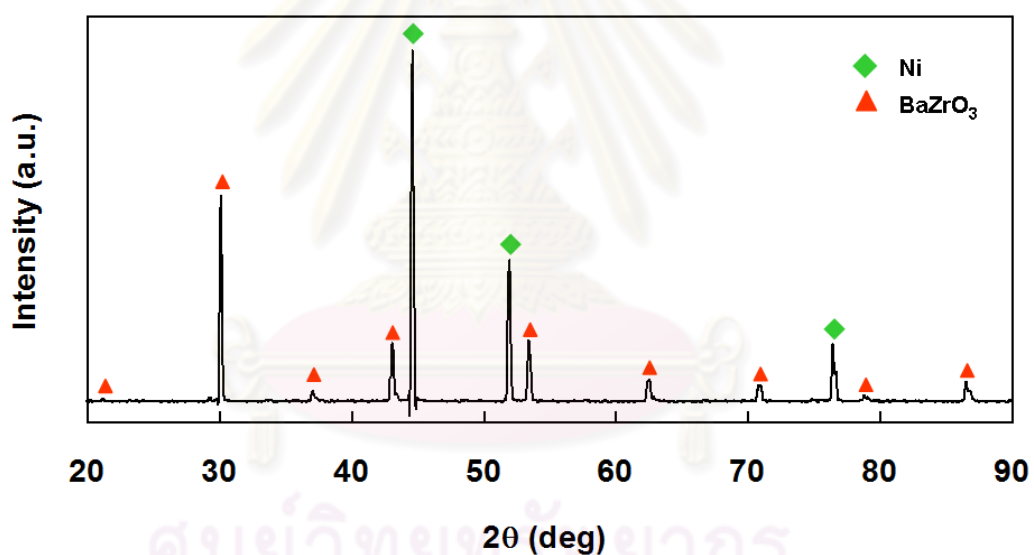
#### 4.4.3.3. เคลือบผิวแอโนดชั้นสเตรตด้วยทองและหุ้มด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์

เมื่อทำการเคลือบผิวของแอโนดชั้นสเตรตด้วยทองและหุ้มด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์ แล้วนำไปฉีดยุติสารละลาย S50:50 ลงบนแอโนดชั้นสเตรต โดยใช้สภาวะ 7 พบว่าฟิล์มมีความหนาแน่น ไม่มีรูพรุน แต่พบว่ามีรอยแตกเกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.19 (d) การที่ฟิล์มมีความหนาแน่น และไม่มีรูพรุน เนื่องจากการป้ายผิวของแอโนดชั้นสเตรตด้วยทองและหุ้มด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์ ทำให้ประจุบวกที่อยู่ในหยดของสารละลายเกิดการถ่ายเทประจุให้กับทองและอะลูมิเนียมฟรอยด์ซึ่งนำไฟฟ้าได้ดี ทำให้เกิดไม่เกิดแรงผลักระหว่างประจุบวกในหยดสารละลาย นอกจากนั้นการเคลือบผิวของแอโนดชั้นสเตรตด้วยทองยังทำให้พื้นผิวแอโนดชั้นสเตรตมีความเรียบและความหนาแน่นคล้ายกับซิลิคอนชั้นสเตรต ส่งผลให้หยดของสารละลายเกิดการแผ่กระจายที่สมบูรณ์ อย่างไรก็ตามการที่ฟิล์มเกิดรอยแตกเนื่องจากสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนระหว่างทองกับฟิล์มบางชนิดเตรียมโดยแบเรียมเซอร์โคเนตต่างกัน ส่งผลให้ฟิล์มเกิดรอยแตกในระหว่างการฉีดยุติ





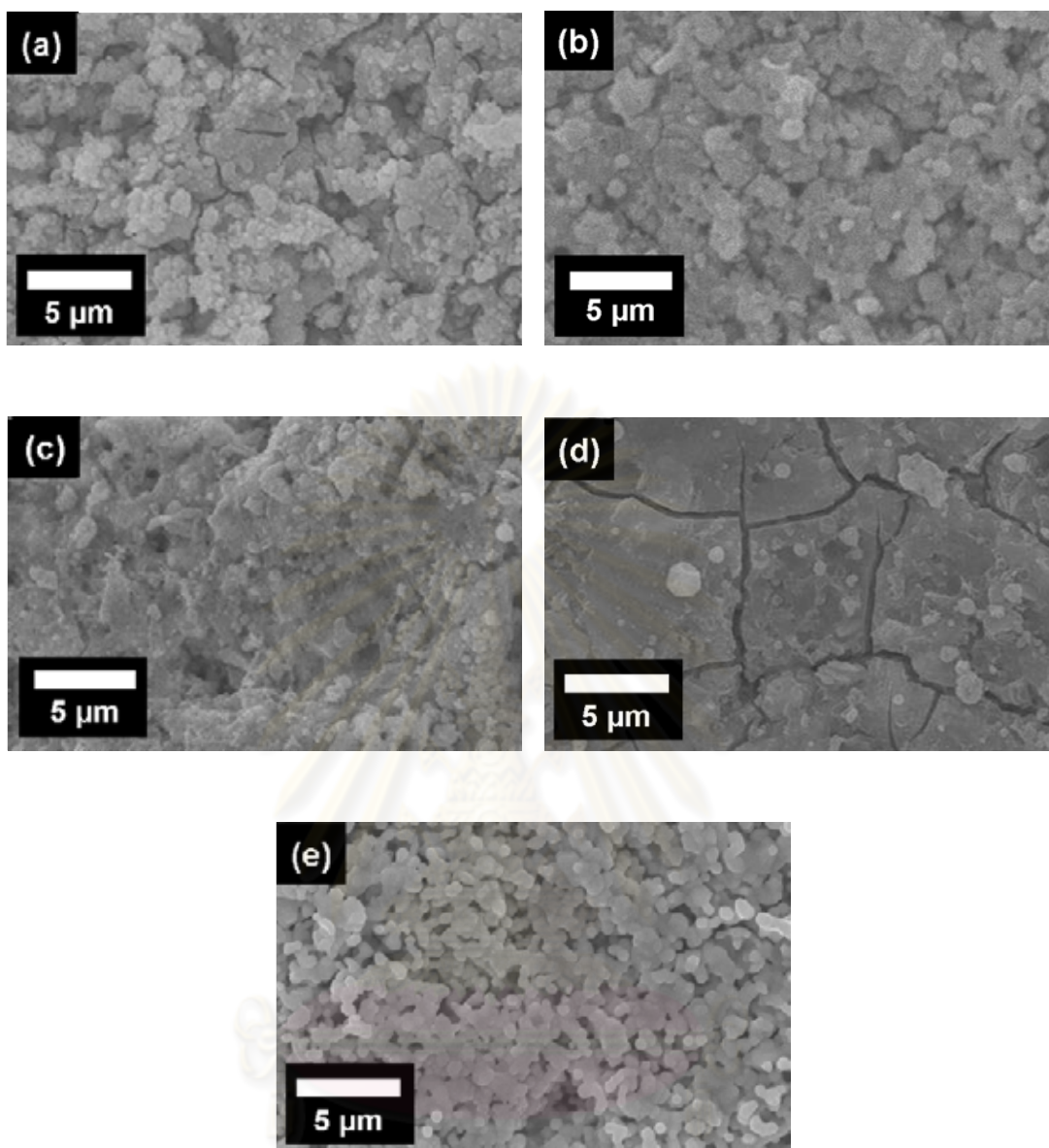
รูปที่ 4.17 กราฟ XRD ของแอนโดกซ์บิสเตรตหลังจากเผาผนึกที่ 1450 °C



รูปที่ 4.18 กราฟ XRD ของแอนโดกซ์บิสเตรตหลังจากเผาในบรรยากาศไฮโดรเจนที่ 800 °C

ตารางที่ 4.5 ลักษณะทางกายภาพของแอนโดกซ์บิสเตรตหลังเผาที่อุณหภูมิในบรรยากาศไฮโดรเจนที่ 800 °C

ความหนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )	ความพรุนตัว (%)	ความต้านทาน (Ω)
3.31	56.12	0-0.5

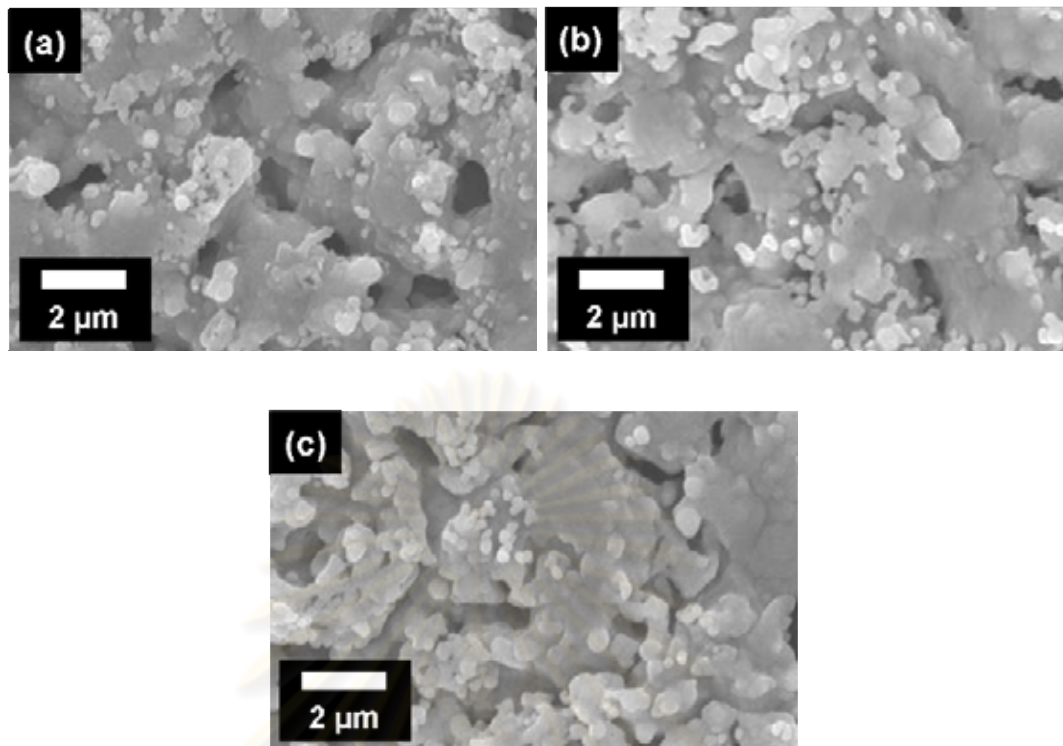


รูปที่ 4.19 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ฉีดพ่นลงบนแอโนดชั้นสเตรตที่มีการนำไฟฟ้าต่างกัน (a) แอโนดชั้นสเตรต (b) แอโนดชั้นสเตรตที่ผ่านการเผาไว้ด้กชั้น (c) แอโนดชั้นสเตรตหุ้มขอบด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์ (d) แอโนดชั้นสเตรตเคลือบผิวด้วยทองและหุ้มขอบด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์ (e) แอโนดชั้นสเตรตหุ้มขอบด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์หลังเผาที่ 1350 °C

#### 4.4.4. ผลของความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรอง

จากการศึกษาผลของความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนต ที่ฉีดพ่นลงบนซิลิคอนซับสเตรต ในหัวข้อ 4.3.2 พบว่าเมื่อแรงทางไฟฟ้าทำให้หยดของสารละลายแตกตัวออกเป็นหยดของสารละลายขนาดเล็ก และตกลงบนซับสเตรตด้วยระยะเวลาที่เหมาะสมทำให้อัตราการระเหยของตัวทำละลายมีความเหมาะสมด้วย โดยพบว่าฟิล์มมีความหนาแน่นสูงและไม่มีรูพรุน เมื่อป้อนความต่างศักย์ให้อยู่ในช่วง 10 ถึง 12 kV

เมื่อศึกษาผลของความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนต ที่ฉีดพ่นลงบนแอนโนดซับสเตรต โดยใช้สารละลาย S50:50 ฉีดพ่นลงบนแอนโนดซับสเตรต โดยใช้สภาวะ 3 ในตารางที่ 3.7 แล้วนำไปอบอ่อนที่ 1350 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าเมื่อป้อนความต่างศักย์ให้อยู่ในช่วง 10 ถึง 12 kV ลักษณะฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น แต่พบว่าเริ่มเกิดการซ้อนทับกันของฟิล์มจนเกิดรูพรุน ดังแสดงในรูปที่ 4.20 (a) และ 4.20 (b) และการซ้อนทับกันของฟิล์มชัดเจนมากขึ้นเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองไปจนถึง 15 kV ดังแสดงในรูปที่ 4.20 (c) ซึ่งเกิดจากเมื่อความต่างศักย์สูงขึ้น แรงทางไฟฟ้าก็สูงขึ้นด้วย เมื่อรวมเข้ากับกับแรงโน้มถ่วงทำให้หยดของสารละลายเคลื่อนที่ไปยังซับสเตรตอย่างรวดเร็ว ซึ่งจะส่งผลให้อัตราการระเหยของตัวทำละลายลดลง เมื่อหยดของสารละลายตกลงบนซับสเตรต เกิดการแผ่กระจายตัวที่ไม่สมบูรณ์

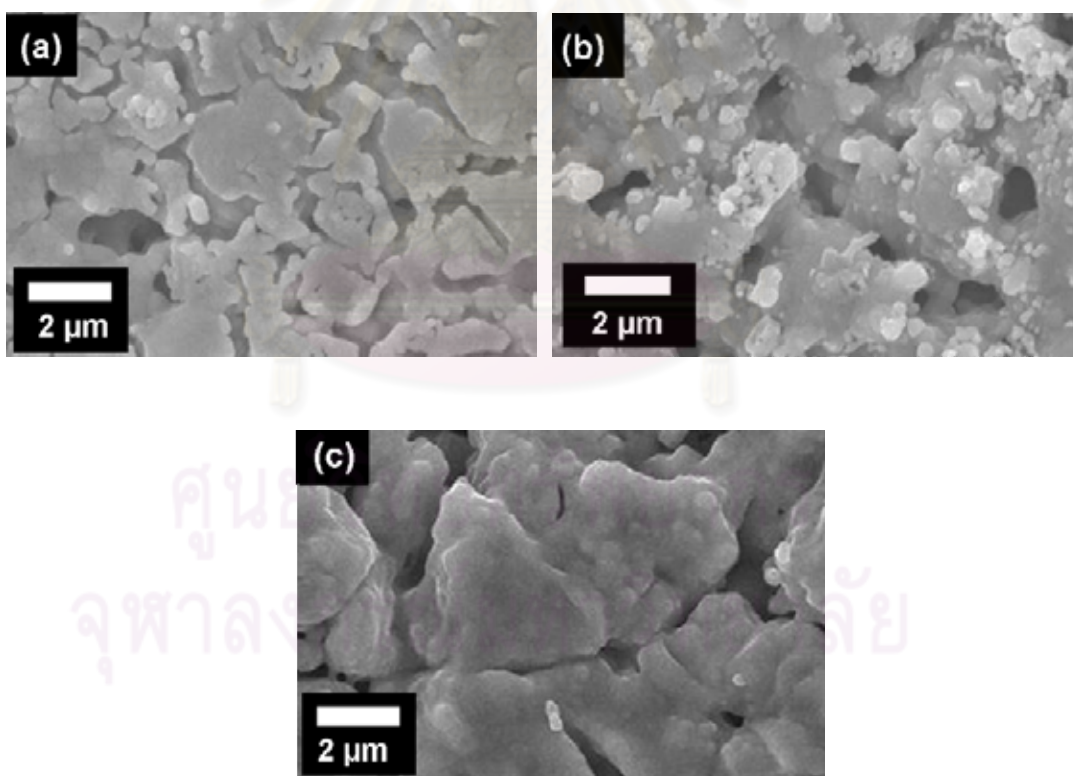


รูปที่ 4.20 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิทเตรียมโดยแบเรียบีเอ็มเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยป้อนความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองต่างกัน (a) 10 kV (b) 12 kV (c) 15 kV

#### 4.4.5. ผลของอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้น

จากการศึกษาผลของอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิทเตรียมโดยแบเรียบีเอ็มเซอร์โคเนตที่ฉีดพ่นลงบนแอนโนดซับสเตรตในหัวข้อ 4.3.3 พบว่าอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นเป็นตัวกำหนดขนาดของหยดสารละลาย ซึ่งการขึ้นรูปให้ได้ฟิล์มที่มีความหนาแน่นสูงนั้น ปริมาณของตัวทำละลายที่อยู่ในหยดของสารละลายจะต้องอยู่ในปริมาณที่พอดี ซึ่งจะทำให้อัตราการระเหยของตัวทำละลายมีค่าใกล้เคียงกับอัตราการเคลื่อนที่ของหยดสารละลายไปยังซับสเตรต โดยพบว่าอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นที่เหมาะสมแก่การขึ้นรูปฟิล์มบางอิทโพลีโพรไพลีนโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนซิลิคอนซับสเตรต อยู่ในช่วง 1.4 ถึง 4.2 มล./ชม.

เมื่อศึกษาผลของอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต โดยใช้สารละลาย S50:50 ฉีดพ่นลงบนแอโนดซับสเตรตโดยใช้สภาวะ 4 ในตารางที่ 3.7 แล้วนำไปอบที่  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าเมื่ออัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นเท่ากับ 1.4 มล./ชม. ฟิล์มปกคลุมผิวของแอโนดซับสเตรตได้ไม่ทั่วเนื่องจากอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นยังน้อยเกินไป ไม่เพียงพอที่จะปกคลุมผิวของแอโนด (รูปที่ 4.21 (a)) และเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นเป็น 2.8 มล./ชม. พบว่าฟิล์มปกคลุมผิวของแอโนดซับสเตรตได้ทั่ว และมีความต่อเนื่องเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.21 (b) และเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นไปจนถึง 4.2 มล./ชม. พบว่าฟิล์มปกคลุมผิวของแอโนดซับสเตรตได้ทั่ว แต่ยังคงมีรูพรุนและฟิล์มบางส่วนเกิดการซ้อนทับกันเป็นชั้น จนเกิดเป็นรูพรุนบนผิว เนื่องจากเมื่อฟิล์มปกคลุมผิวของแอโนดซับสเตรตได้ทั่วแล้ว แรงตึงผิวของแอโนดซับสเตรต (NiO/BYZ) ไม่เท่ากับแรงตึงผิวของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนต หยอดของสารละลายที่ตกลงบน ฟิล์มจะเกิดการแผ่กระจายได้ค่อนข้างช้า ทำให้เกิดฟิล์มในลักษณะที่มีการซ้อนทับกันเป็นชั้น<sup>(19)</sup> ดังแสดงในรูปที่ 4.21 (c)



รูปที่ 4.21 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยมีอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นต่างกัน (a) 1.4 มล./ชม. (b) 2.8 มล./ชม. (c) 4.2 มล./ชม.

#### 4.4.6. ผลของการเผาผนึกร่วม

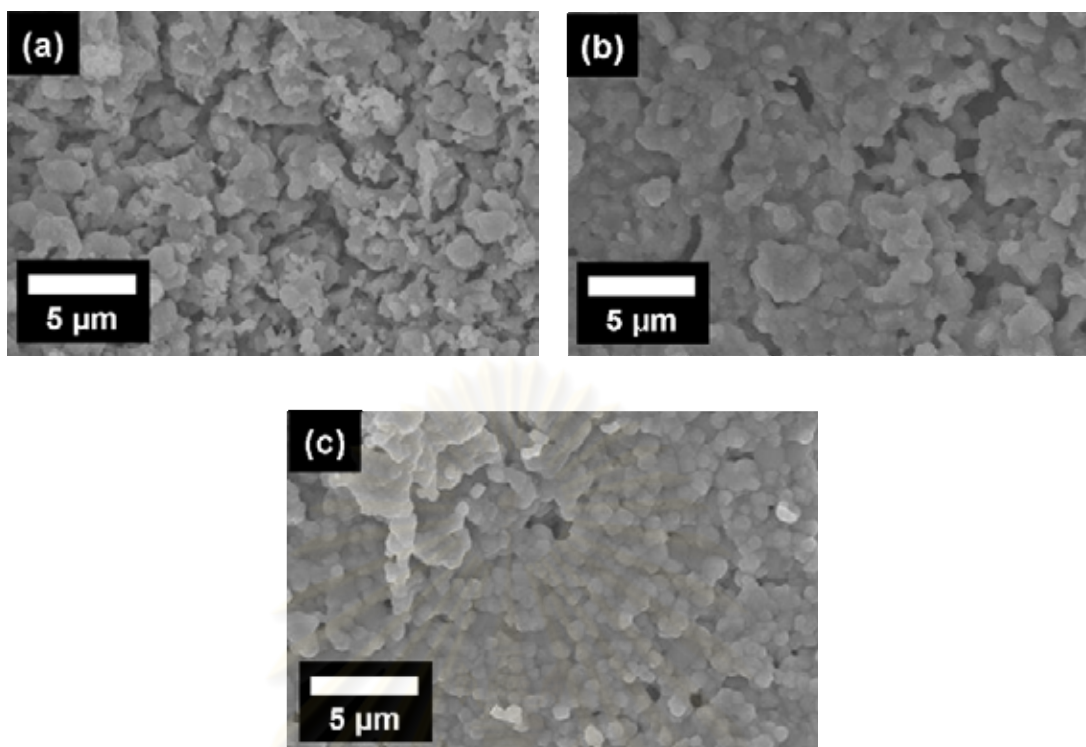
การเผาผนึกร่วมระหว่างแอโนดกับอิเล็กโทรไลต์เป็นกระบวนการที่สามารถทำให้อิเล็กโทรไลต์มีความหนาแน่นสูงได้ ซึ่งเกิดจากการหดตัวร่วมกันของแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ระหว่างการเผาผนึกร่วม ส่งผลให้อิเล็กโทรไลต์เกิดการเชื่อมต่อกันของเกรนจนรูพรุนหายไป ทำให้ได้ฟิล์มอิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนาแน่นสูงขึ้น ซึ่งได้มีหลายงานวิจัยนำการเผาผนึกร่วมระหว่างแอโนดกับอิเล็กโทรไลต์ไปประยุกต์ใช้ในการขึ้นรูปเซลล์เดียว<sup>(20-21)</sup>

เมื่อทำการฉีดพ่นสารละลาย S50:50 ลงบนแอโนดชั้นสเตรตที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้สภาวะ 8 ในตารางที่ 3.8 จากนั้นนำไปเผาผนึกร่วมในช่วงอุณหภูมิ 1350 -1550 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าเมื่ออุณหภูมิเผาผนึกร่วมสูงขึ้น ฟิล์มจะมีความหนาแน่นมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.22 (a)-(c) ซึ่งเกิดจากแอโนดชั้นสเตรตมีเปอร์เซ็นต์การหดตัวเพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4.7 โดยพบว่าอุณหภูมิเผาผนึกร่วมที่เหมาะสมที่สุดคือ 1550 °C ซึ่งแอโนดมีการหดตัวสูงถึง 19.23 % ทำให้พื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มมีความหนาแน่นสูง อย่างไรก็ตามยังคงพบว่าเกิดรูพรุนขนาดเล็ก (pinhole) บางส่วน ดังแสดงในรูปที่ 4.22 (c)

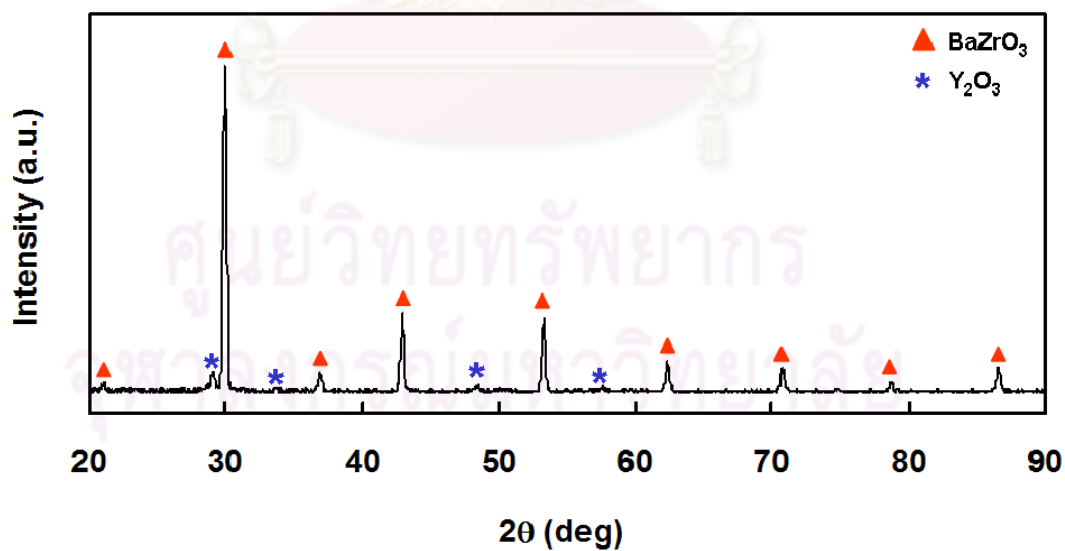
นอกจากนั้นยังพบว่าหลังเผาผนึกร่วมที่อุณหภูมิ 1550 °C ฟิล์มยังคงเกิดเฟส BaZrO<sub>3</sub> และเฟส Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ดังแสดงในรูปที่ 4.23 โดยเฟส Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เกิดขึ้น เกิดจากการเกิดแคลซิเนชันที่ไม่สมบูรณ์

ตารางที่ 4.6 ลักษณะทางกายภาพของแอโนดชั้นสเตรตที่ขึ้นรูปโดยมีอุณหภูมิเผาผนึกต่างกัน

อุณหภูมิการเผาผนึก (°C)	ความหนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )	ความพรุนตัว (%)	การหดตัว (%)
1350	3.54	48.60	9.21
1450	3.72	42.42	11.83
1550	5.48	14.27	19.23



รูปที่ 4.22 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยมีอุณหภูมิเผาผนึกต่างกัน (a) 1350 °C (b) 1450 °C (c) 1550 °C



รูปที่ 4.23 กราฟ XRD ของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1550 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

#### 4.4.7. ผลของการลดความพรุนตัวของชั้นสเตรตโดยการเพิ่มขึ้น แอโนดรูพรุนต่ำ

จากการเผาผนึกร่วมระหว่างแอโนดกับอิเล็กโทรไลต์ซึ่งพบว่าสามารถทำให้อิเล็กโทรไลต์มีความหนาแน่นสูงได้ อย่างไรก็ตามยังคงพบว่าเกิดรูพรุนขนาดเล็กบางส่วน ซึ่งเกิดจากการซึมของหยดสารละลายเข้าไปในแอโนดชั้นสเตรตที่มีรูพรุน จากปัญหาดังกล่าวจึงได้ทำการแก้ปัญหาโดยการเพิ่มขึ้นของชั้นสเตรตซึ่งมีความพรุนตัวต่ำ ซึ่งสามารถทำได้ 2 วิธี คือ

1. **เพิ่มขึ้นแอโนดรูพรุนต่ำ (anode functional layer)** ชั้นแอโนดรูพรุนต่ำ จะประกอบด้วยผง BYZ ในปริมาณที่สูง (Ni:BYZ:ZnO = 5:94:1 % โดยน้ำหนัก (NBZ)) นอกจากนี้ยังมีการเติม ZnO ปริมาณ 1 % โดยน้ำหนัก เพื่อช่วยเพิ่มความหนาแน่น<sup>(11)</sup> โดยอัตราส่วนโดยน้ำหนักของแอโนดชั้นแรกต่อแอโนดชั้นรูพรุนต่ำเท่ากับ 55:45 ตามลำดับ (รูป 4.24 (a)) จากนั้นนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และทำการฉีดพ่นสารละลาย S50:50 ลงบนแอโนดชั้นสเตรต โดยใช้สภาวะ 8 จากนั้นนำไปเผาผนึกร่วมในช่วงอุณหภูมิ 1550 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

เมื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาคแบบภาคตัดขวาง พบว่าฟิล์มมีความหนาแน่นสูง และไม่มีรูพรุน (รูป 4.25 (a)) ซึ่งเกิดจากแอโนดชั้นรูพรุนต่ำค่อนข้างมีความหนาแน่นสูง ถึงแม้จะมีรูพรุน แต่เป็นรูพรุนปิด (close pore) (รูป 4.26 (a)) ทำให้หยดของสารละลายไม่สามารถซึมเข้าไปในรูพรุนของแอโนดได้ หยดของสารละลายจึงเกิดการแผ่กระจายได้สมบูรณ์มากขึ้น ประกอบกับการหดตัวร่วมกันของแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ระหว่างการเผาผนึกร่วม ส่งผลให้อิเล็กโทรไลต์เกิดการเชื่อมต่อกันของเกรน ทำให้ได้ฟิล์มอิเล็กโทรไลต์มีความหนาแน่นสูงและไม่มีรูพรุน

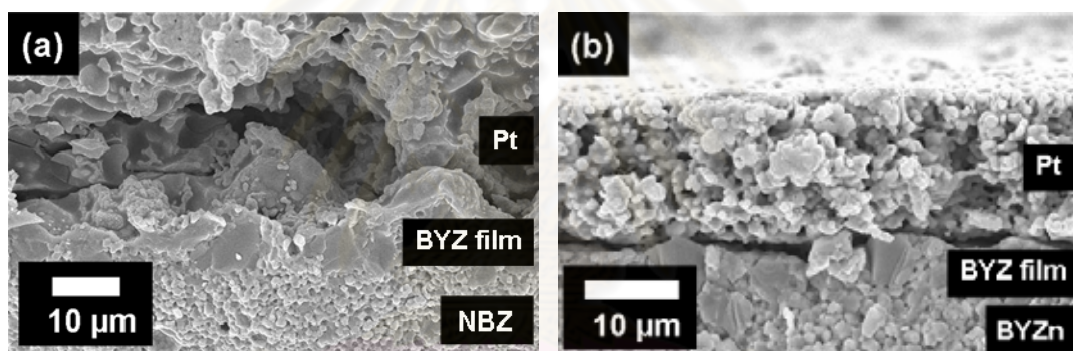
2. **เพิ่มขึ้นแอโนดรูพรุนต่ำและชั้นอิเล็กโทรไลต์** ชั้นอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วยผง BYZn (BYZ:ZnO = 99:1 % โดยน้ำหนัก) โดยมีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของแอโนดชั้นแรก ชั้นแอโนดรูพรุนต่ำ และชั้นอิเล็กโทรไลต์ เท่ากับ 35:45:20 ตามลำดับ (รูป 4.24 (b)) จากนั้นนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และทำการฉีดพ่นสารละลาย S50:50 ลงบนแอโนดชั้นสเตรต โดยใช้สภาวะ 8 จากนั้นนำไปเผาผนึกร่วมในช่วงอุณหภูมิ 1550 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

เมื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาคแบบภาคตัดขวาง พบว่าให้ผลเช่นเดียวกับการฉีดพ่นลงบนชั้นแอโนดรูพรุนต่ำ เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์มีความหนาแน่นสูง และไม่มีรูพรุน (รูป 4.25 (b)) ซึ่งเกิดจากอิเล็กโทรไลต์มีความหนาแน่นสูง และไม่มีรูพรุน (รูป 4.26 (b))

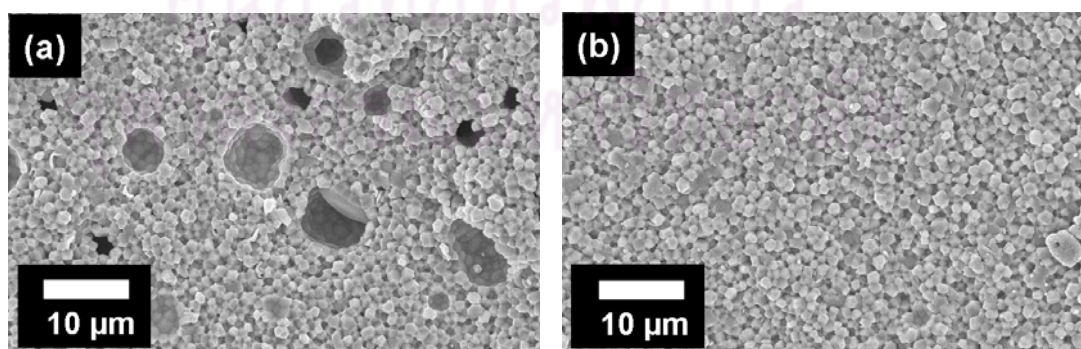


<b>(a)</b>	Ni:BYZ:ZnO (NBZ) = 5:94:1 wt %	45 wt %
	Ni:BYZ:corn flour (NBC) = 70:20:10 wt %	55 wt %
<b>(b)</b>	BYZ:ZnO (BYZn) = 99:1 wt %	20 wt %
	Ni:BYZ:ZnO (NBZ) = 5:94:1 wt %	45 wt %
	Ni:BYZ:corn flour (NBC) = 70:20:10 wt %	35 wt %

รูปที่ 4.24 ภาพจำลองการเพิ่มขึ้นของแอโนดชั้นสเตอร์ต (a) เพิ่มขึ้นแอโนดรูปวงรี (b) เพิ่มขึ้นแอโนดรูปวงรีและชั้นอิเล็กโทรไลต์



รูปที่ 4.25 โครงสร้างจุลภาคแบบภาคตัดขวางของฟิล์มบางอิตเทรียมโคบอลต์ที่ขึ้นรูปลงบนชั้นสเตอร์ตที่มีความพรุนตัวต่างกัน (a) ชั้นลงรูปบนชั้นแอโนดรูปวงรี (NBZ) (b) ชั้นรูปลงบนชั้นอิเล็กโทรไลต์ (BYZn)



รูปที่ 4.26 โครงสร้างจุลภาคแบบภาคตัดขวางของชั้นสเตอร์ต (a) ชั้นแอโนดรูปวงรี (NBZ) (b) ชั้นอิเล็กโทรไลต์ (BYZn)

#### 4.5. ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้า

เมื่อทำการขึ้นรูปขั้วแคโทดโดยการป้ายแพลตินัมเพสต์ลงบนฟิล์มอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งฟิล์มอิเล็กโทรไลต์ขึ้นรูปจากการฉีดพ่นสารละลายลงบนขั้วสเตรต 3 ชนิดด้วยกัน ได้แก่

1. แอโนดขั้วสเตรต (NBC) (รูปที่ 4.27 (a))
2. ชั้นแอโนดรูพรุนต่ำ (NBZ) (รูปที่ 4.27 (b))
3. ชั้นอิเล็กโทรไลต์ (BYZn) (รูปที่ 4.27 (c))

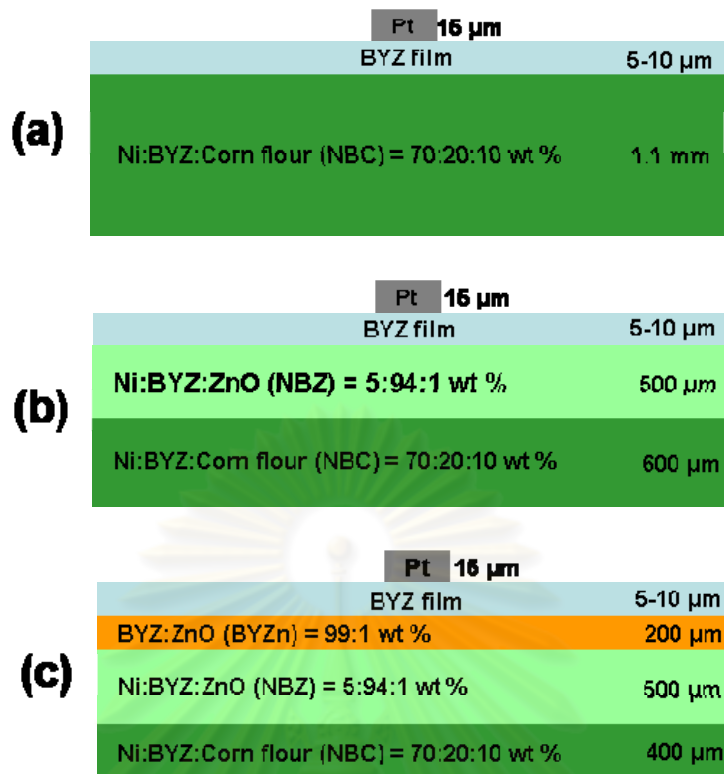
เมื่อนำเซลล์ไปทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิ 400-900 °C โดยมีอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 100 มล./นาที่ และอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 500 มล./นาที่ พบว่าเซลล์ที่ขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์จากการฉีดพ่นลงบนขั้วสเตรตต่างชนิดกัน จะมีประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าที่แตกต่างกันด้วย ดังนี้

1. **เซลล์ที่ขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์จากการฉีดพ่นลงบนแอโนดขั้วสเตรต** พบว่าความต่างศักย์ของเซลล์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ 600 °C ซึ่งเกิดจากเกิดปฏิกิริยารีดักชันบนแอโนด ทำให้ NiO เปลี่ยนเป็น Ni โดยความต่างศักย์ของเซลล์เพิ่มขึ้นจนถึง 0.65 V และลดลงอย่างรวดเร็วจนเหลือ 0.1 V ซึ่งปัญหาที่เกิดขึ้นพบว่าเกิดจากการลัดวงจรระหว่างขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ซึ่งเกิดจากแพลตินัมเพสต์ไหลซึมผ่านรูพรุนขนาดเล็กของอิเล็กโทรไลต์จนเข้าไปทำปฏิกิริยากับแอโนดขั้วสเตรต

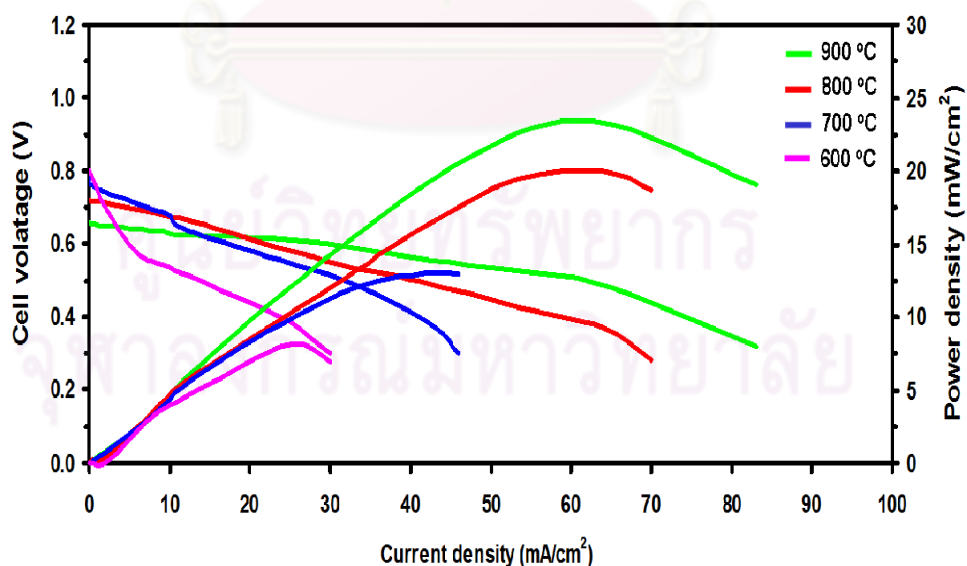
2. **เซลล์ที่ขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์จากการฉีดพ่นลงบนชั้นแอโนดรูพรุนต่ำ** เมื่อนำเซลล์ไปทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าในช่วง 400-900 °C พบว่าความต่างศักย์วงจรเปิดของเซลล์ค่อนข้างคงที่ในช่วง 0.7-0.8 V การที่ความต่างศักย์วงจรเปิดของเซลล์ค่อนข้างคงที่ และใกล้เคียงกับความต่างศักย์ผันกลับ แสดงให้เห็นว่า เซลล์เชื้อเพลิงเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ค่อนข้างสมบูรณ์ พร้อมที่จะผลิตกระแสไฟฟ้า และไม่เกิดการลัดวงจรภายในเซลล์ ตามที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อ 2.4 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแอโนดชั้นรูพรุนต่ำ สามารถป้องกันการลัดวงจรภายในเซลล์ได้ เนื่องจากมีความหนาแน่นเพียงพอ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาความต่างศักย์วงจรเปิดของเซลล์พบว่ายังคงน้อยกว่าความต่างศักย์ผันกลับ (1.23 V) แสดงให้เห็นว่ายังคงเกิดปัญหาการรวบไหลของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน หรือการที่แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนไม่สามารถเข้าถึงตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ได้เพียงพอ นอกจากนี้ยังพบว่าประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์ค่อนข้างต่ำ โดยกำลังไฟฟ้า

สูงสุดของเซลล์อยู่ที่ช่วง  $8-24 \text{ mW/cm}^2$  ในช่วงอุณหภูมิ  $600-900 \text{ }^\circ\text{C}$  ดังแสดงในกราฟ current-voltage (รูปที่ 4.28) เมื่อพิจารณาลักษณะกราฟ พบว่าเกิดจากความต้านทานภายในที่สูงขึ้นของอิเล็กโทรไลต์และอิเล็กโทรด (ohmic losses) ดังอธิบายในหัวข้อ 2.21 ซึ่งคาดว่าความต้านทานที่เกิดขึ้น มาจากการเพิ่มขึ้นแอโนดรูพุนต่ำ โดยพบว่าชั้นแอโนดรูพุนต่ำมีความหนาถึง  $500 \mu\text{m}$  นอกจากนี้ยังพบว่าการที่แอโนดซับสเตรตมีความพรุนตัวค่อนข้างต่ำ (14.27 %) ทำให้มีปริมาณแก๊สไฮโดรเจนไหลเข้าไปทำปฏิกิริยาได้น้อยลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์ค่อนข้างต่ำ นอกจากนี้ยังพบว่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์ลดลงต่ำอยู่ที่  $0.05-0.2 \text{ mW/cm}^2$  ในช่วงอุณหภูมิ  $400-500 \text{ }^\circ\text{C}$  (รูปที่ 4.29) ซึ่งเกิดจากแพลตินัมเกิดการแยกชั้นออกจากอิเล็กโทรไลต์ในระหว่างการลดอุณหภูมิ (รูปที่ 4.25 (a)) การแยกตัวของแคโทดทำให้เกิดความล่าช้าในการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตั้งต้นบนแคโทด ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะกราฟ current-voltage ที่ลดลงในลักษณะที่เรียกว่า concentration loss หรือ mass transport loss ดังอธิบายในหัวข้อ 2.21

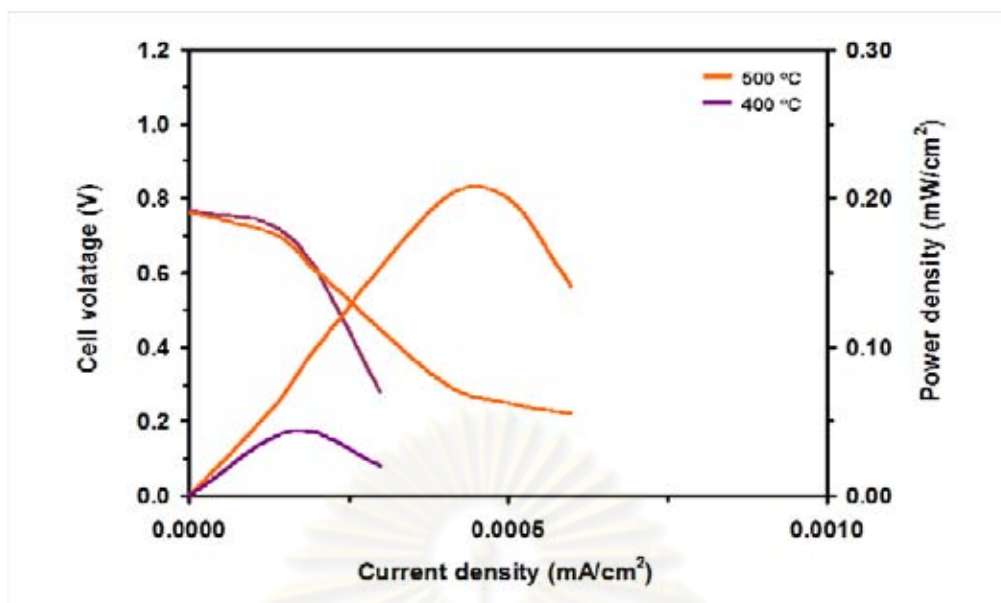
**3. เซลล์ที่ขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์จากการฉีดพ่นลงบนชั้นอิเล็กโทรไลต์** เมื่อนำเซลล์ไปทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าในช่วง  $400-900 \text{ }^\circ\text{C}$  พบว่าความต่างศักย์วงจรเปิดของเซลล์อยู่ช่วง  $0.9-1.0 \text{ V}$  ซึ่งสูงกว่าเซลล์ที่ไม่มีชั้นอิเล็กโทรไลต์ (BYZn) การที่ความต่างศักย์วงจรเปิดของเซลล์สูงขึ้นและค่อนข้างใกล้เคียงความต่างศักย์ผันกลับ ( $1.23 \text{ V}$ ) แสดงให้เห็นว่าชั้นอิเล็กโทรไลต์มีความหนาแน่นเพียงพอ และสามารถป้องกันการรั่วไหลมาพบกันของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน หรือการรั่วไหลของแก๊สไฮโดรเจนออกมาจากชั้นแอโนดหรือวัสดุกันแก๊สรั่วได้ อย่างไรก็ตามพบว่าประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์ลดลง เมื่อเทียบกับเซลล์ที่ไม่มีชั้นอิเล็กโทรไลต์ โดยกำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์อยู่ที่ช่วง  $3-14 \text{ mW/cm}^2$  ในช่วงอุณหภูมิ  $600-900 \text{ }^\circ\text{C}$  ดังแสดงในกราฟ current-voltage (รูปที่ 4.30) การที่กำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์ลดลงเนื่องจากการมีชั้นอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้นมา ส่งผลให้ความต้านทานภายในของอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะกราฟ current-voltage ที่ลดลงในลักษณะที่เรียกว่า ohmic losses ดังที่อธิบายไว้ในหัวข้อ 2.21 นอกจากนี้ยังพบว่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์ลดลงต่ำอยู่ที่  $0.05-0.2 \text{ mW/cm}^2$  ในช่วงอุณหภูมิ  $400-500 \text{ }^\circ\text{C}$  (รูปที่ 4.31) ซึ่งพบว่าเกิดจากแพลตินัมเกิดการแยกชั้นออกจากอิเล็กโทรไลต์เล็กน้อยในระหว่างการลดอุณหภูมิ (รูปที่ 4.25 (b)) ซึ่งใกล้เคียงกับผลที่พบในเซลล์ที่ขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์จากการฉีดพ่นลงบนชั้นแอโนดรูพุนต่ำ แต่มีระยะห่างที่เกิดจากการแยกชั้นของแพลตินัมน้อยกว่า ทำให้ยังไม่พบ concentration loss เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว



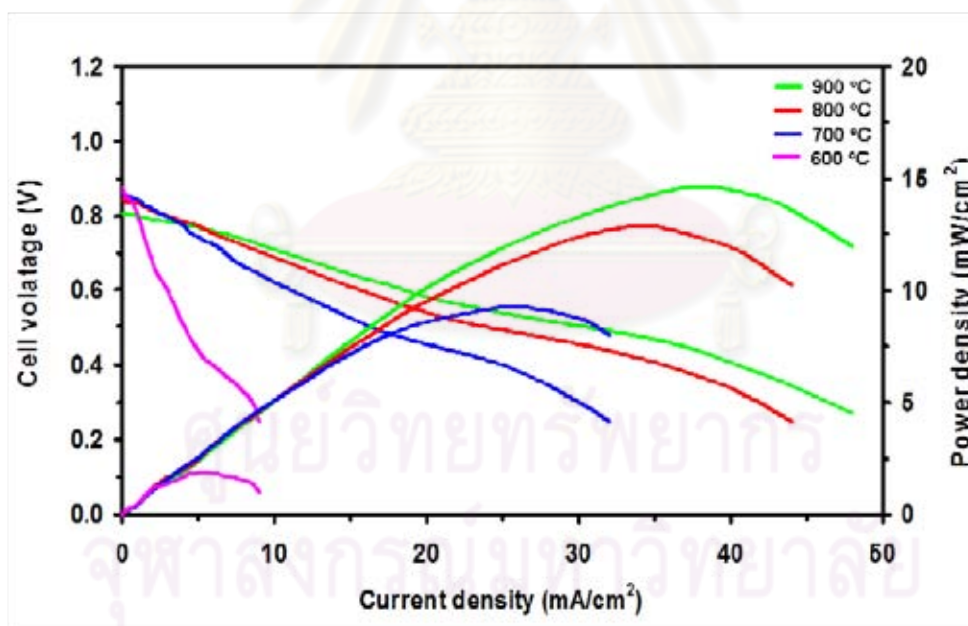
รูปที่ 4.27 ภาพจำลองเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว ที่ขึ้นรูปอิเล็กทรอนิกส์จากการฉีดพ่นลงบนชั้นสเตรตต่างชนิดกัน (a) แอนโดซ์สเตรต (NBC) (b) ชั้นแอนโดรพุนต้า (NBZ) (c) ชั้นอิเล็กทรอนิกส์ (BYZn)



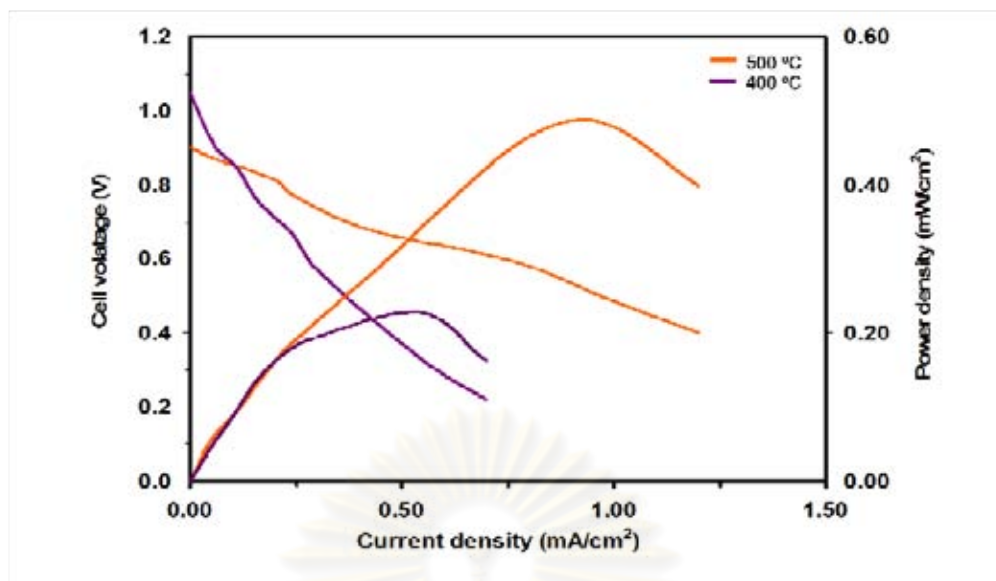
รูปที่ 4.28 กราฟ current-voltage ของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวในช่วงอุณหภูมิ 600-900 °C



รูปที่ 4.29 กราฟ current-voltage ของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวในช่วงอุณหภูมิ 400-500 °C



รูปที่ 4.30 กราฟ current-voltage ของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวในช่วงอุณหภูมิ 600-900 °C



รูปที่ 4.31 กราฟ current-voltage ของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวในช่วงอุณหภูมิ 400-500 °C

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

#### 5.1. สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว โดยเริ่มต้นจากการหาตัวแปรที่เหมาะสมในการขึ้นรูปฟิล์มบางอิตเทรียมโคบแบเรียมเซอร์โคเนต (BYZ) สำหรับใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิคการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต โดยทำการฉีดพ่นสารละลายลงบนซับสเตรต โดยพบว่าผลของตัวแปรต่างๆ ให้ผลการทดลองดังนี้

1. ตัวแปรที่ทำให้ฟิล์มมีความหนาแน่นสูงและไม่มีรูพรุนเมื่อฉีดพ่นลงบนซิลิคอนซับสเตรต ได้แก่ สารละลายตั้งต้น  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$  ในตัวทำละลายผสมระหว่าง DI water กับ butyl carbitol อัตราส่วนโดยปริมาตรเท่ากับ 50 ต่อ 50 (ii) อุณหภูมิซับสเตรตเท่ากับ  $250^\circ\text{C}$  (iii) อัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นอยู่ในช่วง 1.4-2.8 มล./ชม. (iv) ความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองอยู่ในช่วง 10-12 kV และ (iv) ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับซับสเตรตเท่ากับ 8 ซม. และผ่านการเผาฟิล์มที่  $1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 10 ชม.

2. ตัวแปรที่ทำให้ฟิล์มมีความหนาแน่นสูง ไม่มีรูพรุนและทำให้การรั่วซึมของเชื้อเพลิงและออกซิเจนน้อยที่สุดเมื่อฉีดพ่นลงบนแอโนดซับสเตรต คือ การฉีดพ่นสารละลายลงบนแอโนด NiO-BYZ ที่มีชั้นรูพรุนต่ำควบคู่กับการเผาผนึกร่วมระหว่างแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิ  $1550^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 10 ชม.

3. กำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์อยู่ที่  $3-24 \text{ mW/cm}^2$  ในช่วงอุณหภูมิ  $600-900^\circ\text{C}$  และ  $0.05-0.5 \text{ mW/cm}^2$  ในช่วงอุณหภูมิ  $400-500^\circ\text{C}$

#### 5.2. ข้อเสนอแนะ

1. ควรทำการเพิ่มปริมาณของแป้งข้าวโพดอีกประมาณ 10-20 % เพื่อให้ความพรุนตัวของแอโนดซับสเตรตเพิ่มขึ้น
2. ควรทำการเพิ่มปริมาณของ Ni ในแอโนดชั้นรูพรุนต่ำ อีกประมาณ 20-30 % เพื่อให้การนำไฟฟ้าและความพรุนตัวของแอโนดเพิ่มขึ้น
3. ควรทำการลดความหนาของแอโนดชั้นรูพรุนต่ำเพื่อเป็นการลดความต้านทาน
4. ในขั้นตอนการทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าควรทำการป้อนแก๊สไฮโดรเจนที่มีไอน้ำผสมอยู่ ( $97\% \text{ H}_2 + 3\% \text{ H}_2\text{O}$ ) เพื่อเพิ่ม Hydroxyl ion ( $\text{OH}^-$ ) ซึ่งจะช่วยให้สภาพการนำโปรตอนให้กับอิเล็กโทรไลต์

## รายการอ้างอิง

- (1) Kirubakaran, A., Jain, S., Nema, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. Renewable & Sustainable Energy Reviews 13 (2009): 2430-2440.
- (2) Meng, G. Y., Ma, G. L., Ma, Q. L., Peng, R. R., Liu, X. Q. Ceramic membrane fuel cells based on solid proton electrolytes. Solid State Ionics 178 (2007): 697-703.
- (3) Peighambaroust, S. J., Rowshanzamir, S., Amjadi, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. International journal of hydrogen energy 35 (2010): 9349-9384.
- (4) Perednis, D., Gauckler, L. J. Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis. Solid State Ionics 166 (2004): 229-239.
- (5) Neagu, R., Djurado, E., Ortega, L., Pagnier, T. ZrO<sub>2</sub>-based thin films synthesized by electrostatic spray deposition: Effect of post-deposition thermal treatments. Solid State Ionics 177 (2006): 1443-1449.
- (6) Iwahara, H., Uchida, H., Maeda, N. Studies on solid electrolyte gas cells with high-temperature-type proton conductor and oxide ion conductor. Solid State Ionics 11 (1983): 109-115.
- (7) Yajima, T., Iwahara, H., Uchida, H. I. Protonic and oxide ionic conduction in BaCeO<sub>3</sub>-based ceramics-effect of partial substitution for Ba in BaCe<sub>0.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>O<sub>3-x</sub> with Ca. Solid State Ionics 47 (1991): 117-124.
- (8) Sun, W. P., Yan, L. T., Shi, Z., Zhu, Z. W., Liu, W. Fabrication and performance of a proton-conducting solid oxide fuel cell based on a thin BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-x</sub> electrolyte membrane. Journal of Power Sources 195 (2010): 4727-4730.
- (9) Kreuer, K. D. Proton-conducting oxides. Annual Review of Materials Research 33 (2003): 333-359.
- (10) Takeyama, T., Takahashi, N., Nakamura, T., Ito, S.  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited on dense YSZ substrates by CVD method under atmospheric pressure for intermediate temperature SOFC applications. Surface & Coatings Technology 200 (2006): 4797 – 4801.



- (11) Kosasang, O. Proton Conductivity in Y-doped Barium Zirconate for Intermediate Temperature Direct Ethanol Fuel Cell. Department of Materials Science, Graduate School, Chulalongkorn University, 2009.
- (12) Shim, J. H., Park, J. S., An, J., M.G, T., Kang, S., Prinz, F. B. Intermediate-Temperature Ceramic Fuel Cells with Thin Film Yttrium-Doped Barium Zirconate Electrolytes. chemistry of materials 21 (2009): 3290–3296.
- (13) Bernay, C. c., Ringuede, A., Colombar, P., Lincot, D., Cassir, M. Yttria-doped zirconia thin films deposited by atomic layer deposition ALD: a structural, morphological and electrical characterisation. Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003): 1761–1770.
- (14) Mineshigea, A., Fukushimaa, K., Tsukadaa, K., Masafumi Kobunea, Yazawaa, T., Kikuchib, K., Inabac, M., Ogumi, Z. Preparation of dense electrolyte layer using dissociated oxygen electrochemical vapor deposition technique. Solid State Ionics 175 (2004): 483-485.
- (15) Schoonman, J., Dekker, J. P., Broers, J. W., Kiwiet, N. J. Electrochemical vapor deposition of stabilized zirconia and interconnection materials for solid oxide fuel cells. Solid State Ionics 46 (1991): 299-308.
- (16) Perednis, D., Wilhelm, O., Pratsinis, S. E., Gauckler, L. J. Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis. Thin Solid Films 474 (2005): 84-95.
- (17) Wang, Z. C., Kim, K. B. Fabrication of YSZ thin films from suspension by electrostatic spray deposition. Materials Letters 62 (2008): 425-428.
- (18) Neagu, R., Perednis, D., Princivale, A., Djurado, E. Zirconia coatings deposited by electrostatic spray deposition. Influence of the process parameters. Surface & Coatings Technology 200 (2006): 6815-6820.
- (19) Kim, J., Park, Y., Sung, D. J., Moon, S., Lee, K. B., Hong, S. I. Preparation of thin film YSZ electrolyte by using electrostatic spray deposition. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 (2009): 985-990.
- (20) Nomura, H., Parekh, S., Selman, J. R., Al-Hallaj, S. Fabrication of YSZ electrolyte using electrostatic spray deposition (ESD): I - a comprehensive parametric study. Journal of Applied Electrochemistry 35 (2005): 61-67.

- (21) Nomura, H., Parekh, S., Selman, J. R., Al-Hallaj, S. Fabrication of YSZ electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cell using electrostatic spray deposition: II - Cell performance. Journal of Applied Electrochemistry 35 (2005): 1121-1126.
- (22) Jaworek, A., Sobczyk, A. T. Electro spraying route to nanotechnology: An overview. Journal of Electrostatics 66 (2008):197-219.
- (23) Kelder, E. M., Nijs, O. C. J., Schoonman, J. Low-temperature synthesis of thin films of YSZ and BaCeO<sub>3</sub> using electrostatic spray pyrolysis (ESP). Solid State Ionics 68 (1994): 5-7.
- (24) Ksapabutr, B., Panapoy, M., Choncharoen, K., Wongkasemjit, S., Traversa, E. Investigation of nozzle shape effect on Sm<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> thin film prepared by electrostatic spray deposition. Thin Solid Films 516 (2008): 5618-5624.
- (25) O'Hayre, R., Cha, S. W., Collella, W., Prinz, F. B. Fuel Cell Fundamentals. United States of America: John Wiley & Son, 2006.
- (26) Pornprasertsuk, R. Ionic conductivity studies of solid oxide fuel cell electrolytes and theoretical modeling of an entire solid oxide fuel cell. Doctoral dissertation Department of Materials Science and Engineering, Stanford University, (2007).
- (27) Fuel cell technology[Online]. Available from: <http://www.fctec.com> [2010, July, 29]
- (28) Badwal, S. P. S., Foger, K. Solid oxide electrolyte fuel cell review. Ceramics International 22 (1996): 257-265.
- (29) Coors, W. G. Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane. Journal of Power Sources 118 (2003): 150-156.
- (30) Lin, B., Zhang, S. Q., Zhang, L. C., Bi, L., Ding, H. P., Liu, X. Q., Gao, H. F., Meng, G. Y. Protonic ceramic membrane fuel cells with layered GdBaCO<sub>2</sub>O<sub>5+x</sub> cathode prepared by gel-casting and suspension spray. Journal of Power Sources 177 (2008): 330-333.
- (31) Lin, B., Dong, Y. C., Wang, S. L., Fang, D. R., Ding, H. P., Zhang, X. Z., Liu, X. Q., Meng, G. Y. Stable, easily sintered BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.04</sub>O<sub>3-x</sub> electrolyte-based proton-conducting solid oxide fuel cells by gel-casting and suspension spray. Journal of Alloys and Compounds 478 (2009): 590-593.

- (32) Ding, H. P., Xue, X. J. Proton conducting solid oxide fuel cells with layered  $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CO}_2\text{O}_{5+x}$  perovskite cathode. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010): 2486-2490.
- (33) Iwahara, H., Esaka, T., Uchida, H., Maeda, N. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. Solid State Ionics 3-4 (1981): 359-363.
- (34) BaZrO<sub>3</sub> structure[Online]. Available from: [http://www.bjb.cas.cn/kytd/kjdt/200812/t20081216\\_1845662.html](http://www.bjb.cas.cn/kytd/kjdt/200812/t20081216_1845662.html) [2010, June, 15]
- (35) Kreuer, K. D., Adams, S., Munch, W., Fuchs, A., Klock, U., Maier, J. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications. Solid State Ionics 145 (2001): 295-306.
- (36) Iwahara, Yajima, T., Hibino, T., Ozaki, K., Suzuki, H. Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates. Solid State Ionics 61 (1993): 65-69.
- (37) Beckel, D., Bieberle-Hütter, A., Harvey, A., Infortuna, A., Muecke, U. P., Prestat, M., Rupp, J. L. M., Gauckler, L. J. Thin films for micro solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources 173 (2007): 325-345.
- (38) Tragolrat, K. Preparation of NiO-Scandium stabilized Zirconia Composite as Anode Material for Solid Oxide Fuel Cell. Materials Science and Engineering, Silapakorn Univeristy, 2006.
- (39) Atomic Layer Deposition[Online]. Available from: [www.rpl.stanford.edu](http://www.rpl.stanford.edu) [2010, July, 21]
- (40) Atomic Layer Deposition[Online]. Available from: [www.icknowledge.com/misc\\_technology/Atomic%20Layer%20Deposition%20Briefing.pdf](http://www.icknowledge.com/misc_technology/Atomic%20Layer%20Deposition%20Briefing.pdf) [2010, July, 22]
- (41) Princivalle, A., Perednis, D., Neagu, R., Djurado, a. E. A Microstructural investigations of nanostructured  $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_{3-x}$  films deposited by electrostatic spray deposition. Journal of Materials Chemistry 16 (2004): 3733–3739.
- (42) Princivalle, A., Perednis, D., Neagu, R., Djurado, E. Porosity control of LSM/YSZ cathode coating deposited by electrospraying. chemistry of materials 17 (2005): 1220-1227.
- (43) Salata, O. V. Tools of nanotechnology: Electrospray. Current Nanoscience 1 (2005): 25-33.

- (44) Tuller, H. L., Schoonman, J., Riess, I. Oxygen ion and mixed conductors and their technological applications Netherlands: Kluwer Academic Publishers 2000.
- (45) Matsushima, Y., Nemoto, Y., Yamazaki, T., Maeda, K., Suzuki, T. Fabrication of SnO<sub>2</sub> particle-layer on the glass substrate using electrospray pyrolysis method and the gas sensitivity for H<sub>2</sub>. Sensors and Actuators B-Chemical 96 (2003): 133-138.
- (46) Stelzer, N. H. J., J.Schoonman. Synthesis of Terbia-Doped Ytria-Stabilized Zirconia Thin Films by Electrostatic Spray Deposition (ESD). Journal of Materials Synthesis and Processing 4 (1996): 1996.
- (47) Neagu, R., Perednis, D., Princivalle, A., Djurado, E. Influence of the process parameters on the ESD synthesis of thin film YSZ electrolytes. Solid State Ionics 177 (2006): 1981-1984.
- (48) BaCO<sub>3</sub>[Online]. Available from: <http://en.wikipedia.org> [2010, July, 30]
- (49) Zr(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>[Online]. Available from: [www.americanelements.com](http://www.americanelements.com) [2010, July, 25 ]
- (50) Jang, S., Hwang, I., Im, J., Park, I., Shin, D. fabrication of nickel oxide-ytria stabilized zirconia films by electrostatic spray deposition. Journal of Ceramic processing Research 10 (2009): 798-802.
- (51) Babilo, P., Uda, T., Haile, S. M. Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity. Journal of Materials Research 22 (2007): 1322-1330.
- (52) Silicon wafer[Online]. Available from:[www.novawafers.com](http://www.novawafers.com) [2010, July, 25]
- (53) Polyvinylpyrrolidone[Online]. Available from:<http://www.sigmaaldrich.com> [2010, May, 10]



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 1 แสดงค่า  $2\theta$ , intensity และ hkl ของ  $\text{BaZrO}_3$  ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 00-006-0399

Pattern : 00-006-0399		Radiation = 1.540598		Quality : High		
BaZrO <sub>3</sub>		2 $\theta$	I	h	k	l
Barium Zirconium Oxide		21.167	10	1	0	0
		30.116	100	1	1	0
		37.105	10	1	1	0
		43.103	35	1	0	0
		48.513	2	1	1	0
		53.493	40	1	1	0
		59.614	20	2	0	0
		71.023	18	2	1	0
		75.087	2	2	0	0
		79.048	6	2	1	0
		86.829	15	2	1	0
		92.542	10	2	0	0
		102.415	10	2	1	0
		110.453	8	2	0	0
		118.009	4	2	1	0
		128.313	6	2	0	0
		139.029	12	2	1	0
Lattice : Cubic		Mol. weight = 276.55				
S.G. : Pm-3m (221)		Volume [CD] = 73.72				
a = 4.19300		Dx = 6.229				
Z = 1						
Color: Colorless						
Sample preparation: Sample prepared by heating Ba C O3 + Zr O2 at 1550 C for an hour.						
Analysis: Spectroscopic analysis: <1.0% Hf, Sn; <0.1% Al, Ca, Fe, Mg, Si; <0.001% Mn, Sr.						
Temperature of data collection: Pattern taken at 26 C.						
Data collection tag: Ambient.						
Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume V, page 8 (1955)						
Radiation : CuK $\alpha$ 1		Filter : Beta				
Lambda : 1.54050		d-sp : Not given				
SS/FOM : F17=152(0.0048,23)						

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2 แสดงค่า  $2\theta$ , intensity และ hkl ของ  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 00-001-0821

Pattern : 00-001-0821		Radiation = 1.540598		Quality : Deleted		
<p><b>BaCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O</b></p> <p>Barium Chloride Hydrate</p>		2θ	I	h	k	l
		12.636	5			
		16.100	64			
		21.136	48			
		22.263	6			
		23.454	4			
		25.502	5			
		24.160	100			
		31.745	24			
		32.655	3			
		35.692	32			
		37.281	24			
		38.264	24			
		40.041	54			
		43.473	8			
		44.800	8			
		45.790	20			
		48.376	3			
		50.074	2			
		51.596	13			
		53.547	20			
		55.246	5			
		56.403	11			
		57.655	11			
		60.650	5			
		61.799	5			
		66.224	5			
		68.475	7			
		70.785	14			
		76.084	16			
<p>Lattice : Not assigned</p> <p>S.G. : (0)</p>		Mol. weight = 226.25				
<p>Sample preparation: Ba Cl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub> O dried at 60 C.  Deleted and rejected by: Deleted by 39-1305.  Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Dow Chemical Company, Midland, Michigan, USA., Private Communication</p>						
<p>Radiation : MoKα1</p> <p>Lambda : 0.70900</p>		<p>Filter : Beta</p> <p>d-sp : Other</p>				

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3 แสดงค่า  $2\theta$ , intensity และ hkl ของ YSZ ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 00-030-1468

Pattern : 00-030-1468		Radiation = 1.540598		Quality : High		
$Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93}$ $/92ZrO_2 \cdot 8Y_2O_3$ Yttrium Zirconium Oxide		$2\theta$ 30.085 34.869 50.138 50.592 69.540 73.652 81.583 84.107 92.404 102.299 115.944	I 100 74 55 40 33 4 5 10 5 10 6 3	h 1 2 2 1 3 4 3 3 2 1 4	k 1 0 2 1 0 0 3 3 2 1 4	l 1 0 0 1 2 0 1 1 2 1 0
Lattice : Face-centered cubic S.G. : Fm-3m (225) a = 5.13900	Mol. weight = 121.75 Volume [CD] = 135.72 Dx = 5.959 Z = 4 Moor = 1.70	General comments: Composition of common "yttria-stabilized zirconia" solid state electrolyte. Sample preparation: Zr O2 + Y2 O3 fired at 1400 C for 6 days with one intermediate regrinding. Color: Light grayish brown Data collection flag: Ambient.				
Pfoertsch, McCarthy, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., ICDD Grant-in-Aid (1977)						
Radiation : CuK $\alpha$ Lambda : 1.54178 SS/FOM : F11= 60(0.0167,11)	Filter : Monochromator crystal d-sp : Not given External standard : Si					

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ตารางที่ 4 แสดงค่า 2θ, intensity และ hkl ของ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 00-043-1036

Pattern : 00-043-1036		Radiation = 1.540598		Quality : Alternate		
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2θh	l	h	k	l
Yttrium Oxide		16.708	1	2	0	0
		20.500	6	2	1	1
		29.150	100	2	2	2
		31.544	1	1	2	3
		33.784	25	4	0	0
		35.907	2	4	1	1
		37.917	1	4	2	0
		39.838	3	3	3	2
		41.685	1	4	2	2
		43.473	4	1	3	4
		46.892	1	5	2	1
		48.527	39	4	4	0
		50.120	1	4	3	3
		51.680	1	6	0	0
		53.205	2	6	1	1
		54.702	1	0	2	6
		56.171	2	1	4	5
		57.614	13	6	2	2
		59.033	3	1	3	6
		60.433	4	4	4	4
		61.817	1	5	4	3
		63.180	1	0	4	6
		64.528	1	7	2	1
		65.860	1	6	4	2
		69.778	1	6	5	1
		71.061	4	8	0	0
		72.333	2	7	4	1
		73.602	2	8	2	0
		74.858	1	6	5	3
		76.106	1	8	2	2
		77.348	2	8	3	1
		78.582	3	6	6	2
		81.040	4	8	4	0
		82.267	1	8	3	3
		83.483	1	2	4	8
		84.696	1	6	5	5
		85.912	1	6	6	4
		87.121	1	1	5	8
		89.547	1	7	6	3
		90.751	2	8	4	4
		91.960	1	8	5	3
		93.175	1	8	6	0
		94.381	1	10	1	1
		95.602	2	2	6	8
		96.811	1	3	4	9
		98.033	3	10	2	2
		99.254	1	7	6	5
		101.714	1	8	5	5
		102.952	2	0	4	10
		104.199	1	1	6	9
		105.455	1	10	4	2
		106.719	1	8	7	3
		109.252	1	10	5	1
		110.536	1	8	8	0
		113.140	1	10	4	4
		114.479	1	10	5	3
		115.803	1	8	6	6
		117.151	1	8	7	5
		118.525	2	10	6	2
		119.903	1	9	6	5
<p><b>Lattice :</b> Body-centered cubic  <b>S.G. :</b> Ia-3 (206)  <b>a =</b> 10.60400  <b>Z =</b> 16</p>		<p><b>Mol. weight =</b> 225.81  <b>Volume [CD] =</b> 1192.36  <b>Dx =</b> 5.032  <b>I/cor =</b> 8.60</p>		<p><b>General comments:</b> Calculation of diffractometer peak intensities done with MICRO-POWD v. 2.2 (D. Smith and K. Smith) using default instrument broadening function (NBS Table), diffracted beam monochromator polarization correction, and atomic scattering factors corrected for anomalous dispersion. Cell parameters from 25-1200. Atomic positions from O'Connor, H., Valentine, T., <i>Acta Crystallogr.</i>, <b>25</b> 2140-2144 (1969): Y(1) in 8b, Y(2) in 24d with x=0.0327, O in 48e with x=0.3907, y=0.152, z=0.3804. Isotropic thermal parameters approximated from values reported for Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by A. Saiki, et al., <i>J. Ceram. Assoc. Jpn.</i>, <b>93</b> 649-654 (1985): Y(1), B=0.25, Y(2), B=.21, O, B=0.50. Intensity threshold for &lt;math&gt;\kappa&lt;/math&gt;=0.1%.</p> <p><b>Data collection flag:</b> Ambient.</p>		
<p>Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., ICDD Grant-in-Aid (1991)</p>						
<p><b>Radiation :</b> CuKα1  <b>Lambda :</b> 1.54056  <b>SS/FOM :</b> F30=561(0.0017,31)</p>		<p><b>Filter :</b> Monochromator crystal  <b>d-sp :</b> Calculated spacings</p>				

ตารางที่ 5 แสดงค่า 2θ, intensity และ hkl ของ SiO<sub>2</sub> ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 01-071-0785

Pattern : 01-071-0785		Radiation = 1.540598		Quality : Alternate		
<p>α-SiO<sub>2</sub></p> <p>Silicon Oxide Cristobalite low</p>		2θ	I	h	k	l
		21.947	99	1	1	1
		25.281	6	1	1	1
		28.401	84	1	1	1
		31.375	101	1	1	1
		36.056	176	1	1	1
		36.304	44	1	1	2
		38.385	1	1	1	1
		40.487	1	1	1	1
		42.611	24	1	1	1
		43.041	2	1	1	1
		44.765	21	1	1	1
		46.923	43	1	1	1
		48.530	44	1	1	1
		51.911	4	1	1	1
		52.650	7	1	1	1
		53.680	21	1	1	1
		54.022	21	1	1	1
		56.078	4	1	1	1
		57.015	33	1	1	1
		57.363	11	1	1	1
		58.594	4	1	1	1
		59.775	4	1	1	1
		60.230	22	1	1	1
		61.523	24	1	1	1
		64.900	18	1	1	1
		65.473	17	1	1	1
		66.594	11	1	1	1
		68.455	12	1	1	1
		69.338	8	1	1	1
		69.600	6	1	1	1
		70.773	15	1	1	1
		72.650	18	1	1	1
		73.163	1	1	1	1
		73.793	17	1	1	1
		76.481	1	1	1	1
		77.092	6	1	1	1
		77.926	6	1	1	1
		78.821	1	1	1	1
		79.288	12	1	1	1
		80.717	2	1	1	1
		81.014	11	1	1	1
		81.606	11	1	1	1
		82.068	3	1	1	1
		82.716	3	1	1	1
		82.858	6	1	1	1
		83.489	3	1	1	1
		84.978	2	1	1	1
		86.151	1	1	1	1
		87.727	4	1	1	1
		88.608	13	1	1	1
		88.900	10	1	1	1
		89.283	8	1	1	1
		89.867	2	1	1	1
<p>Lattice : Tetragonal S.G. : P41212 (92)</p> <p>a = 4.97800 c = 6.94800</p> <p>Z = 4</p>		<p>Mol. weight = 60.08 Volume [CDJ] = 172.17 Dx = 2.318 I/color = 5.07</p>				
<p>ICSD collection code: 009327 Remarks from ICSD/CSD: PICT. Temperature factor: ITF Remarks from ICSD/CSD: PICT. Sample source or locality: Specimen from Ellora, Hyderabad, India. Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Dollase, W.A., Z. Kristallogr., Kristallogom., Kristallophys., Kristallochem., volume 121, page 369 (1965) Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)</p>						
<p>Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F30=1000(0.0001,31)</p>		<p>Filter : Not specified d-sp : Calculated spacings</p>				

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 6 แสดงค่า  $2\theta$ , intensity และ hkl ของ NiO ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003  
JCPDS-International Centre for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 00-073-1519

Pattern : 01-073-1519		Radiation = 1.540598		Quality : Alternate		
NiO		2 $\theta$	I	h	k	l
Nickel Oxide		37.335	676	1	1	1
		43.781	508	2	0	0
		63.024	431	2	2	0
		75.568	143	3	1	1
		79.506	103	2	2	2
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 74.70				
S.G. : Fm-3m (225)		Volume [CD] = 72.43				
a = 4.16840		Dx = 6.850				
	Z = 4	V <sub>cor</sub> = 4.74				
ICSD collection code: 024014 Test from ICSD: No R value given. Test from ICSD: At least one TF missing. Data collection flag: Ambient.						
Calms, R.W., Ott, E., J. Am. Chem. Soc., volume 55, page 527 (1933) Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)						
Radiation : CuK $\alpha$ 1		Filter : Not specified				
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings				
SS/FOM : F5=1000(0.0000.5)						

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 7 แสดงค่า  $2\theta$ , intensity และ hkl ของ Ni ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 01-087-0712

Pattern : 01-087-0712		Radiation = 1.540598		Quality : Calculated		
Ni		2 $\theta$	I	h	k	l
Nickel		44.497	100	1	1	1
Nickel		51.860	400	2	0	0
Nickel		76.383	161	2	2	0
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 58.70				
S.G. : Fm-3m (225)		Volume [CJ] = 43.76				
a = 3.52380	Z = 4	Dx = 8.911				
		Dm = 8.910				
		I/Icor = 7.44				
<p>ICSD collection code: 064999  Remarks from ICSD/ICSD: REM M PDF 4-850.  Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable.  Test from ICSD: No R value given.  Test from ICSD: At least one TF missing.  Additional pattern: See PDF 4-850, ICSD 43397 and ICSD 44767.  Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Swanson, H.E., Tatge, E., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume 359, page 11 (1953)  Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)</p>						
Radiation : CuK $\alpha$ 1		Filter : Not specified				
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings				
SS/FOM : F3-1000(0.0000,3)						

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 8 แสดงค่า  $2\theta$ , intensity และ hkl ของ  $\text{BaCO}_3$  ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data หมายเลข JCPDS 01-071-2394

Pattern : 01-071-2394		Radiation = 1.540598					Quality : Calculated				
BaCO <sub>3</sub>		d (Å)	i	h	k	l	d (Å)	i	h	k	l
Barium Carbonate Witherite		5.21035	1	0	1	1	1.26914	2	2	6	1
		4.56114	89	1	1	0	1.26512	1	1	4	4
		4.44790	41	0	2	0	1.25511	3	3	5	0
		3.71990	999	1	1	1	1.24840	29	4	2	1
		3.65770	516	0	2	1	*1.24840	29	2	3	4
		3.21420	140	0	0	2	1.23746	29	1	1	5
		3.02293	41	0	1	2	1.23512	23	0	2	5
		3.01270	30	1	2	1	1.23185	34	3	5	1
		2.75005	28	1	0	2	1.22748	16	4	0	2
		2.69261	11	0	3	1	1.21923	1	0	6	3
		2.65630	137	2	0	0	1.21373	23	1	7	1
		2.62737	206	1	1	2	1.20087	25	2	6	2
		2.60518	111	0	2	2	1.19009	1	3	0	4
		2.58024	251	1	3	0	1.18325	9	4	2	2
		2.40174	1	1	3	1	1.17958	10	3	1	4
		2.36651	8	2	1	1	*1.17958	10	0	3	5
		2.33908	1	1	2	2	1.16914	14	2	4	4
		2.28057	62	2	2	0	*1.16914	14	3	5	2
		2.22395	24	0	4	0	1.16364	8	1	5	4
		2.17946	2	0	3	2	*1.16364	8	3	4	3
		2.14932	283	2	2	1	1.15361	8	1	7	2
		2.10173	133	0	4	1	1.15153	4	1	3	5
		2.04756	127	2	0	2	1.14758	2	2	1	5
		2.01638	231	1	3	2	1.14028	3	4	4	0
		1.99539	3	2	1	2	1.13415	1	4	3	2
		1.95435	6	1	4	1	1.12276	21	4	4	1
		1.93944	177	1	1	3	1.11997	33	2	2	5
		1.93046	96	0	2	3	*1.11997	33	3	6	1
		1.89100	8	2	3	1	1.11307	12	0	4	5
		1.85995	34	2	2	2	1.10446	25	3	3	4
		1.82885	20	0	4	2	1.09570	11	0	8	1
		1.81439	2	1	2	3	1.09420	18	4	2	3
		1.73679	17	3	1	0	1.09305	8	0	7	3
		*1.73679	17	0	3	3	1.08973	12	0	6	4
		1.71470	3	0	5	1	*1.08973	12	1	4	5
		1.70521	16	2	4	0					
		1.68707	13	1	5	0					
		1.67667	74	3	1	1					
		1.64821	71	2	4	1					
		1.63181	68	1	5	1					
		1.60710	19	0	0	4					
		1.59389	4	3	2	1					
		1.58150	5	0	1	4					
		1.56162	39	2	2	3					
		1.55660	21	0	5	2					
		1.55104	1	3	0	2					
		1.54308	17	0	4	3					
		1.53826	10	1	0	4					
		1.52799	21	3	1	2					
		1.52038	36	3	3	0					
		1.51576	39	1	1	4					
		1.51147	26	0	2	4					
		1.50635	23	2	4	2					
		1.49380	20	1	5	2					
		1.48263	18	0	6	0					
		*1.48263	18	1	4	3					
		1.47956	10	3	3	1					
		1.46455	1	3	2	2					
		1.45377	1	1	2	4					
		*1.45377	1	2	3	3					
		1.44471	1	0	6	1					
		1.44062	1	2	5	1					
		1.41293	1	0	3	4					
		1.39408	1	1	6	1					
		1.37438	76	2	0	4					
		*1.37438	76	3	3	2					
		1.36546	57	1	3	4					
		1.34925	50	3	1	3					
		1.34631	48	0	6	2					
		1.34300	16	2	5	2					
		1.33428	46	2	4	3					
		1.32815	22	4	0	0					
		1.32554	51	1	5	3					
		1.31368	10	2	2	4					
		1.30505	2	1	6	2					
		*1.30505	2	3	2	3					
		1.30259	6	0	4	4					
		1.29462	32	2	6	0					
		1.27263	4	4	2	0					
		*1.27263	4	0	1	5					
Radiation : CuKα1		Filter : Not specified									
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings									
SS/FOM : F30=1000(0.0000,31)											

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายกิตติชัย สมรูป เกิดเมื่อวันที่ 21 กันยายน พ.ศ. 2524 ที่จังหวัดนครศรีธรรมราช สำเร็จ การศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ในปีการศึกษา 2547 และได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตร มหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2551 และสำเร็จการศึกษาในปี 2553

### การนำเสนอผลงานระดับชาติ

K. Somroop and R. Pornprasertsuk, "Electrostatic Spray Deposition of  $Y_2O_3$ -doped  $BaZrO_3$  for Protonic Ceramic Fuel Cell Electrolyte", The 6<sup>th</sup> Materials Science and Technology Conference, Bangkok, Thailand, August 26–27, 2010. (Oral)

K. Somroop and R. Pornprasertsuk, "Proton Conducting  $Y_2O_3$ -doped  $BaZrO_3$  Electrolyte Prepared by Electrostatic Spray Deposition", The 1<sup>st</sup> national Research Symposium on Petroleum, and 16<sup>th</sup> PPC Symposium on petroleum, Petrochemicals, and Polymers, Bangkok, Thailand, April 22, 2010. (Poster)

K. Somroop and R. Pornprasertsuk, "Electrostatic Spray Deposition of Y-doped  $BaZrO_3$  Electrolyte for Protonic Ceramic Fuel Cell", The 35<sup>th</sup> Congress on Science and Technology Thailand (STT 34), Chon Buri, Thailand, October 15-17, 2009. (Oral)

### การนำเสนอผลงานระดับนานาชาติ

K. Somroop and R. Pornprasertsuk, "Fabrication of Proton Conducting  $Y_2O_3$ -doped  $BaZrO_3$  Thin Films by Electrostatic Spray Deposition" IEEE International Nanoelectronic Conference (INEC) 2010, Hong Kong, China, January 3-8, 2010. (Oral)

**บทความที่ได้รับการตีพิมพ์**

K. Somroop and R. Pornprasertsuk, "Electrostatic Spray Deposition of  $Y_2O_3$ -doped  $BaZrO_3$  for Protonic Ceramic Fuel Cell Electrolyte", The 6<sup>th</sup> Materials Science and Technology Conference, Bangkok, Thailand, August 26–27, 2010. pp. 126-128

K. Somroop and R. Pornprasertsuk, "Fabrication of Proton Conducting  $Y_2O_3$ -doped  $BaZrO_3$  Thin Films by Electrostatic Spray Deposition" INEC 2010 - 2010 3<sup>rd</sup> International Nanoelectronics Conference, Hong Kong, Jan 3-8, 2010, Proceedings, art. No. 5425088, pp. 974-975



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย