



โครงการ  
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ	การพัฒนาประสิทธิภาพของ Ruddlesden-Popper oxides PSFO10 สำหรับใช้งานเป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง Development of Ruddlesden-Popper oxides PSFO10 for Solid Oxide Fuel Cells cathode
ชื่อนิสิต	นางสาวถลันนันท์ ทรัพย์สงวน
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2560

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การพัฒนาประสิทธิภาพของ Ruddlesden-Popper oxides PSFO10  
สำหรับใช้งานเป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

Development of Ruddlesden-Popper oxides PSFO10  
for Solid Oxide Fuel Cells cathode

โดย

นางสาวถลัชนันท์ ทรัพย์สงวน

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2560


โครงการ การพัฒนาประสิทธิภาพของ Ruddlesden-Popper oxides PSFO10 สำหรับใช้งานเป็นขั้วแคโทด  
ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง


โดย นางสาวถลันนันทน์ ทรัพย์สงวน

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

  
..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เสาวรักษ์ เพื่องสวัสดิ์)

  
..... อาจารย์ที่ปรึกษา  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โสภวดี ไชยอนันต์สุจริต)

  
..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ณรงค์ ประไพรัชสิทธิ์)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

..... หัวหน้าภาควิชาเคมี  
(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

วันที่ ..... เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2561

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ  ดีมาก  ดี  พอใช้

ชื่อโครงการ                      การพัฒนาประสิทธิภาพของ Ruddlesden-Popper oxides PSFO10 สำหรับใช้  
 งานเป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

ชื่อนิสิตในโครงการ            นางสาวถลันนันทน์ ทรัพย์สงวน            เลขประจำตัว 5733092223

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา            ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. โสมวดี ไชยอนันต์สุจริต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2560

### บทคัดย่อ

สาร Ruddlesden-Popper oxides  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$  (PSFO10) เป็นสารที่ถูกนำมาใช้เป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งสำหรับใช้งานที่อุณหภูมิปานกลาง ในงานวิจัยนี้ได้ทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของเพรซีโอติเมียมใน  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$  ( $x = 0.8-1.2$ ) เพื่อพัฒนาประสิทธิภาพของสารแคโทด PSFO10 ศึกษาผลของการโด๊ป Pr ที่มีต่อโครงสร้างผลึก ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์และค่าความต้านทานโพลารไรเซชัน พบว่า ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส การโด๊ป Pr เป็น 0.8, 0.9, 1.0, 1.1 และ 1.2 โมล วัดค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์เดี่ยว ซึ่งใช้  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  (LSGM) หนา 0.3 มิลลิเมตร เป็นแผ่นอิเล็กโทรไลต์ ได้ค่าเท่ากับ 40.92, 24.53, 125.82, 279.94 และ 88.53 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ในกลุ่มสาร  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$  พบว่าการโด๊ป Pr 1.1 โมล ให้ค่าความต้านทานโพลารไรเซชันต่ำที่สุด มีค่าเท่ากับ 0.30 โอห์มต่อตารางเซนติเมตร และให้ค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุด มีค่าเท่ากับ 279.94 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตรที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส การลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์ มีผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าลดลงและทำให้ความต้านทานโพลารไรเซชันเพิ่มขึ้น

คำสำคัญ: เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง, Ruddlesden-Popper, ความต้านทานโพลารไรเซชัน

Project Title            Development of Ruddlesden-Popper oxides PSFO10 for Solid Oxide  
Fuel Cells cathode

Student Name            Miss Tharatchanan Subsanguan            Student ID 5733092223

Advisor Name            Assistant Professor Soamwadee Chaianansutcharit, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2017

### Abstract

Ruddlesden-Popper oxides of  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  (PSFO10) have been evaluated as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). In this work, the precursor  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  was modified by varying the ratios of Pr from 0.8 to 1.2 in order to improve the cell performance of PSFO10 cathode. Effect of doping Pr on the crystal structure of  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ , the electrochemical performance and the polarization resistance were studied. The maximum power densities of single cell on a 0.3 mm-thick  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  (LSGM) electrolyte at 800°C reached 40.92, 24.53, 125.82, 279.94 and 88.53  $\text{mW cm}^{-2}$  for cathode with  $x = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1$  and 1.2, respectively. Among the examined  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ , it was found that the 1.1 mole Pr-doping PSFO10 showed the highest maximum power density of 279.94  $\text{mW cm}^{-2}$  and the lowest polarization resistance of 0.30  $\Omega \text{ cm}^2$  at 800°C. The experiment performed at lower temperature caused lower cell performance and higher polarization resistances.

Keywords: Solid oxide fuel cells, Ruddlesden-Popper, polarization resistance

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและรายงานฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์อย่างสูงจากอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โสมวดี ไชยอนันต์สุจริต ที่ได้กรุณาให้ความรู้ คำปรึกษาและคำแนะนำต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์ ตลอดจนแนวคิดในการทำงาน การแก้ปัญหาตลอดช่วงระยะเวลาการทำงานวิจัย อีกทั้งยังช่วยตรวจทานแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ในรายงานฉบับนี้ด้วยความเอาใจใส่เป็นอย่างดี และขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เสาวรักษ์ เฟื่องสวัสดิ์ และ รองศาสตราจารย์ ดร.ณรงค์ ประไพรัชสิทธิ์ ที่กรุณาสละเวลาอันมีค่าให้เกียรติเป็นประธานกรรมการและกรรมการสอบงานวิจัยในครั้งนี้ รวมทั้งให้ความกรุณาแนะนำแนวทางในการแก้ไขรายงานฉบับนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้เอื้อเฟื้อสถานที่ เครื่องมือ และอุปกรณ์ทางวิทยาศาสตร์ รวมทั้งสารเคมีต่าง ๆ ที่ใช้ในการทำงานวิจัยจนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณหน่วยปฏิบัติการวิจัยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (solid oxide fuel cells, SOFC) นิสิตปริญญาเอกและปริญญาโท ที่ได้ให้คำแนะนำ คำปรึกษา และให้ความรู้เกี่ยวกับงานวิจัยในครั้งนี้ ผู้วิจัยจะระลึกถึงความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวมาในข้างต้น รวมถึงบุคคลที่ไม่ได้เอ่ยนามไว้ ณ ที่นี้ตลอดไป

ผู้วิจัย

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ณ
สารบัญรูปภาพ	ญ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่จะได้รับจากงานวิจัย	2
1.5 หลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	2
1.5.1 เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell)	2
1.5.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)	5
1.5.2.1 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง	6
1.5.2.2 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง	7
1.5.3 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure)	8
1.5.3.1 คุณสมบัติการนำไฟฟ้าของเพอโรฟสไกต์	9
1.5.3.1.1 การนำไฟฟ้าแบบอิเล็กทรอนิกส์ (electronic conductivity)	9
1.5.3.1.2 การนำไฟฟ้าแบบไอออน (ionic conductivity)	10
1.5.4 โครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper (RP) oxides	10
1.5.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์สารด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction spectroscopy, XRD)	12
1.5.6 การวัดความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical impedance spectroscopy)	15
1.6 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	17
<b>บทที่ 2 การทดลอง</b>	<b>20</b>
2.1 รายการเครื่องมือ อุปกรณ์	20
2.1.1 เตาเผา (Furnace)	20
2.1.2 เครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์ (Potentiometer)	20
2.1.3 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD)	20

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.2 สารเคมี	21
2.3 วิธีการทดลอง	21
2.3.1 การสังเคราะห์สารแคโทด	21
2.3.1.1 เตรียมสาร $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$ (PSFO10)	21
2.3.1.2 เตรียมสาร $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$	23
2.3.2 การสังเคราะห์สาร $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$ เพื่อใช้เป็นขั้วแอโนด ด้วยวิธี solid state reaction	23
2.3.3 การสังเคราะห์เพอโรฟสไกต์ (perovskite) ด้วยวิธี solid state reaction	24
2.3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างของสารด้วยเทคนิค XRD	25
2.3.5 การเตรียมเซลล์เดี่ยว (single cell)	25
2.3.6 การวัดกำลังไฟฟ้า (power density)	25
2.3.7 การวัดความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า	26
<b>บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง</b>	<b>27</b>
3.1 การวิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์สารด้วยเทคนิค X-ray Diffraction Spectroscopy (XRD)	27
3.1.1 โครงสร้างของสารที่ใช้เป็นขั้วแคโทด	27
3.1.1.1 สาร Ruddlesden-Popper $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$ ( $x = 0.8-1.2$ )	27
3.1.1.2 สารเพอโรฟสไกต์ $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$	30
3.1.1.3 เปรียบเทียบโครงสร้างสาร Ruddlesden-Popper $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$ กับเพอโรฟสไกต์ $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$	31
3.1.2 โครงสร้างของสารที่ใช้เป็นขั้วแอโนด $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$	32
3.1.3 โครงสร้างของแผ่นอิเล็กโทรไลต์ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (LSGM)	33
3.2 การวัดประสิทธิภาพของเซลล์เดี่ยว (single cell performance)	34
3.2.1 การวัดค่ากำลังไฟฟ้า	34
3.2.1.1 เปรียบเทียบค่ากำลังไฟฟ้าของ $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$ ในช่วงอุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส	34
3.2.1.2 เปรียบเทียบค่ากำลังไฟฟ้าของ $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$ กับ $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	35
3.2.1.3 เปรียบเทียบค่ากำลังไฟฟ้าของ $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$ ( $x = 0.8-1.2$ ) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	37



สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.2 การวัดความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical impedance)	39
3.2.2.1 ความต้านทานของเซลล์ที่ใช้สาร Ruddlesden-Popper $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$ เป็นขั้วแคโทดที่ 600-800 องศาเซลเซียส	39
3.2.2.2 ความต้านทานของเซลล์ที่ใช้สาร Ruddlesden-Popper $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$ เป็นขั้วแคโทดที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	40
3.2.2.3 เปรียบเทียบความต้านทานของเซลล์ Ruddlesden-Popper $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$ และสารเพอรอฟสไกต์ $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$	41
<b>บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง</b>	43
4.1 สรุปผลการทดลอง	43
4.2 ข้อเสนอแนะ	44
เอกสารอ้างอิง	45
ประวัติผู้วิจัย	48



## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1.1 แสดงประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง	4
ตารางที่ 2.1 แสดงข้อมูลของสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	21
ตารางที่ 2.2 แสดงปริมาณของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ PSFO10 ปริมาณ 5 กรัม ด้วยวิธี solid state reaction	21
ตารางที่ 2.3 แสดงปริมาณของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$ ปริมาณ 5 กรัม ด้วยวิธี solid state reaction	23
ตารางที่ 2.4 แสดงปริมาณของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ LSGM ปริมาณ 8 กรัม ด้วยวิธี solid state reaction	24
ตารางที่ 3.1 แสดงค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดของ PSFO10 ที่อัตราส่วนต่าง ๆ และ $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$ ในช่วงอุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส	36
ตารางที่ 3.2 แสดงแสดงค่าความต้านทานโพลาริเซชัน (Rp) ของ PSFO10 ที่อัตราส่วนต่าง ๆ และ $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$ ในช่วงอุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส	41

## สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 1.1 แสดงโครงสร้างเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง	7
รูปที่ 1.2 แสดงการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง	7
รูปที่ 1.3 แสดงการจัดเรียงตัวของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (a) corner-sharing ( $\text{BO}_6$ ) octahedra with A ions located in 12-coordinated interstice (b) B-site cation at the center of the cell.	8
รูปที่ 1.4 แสดงพันธะโควาเลนต์ระหว่างออร์บิทัล $p\pi$ ของออกซิเจนกับ $t_{2g}$ d ออร์บิทัลของแคตไอออน B-site	9
รูปที่ 1.5 แสดงการเคลื่อนที่ของออกไซด์ไอออนผ่านช่องว่างออกซิเจนและช่องว่างออกซิเจน	10
รูปที่ 1.6 แสดงการจัดเรียงตัวของโครงสร้าง Ruddlesden-Popper (RP) oxides	11
รูปที่ 1.7 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	13
รูปที่ 1.8 แสดงตัวอย่างเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตแกรมของ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CrO}_3$	14
รูปที่ 1.9 ตัวอย่างกราฟ Bode plot	15
รูปที่ 1.10 ตัวอย่างกราฟ Nyquist plot	15
รูปที่ 2.1 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ PSFO10 ด้วยวิธี solid state reaction	22
รูปที่ 2.2 แสดง calcination condition ของสารที่ใช้เป็นขั้วแอโนด	23
รูปที่ 2.3 แสดง sintering condition สำหรับแผ่นเมมเบรน LSGM	24
รูปที่ 2.4 แสดงการตั้งเซลล์เดี่ยวบน reactor เพื่อวัดค่ากำลังไฟฟ้าและความต้านทานภายในเซลล์	26
รูปที่ 3.1 เอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตแกรมเปรียบเทียบระหว่าง (a)-(b): สารมาตรฐาน (a) $\text{LaSrFeO}_4$ , (b) $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.9}$ และ (c)-(g) สาร $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ ที่เตรียมได้: (c) $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{3.2}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ , (d) $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{3.1}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ , (e) $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ , (f) $\text{Pr}_{1.1}\text{Sr}_{2.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ และ (g) $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$	29
รูปที่ 3.2 เอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตแกรมเปรียบเทียบระหว่าง (a) สารมาตรฐาน $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.9}$ และ (b)-(f) สาร $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ ที่เตรียมได้: (b) $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{3.2}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ , (c) $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{3.1}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ , (d) $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ , (e) $\text{Pr}_{1.1}\text{Sr}_{2.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ และ (f) $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$	30
รูปที่ 3.3 เอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตแกรมเปรียบเทียบระหว่าง (a) สารมาตรฐาน $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$ , (b) สารมาตรฐาน $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.9}$ และ (c)-(d) สารที่เตรียมได้: (c) $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$ , (d) $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$	31
รูปที่ 3.4 เอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตแกรมเปรียบเทียบระหว่าง (a) สารมาตรฐาน $\text{Fe}_2\text{O}_3$ และ (b) สารมาตรฐาน $\text{NiO}$ กับ (c) $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$ ที่เตรียมได้	32
รูปที่ 3.5 เอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตแกรมเปรียบเทียบระหว่าง (a) สารมาตรฐาน $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ และ (b) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ ที่เตรียมได้	33

## สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 3.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง I-V curve และ I-P curve ของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่ใช้สาร RP $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$ เป็นขั้วแคโทด ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส	34
รูปที่ 3.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง I-V curve และ I-P curve ของเซลล์เดี่ยว เปรียบเทียบสารแคโทดระหว่างสาร RP $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$ และสารเพอรอฟสไกต์ $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	35
รูปที่ 3.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง I-V plot และ I-P plot ของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่ใช้สาร RP $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{3.2}\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$ , $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{3.1}\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$ , $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$ , $\text{Pr}_{1.1}\text{Sr}_{2.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$ และ $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$ เป็นขั้วแคโทด ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	37
รูปที่ 3.9 กราฟ Nyquist plot แสดงความต้านทานของเซลล์ที่ใช้สารแคโทด Ruddlesden-Popper $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$ ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส	39
รูปที่ 3.10 กราฟ Nyquist plot เปรียบเทียบความต้านทานของเซลล์ที่ใช้สารแคโทด Ruddlesden-Popper $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$ ( $x = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1$ และ $1.2$ ) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	40
รูปที่ 3.11 กราฟ Nyquist plot เปรียบเทียบความต้านทานของเซลล์ระหว่างเซลล์ที่ใช้สารแคโทดเป็นสาร RP $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$ และสารเพอรอฟสไกต์ $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$ ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส	42

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

ปัจจุบันการขยายตัวของประชากรและการเติบโตทั้งในด้านเศรษฐกิจและอุตสาหกรรมเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ความต้องการใช้พลังงานไฟฟ้ามีปริมาณเพิ่มขึ้น โดยพลังงานไฟฟ้าส่วนใหญ่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงที่มาจากทรัพยากรธรรมชาติ เช่น น้ำมันดิบ ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน เป็นต้น ซึ่งนอกจากไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้แล้ว ยังก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากการเผาไหม้ทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์<sup>1</sup> และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เมื่อแก๊สเหล่านี้มีปริมาณสะสมมากขึ้น จึงส่งผลให้ชั้นบรรยากาศของโลกมีอุณหภูมิสูงขึ้น นำไปสู่การเกิดภาวะเรือนกระจก<sup>2</sup> ดังนั้นการค้นคว้าหาแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่จึงเป็นเรื่องที่ควรให้ความสำคัญ

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) เป็นแหล่งพลังงานทางเลือกหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจอย่างกว้างขวาง เนื่องจากให้พลังงานไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพสูง และเกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม น้อยมากเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ แต่เนื่องจาก SOFCs ทำงานได้ดีที่อุณหภูมิสูงประมาณ 800-1000 องศาเซลเซียส<sup>3</sup> จึงอาจทำให้วัสดุที่ใช้ภายในเซลล์เกิดการแตกหัก ส่งผลให้อายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงสั้นลง นักวิจัยบางกลุ่มจึงได้พัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงให้สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำลงมา โดยให้อยู่ในช่วงอุณหภูมิ ปานกลางประมาณ 600-800 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถยืดอายุการใช้งานได้ แต่ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์ เชื้อเพลิงที่ได้จะลดลง ดังนั้นจึงมีการศึกษาหาวัสดุใหม่ ๆ เพื่อนำมาใช้เป็นขั้วอิเล็กโทรด เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมিপานกลางให้สูงขึ้น

งานวิจัยส่วนใหญ่ที่พัฒนาขั้วแคโทด มุ่งเน้นสารประกอบเมทัลออกไซด์ โดยโครงสร้างของสารที่นิยมนำมาใช้ ศึกษาเป็นขั้วแคโทดคือ เพอโรฟสไกต์ (perovskite;  $ABO_3$ ) เพราะให้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงและเกิดช่องว่างของ ออกซิเจนได้ดี แต่การใช้งานยังคงถูกจำกัดด้วยการขยายตัวทางความร้อนที่สูงและการเคลื่อนที่ของออกซิเจนที่ อุณหภูมิปานกลางยังไม่ดีมากนัก ในขณะที่ Ruddlesden-Popper type oxide (RP;  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ) เป็นโครงสร้าง ที่น่าสนใจ เนื่องจากเป็นเพอโรฟสไกต์ที่ซ้อนทับกันหลายชั้น สามารถเพิ่มช่องว่างของออกซิเจนได้มากขึ้น โดยจาก งานวิจัยของ Torres และคณะ<sup>26</sup> พบว่า  $LaSr_3Fe_{1.5}Co_{1.5}O_{10-\delta}$  ให้ค่ากำลังไฟฟ้าที่สูงกว่า  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$  และจากงานวิจัยของ Chaianansutcharit และคณะ<sup>27</sup> ได้ศึกษาสารแคโทดในกลุ่ม  $LnSr_3Fe_3O_{10-\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, \text{ and } Gd$ ) พบว่า  $PrSr_3Fe_3O_{10-\delta}$  (PSFO10) ให้ค่า cathodic overpotential ที่ต่ำกว่า 100 mV อีกทั้งยังให้ค่ากำลังไฟฟ้าสูงที่สุด เนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่ต่ำ รวมทั้งมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงและการแตกตัว ของออกซิเจนที่ดี ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจที่จะเพิ่มประสิทธิภาพของขั้วแคโทด โดยทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของ เพรซีโอดีเมียมใน  $Pr_xSr_{4-x}Fe_3O_{10-\delta}$  เพื่อพัฒนาให้เซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำงานได้ดีขึ้นที่อุณหภูมิปานกลาง

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. สังเคราะห์สาร  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$  โดยทำการปรับอัตราส่วนของ Pr และสังเคราะห์สาร  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$
2. ศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง โดยวัดค่ากำลังไฟฟ้าและค่าความต้านทานที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของ Pr
3. เปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นสาร  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$  และ  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

ทำการสังเคราะห์สารแคโทด Ruddlesden-Popper  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$  โดยกำหนดให้  $x = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2$  และสังเคราะห์สารเพอรอฟสไกต์  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  ทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึก วัดค่ากำลังไฟฟ้าและค่าความต้านทานของสารที่สังเคราะห์ได้

## 1.4 ประโยชน์ที่จะได้รับจากงานวิจัย

ได้สาร  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$  ซึ่งใช้เป็นขั้วแคโทดที่ให้ค่ากำลังไฟฟ้าที่สูงและเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงได้อุ่นหภูมิปานกลาง

## 1.5 หลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

### 1.5.1 เซลล์เชื้อเพลิง<sup>4-6</sup> (fuel cell)

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกหนึ่งที่ใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า มีประสิทธิภาพสูงและได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน เซลล์เชื้อเพลิงสามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีที่มีในเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงผ่านกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี โดยเชื้อเพลิงที่นิยมใช้ คือ แก๊สไฮโดรเจน นอกจากแก๊สไฮโดรเจนแล้ว ยังสามารถใช้เชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ เช่น แก๊สธรรมชาติ มีเทน เอทานอล เมทานอล ได้ แต่ต้องเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงดังกล่าวให้เป็นแก๊สไฮโดรเจนก่อนนำมาป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง โดยอาศัยกระบวนการรีฟอร์มมิง (reforming process) ส่วนตัวออกซิแดนท์ที่นิยมใช้คือ อากาศหรือแก๊สออกซิเจน ดังนั้นการสูญเสียพลังงานระหว่างกระบวนการผลิตไฟฟ้า จึงเกิดขึ้นน้อยมากเมื่อเทียบกับกระบวนการผลิตไฟฟ้าแบบดั้งเดิมที่มีการเปลี่ยนรูปจากพลังงานที่มีในเชื้อเพลิงเป็นพลังงานความร้อนไปเป็นพลังงานกลและพลังงานไฟฟ้า ตามลำดับ

โดยทั่วไปหลักการการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงมีลักษณะคล้ายกับเซลล์ไฟฟ้าหรือแบตเตอรี่ กล่าวคือ สามารถอัดประจุใหม่ได้ตลอด แต่มีข้อแตกต่างตรงที่เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องตราบที่ยังมีการป้อนแก๊สเชื้อเพลิงและตัวออกซิแดนท์เข้าสู่เซลล์อย่างต่อเนื่อง เพราะเซลล์เชื้อเพลิงไม่สามารถเก็บพลังงานเคมีไว้ภายในเซลล์ได้ แต่เซลล์จะทำหน้าที่รับเชื้อเพลิงเคมีเข้าไปทำปฏิกิริยาเคมีภายในเซลล์ และให้ผลลัพธ์ออกมา

เป็นไฟฟ้า โดยมีน้ำและความร้อนเป็นผลพลอยได้ นอกจากนี้กระบวนการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง ไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาไหม้ จึงมีการปล่อยแก๊สพิษ เช่น  $\text{NO}_2$  และ  $\text{SO}_2$  ในปริมาณที่ต่ำ เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมน้อย

ปัจจุบันมีการคิดค้นและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงขึ้นมาหลายชนิดที่มีลักษณะการทำงานที่แตกต่างกัน ทำให้สามารถนำเซลล์เชื้อเพลิงมาประยุกต์ใช้งานได้หลายลักษณะ ขึ้นอยู่กับกำลังไฟฟ้าที่จะนำไปใช้งาน เช่น นำไปใช้ในสถานีผลิตไฟฟ้าขนาดใหญ่เพื่อแจกจ่ายกระแสไฟฟ้าไปยังบ้านเรือนหรือโรงงาน อุตสาหกรรม หรือนำมาใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา รวมถึงยานพาหนะ

การแบ่งชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถพิจารณาได้จากสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งส่งผลต่อช่วงอุณหภูมิการทำงานและชนิดของเชื้อเพลิงที่แตกต่างกัน เพื่อความสะดวกต่อการนำไปประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์ที่เหมาะสม โดยประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงแสดงได้ดังตารางที่ 1.1



ตารางที่ 1.1 แสดงประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง<sup>7-8</sup>

เซลล์เชื้อเพลิง	อิเล็กโทรไลต์	ชนิดของเชื้อเพลิง	อุณหภูมิการใช้งาน (°C)	ประสิทธิภาพ (%)
Alkaline Fuel Cell (AFC)	โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	ไฮโดรเจนบริสุทธิ์, ไฮโดรคาร์บอน	50-200	50-55
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)	พอลิเมอร์	เมทานอล	60-200	40-55
Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)	เกลือหลอมเหลว (molten salt) เช่น เกลือไนเตรต, เกลือซัลเฟต	ไฮโดรเจน, คาร์บอนมอนอกไซด์, แก๊สธรรมชาติ, โพรเพน	630-650	50-60
Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)	กรดฟอสฟอริก	ไฮโดรเจนจากไฮโดรคาร์บอนและแอลกอฮอล์	160-210	40-50
Proton-Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)	พอลิเมอร์, เยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน	ไฮโดรเจนจากไฮโดรคาร์บอนหรือเมทานอล	50-80	35-60
Sulfuric Acid Fuel Cell (SAFC)	กรดซัลฟิวริก	แอลกอฮอล์หรือไฮโดรเจนไม่บริสุทธิ์	80-90	40-50
Protonic Ceramic Fuel Cell (PCFC)	เยื่อเมมเบรนบางของแบเรียมออกไซด์, ซีเรียมออกไซด์	ไฮโดรคาร์บอน	600-700	45-60
Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)	เซอร์โคเนียออกไซด์, เพอร์อฟสไกต์	แก๊สธรรมชาติ, โพรเพน	600-1000	60-85



### 1.5.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าแคโทด แอโนดและอิเล็กโทรไลต์ โดยสารอิเล็กโทรไลต์หรือตัวนำออกไซด์ไอออน ( $O^{2-}$ ) นิยมสังเคราะห์จากวัสดุเซรามิกจำพวกออกไซด์ของแข็ง เช่น เซอร์โคเนียออกไซด์ อิทเรีย (Yttria) หรือสารที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์<sup>3</sup> โดยสามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงถึง 60-85 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ จึงได้รับความสนใจและได้รับการพัฒนาให้เป็นแหล่งพลังงานไฟฟ้าที่สำคัญ

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งเกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมเพียงเล็กน้อย จึงถือว่าเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ยังสามารถประยุกต์ใช้ได้กับเชื้อเพลิงหลายชนิด (fuel flexibility) และมีอายุการใช้งานที่ยาวนานกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ แต่ยังคงมีข้อจำกัดในการใช้งาน เนื่องจากใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นวัสดุประเภทเซรามิก จึงต้องพิจารณาปัจจัยอีกหลายด้านที่จะทำให้เซลล์สามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ เช่น ความเสถียรของสารที่ใช้ ค่าการขยายตัวทางความร้อนของสาร ความแข็งแรงของวัสดุ เป็นต้น อีกทั้งจากการที่เซลล์ทำงานได้ดีที่อุณหภูมิสูงประมาณ 800-1000 องศาเซลเซียส จึงอาจทำให้วัสดุที่ใช้ภายในเซลล์เกิดการแตกหักเนื่องจากเกิดความเค้นภายในหรือการขยายตัวทางความร้อนของวัสดุที่ใช้ได้ ส่งผลให้อายุการใช้งานของเซลล์สั้นลง จึงมีการลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์ลงมาในช่วงอุณหภูมิปานกลางประมาณ 600-800 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถช่วยยืดอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงได้ แต่ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงตามอุณหภูมิที่ลดลงไป จึงมีการแสวงหาวัสดุใหม่ ๆ ที่จะนำมาใช้เป็นขั้วอิเล็กโทรด เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ที่อุณหภูมิปานกลางให้สูงขึ้น

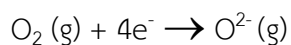
วัสดุที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง ควรมีความสามารถในการนำอิเล็กตรอนและการนำไอออนที่ดี รวมทั้งทำงานในช่วงอุณหภูมิที่สูงได้ ดังนั้นวัสดุที่ใช้ต้องทนทานที่อุณหภูมิสูงและมีคุณสมบัติอื่น ๆ ดังนี้<sup>9</sup>

- แข็งแรงทนทานและเสถียรต่อสภาพแวดล้อมในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง เช่น ทนต่อความดันของแก๊สเชื้อเพลิงที่ใช้ ทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ เป็นต้น
- มีค่าการนำไอออนสูง  $\sigma_0 > 10^{-2}$  ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตร ในแต่ละอุณหภูมิที่ใช้งาน
- มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion coefficients; TECs) ระหว่างสารอิเล็กโทรไลต์และสารที่ใช้เป็นขั้วทางไฟฟ้าที่ใกล้เคียงกัน
- ไม่เกิดปฏิกิริยาระหว่างอิเล็กโทรไลต์และสารที่ใช้เป็นขั้วทางไฟฟ้า
- สามารถคงคุณสมบัติที่อุณหภูมิต่ำ
- ต้นทุนของวัสดุต่ำและมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน

### 1.5.2.1 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง<sup>10</sup>

#### ● ขั้วแคโทด (cathode)

ขั้วแคโทดหรือขั้วออกซิแดนท์ (oxidant electrode) เป็นขั้วที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจน โดยออกไซด์ไอออน ( $O^{2-}$ ) ที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ผ่านขั้วแคโทดไปยังอิเล็กโทรไลต์ดังสมการ

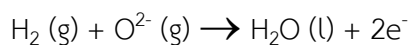


สำหรับขั้วแคโทดที่ใช้งานควรมีคุณสมบัติทั่วไป ดังนี้

1. มีคุณสมบัติของการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนได้ดี
2. สามารถนำอิเล็กตรอนและนำออกไซด์ไอออนได้ดี
3. เสถียรต่อการถูกออกซิไดซ์ตลอดการใช้งาน
4. เป็นตัวเร่งที่ดีในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจน

#### ● ขั้วแอโนด (anode)

ขั้วแอโนดหรือขั้วเชื้อเพลิง (fuel electrode) เป็นขั้วที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเชื้อเพลิง ดังสมการ



สำหรับขั้วแอโนดที่ใช้งานควรมีคุณสมบัติทั่วไป ดังนี้

1. มีคุณสมบัติของการซึมผ่านของเชื้อเพลิงได้ดี
2. มีความสามารถในการนำอิเล็กตรอนได้ดี
3. เสถียรต่อการถูกรีดิวซ์ตลอดการใช้งาน
4. เป็นตัวเร่งที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเชื้อเพลิง

#### ● อิเล็กโทรไลต์ (electrolyte)

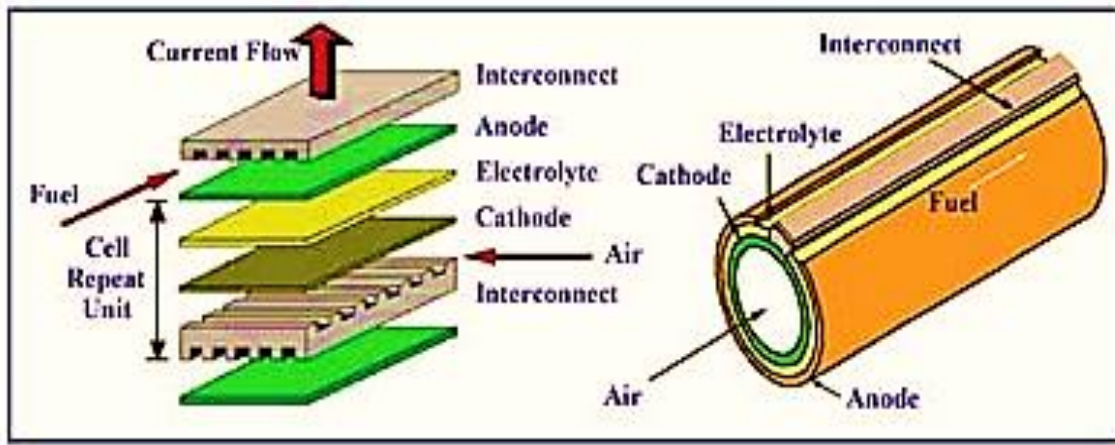
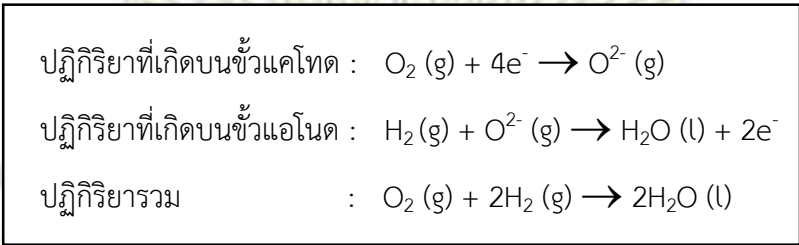
อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เป็นวัสดุเซรามิกที่มีความสามารถในการนำไอออนจากขั้วแคโทดไปยังแอโนดเป็นหลัก

สำหรับอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้งานควรมีคุณสมบัติทั่วไป ดังนี้

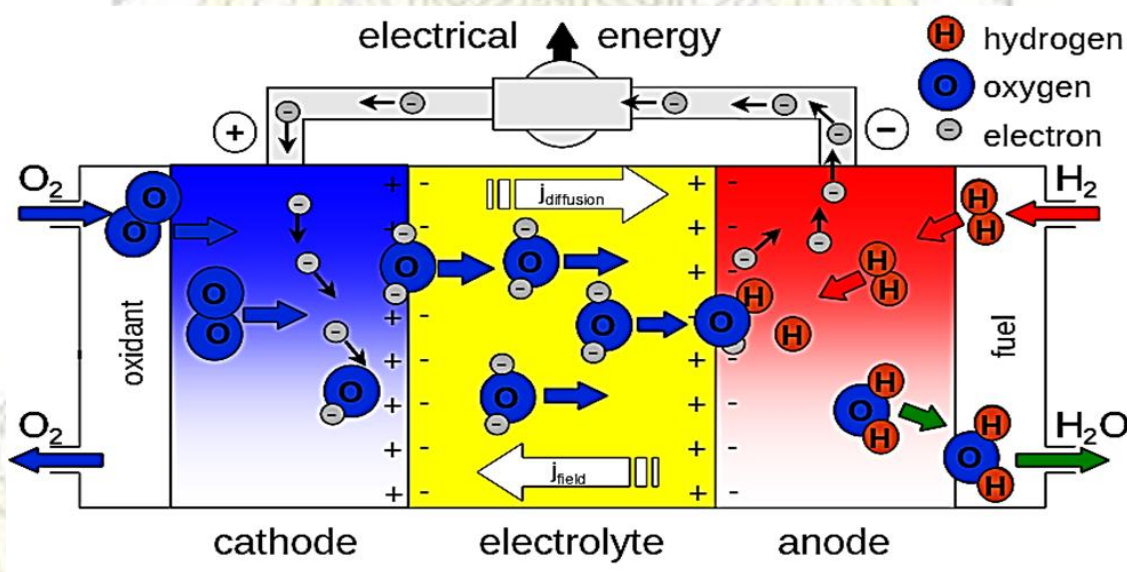
1. มีความสามารถในการนำออกไซด์ไอออนประมาณ 0.01-0.1 ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตร สำหรับความหนาของแผ่นอิเล็กโทรไลต์ 1-100 ไมโครเมตร
2. ไม่นำอิเล็กตรอน เพื่อบังคับให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านวงจรไฟฟ้าภายนอก
3. มีโครงสร้างที่เสถียรและไม่เกิดปฏิกิริยากับขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง

### 1.5.2.2 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง<sup>11</sup>

กระบวนการทางเคมีไฟฟ้าที่เปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง จะเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด และขั้วแอโนด ดังนี้



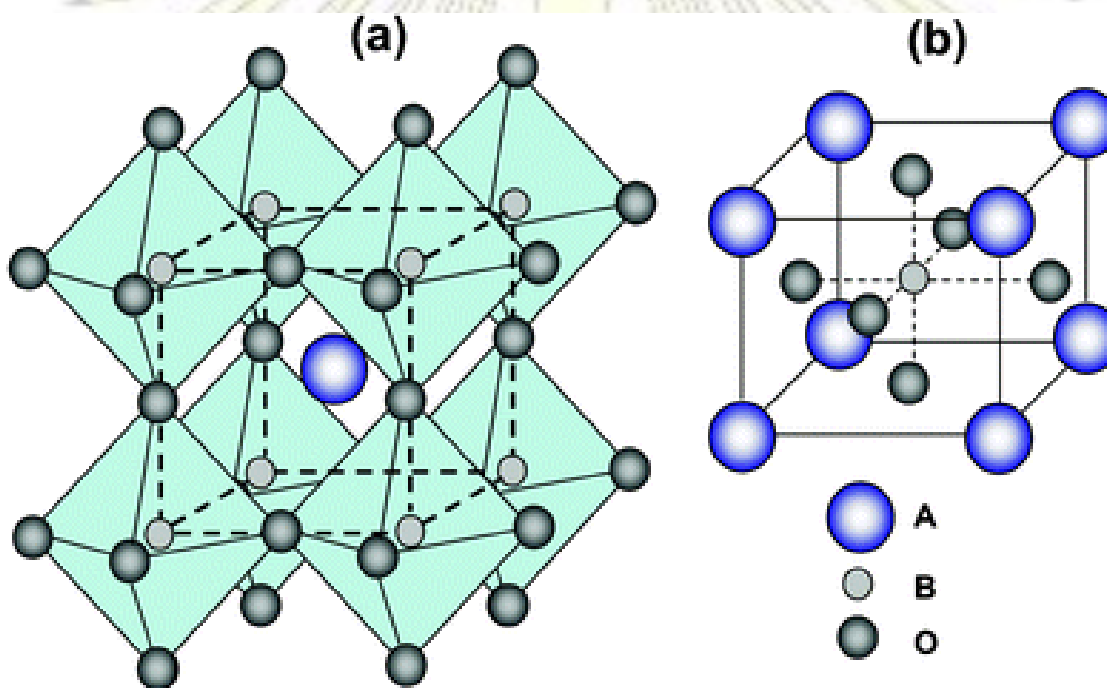
รูปที่ 1.1 แสดงโครงสร้างเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง<sup>12</sup>



รูปที่ 1.2 แสดงการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง<sup>13</sup>

### 1.5.3 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์<sup>14-15</sup> (perovskite structure)

สารประกอบออกไซด์ที่นิยมนำมาใช้เป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง คือสารประกอบเพอโรฟสไกต์ที่มีสูตรทั่วไปของโครงสร้างเป็น  $ABO_3$  โดยที่ A แทนโลหะแอกไทออนขนาดใหญ่ เช่น ประจุ +2 หรือ +3 ส่วน B แทนโลหะทรานซิชันแอกไทออนขนาดเล็ก เช่น ประจุ +3 หรือ +4 และ O คือ อะตอมของออกซิเจน ซึ่งสารประกอบเพอโรฟสไกต์จะมีการจัดเรียงโครงสร้างเป็นแบบ face center cubic (FCC) โดยแอกไทออน A จะจัดเรียงตัวอยู่ที่มุมลูกบาศก์ (cubic) ทั้ง 4 ด้าน เรียกว่า ตำแหน่ง A (A site) ในขณะที่แอกไทออน B จะวางตัวอยู่ที่กึ่งกลางของลูกบาศก์ เรียกว่า ตำแหน่ง B (B site) ส่วน O จะจัดเรียงตัวอยู่ที่กึ่งกลางของหน้าลูกบาศก์ในทุก ๆ ด้านของลูกบาศก์ จากการจัดเรียงตัวเช่นนี้ ทำให้แอกไทออน A มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 12 และแอกไทออน B มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 6 ดังแสดงในรูปที่ 1.3



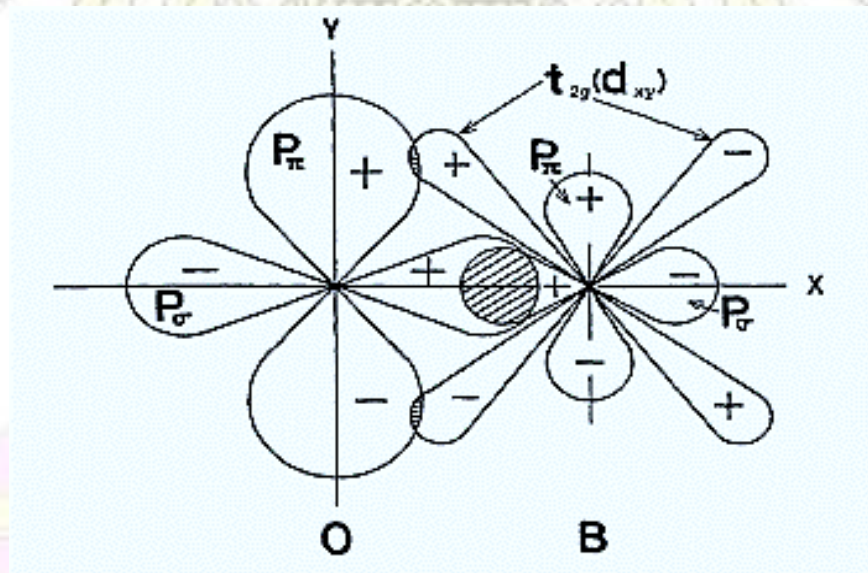
รูปที่ 1.3 แสดงการจัดเรียงตัวของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์<sup>15</sup> (a) corner-sharing ( $BO_6$ ) octahedra with A ions located in 12-coordinated interstice (b) B-site cation at the center of the cell.

### 1.5.3.1 คุณสมบัติการนำไฟฟ้าของเพอร์อฟสไกต์

เมื่อมีการปรับเปลี่ยนสารในโครงสร้างด้วยการแทนที่แคตไอออนอื่นลงไปตำแหน่ง A หรือ B พบว่าโครงสร้างของสารประกอบเพอร์อฟสไกต์ สามารถปรับตัวได้ด้วยการชดเชยประจุ (charge compensation) เช่น เมื่อมีการแทนที่แคตไอออนที่ตำแหน่ง A ด้วยแคตไอออนอื่นที่มีประจุบวกน้อยกว่า จะทำให้ประจุบวกในโครงสร้างน้อยกว่าประจุลบ ดังนั้นเพื่อให้เกิดความสมดุลระหว่างประจุบวกและประจุลบ (electroneutrality) โครงสร้างจะปรับตัว โดยการเพิ่มประจุบวกที่ตำแหน่ง B จะทำให้เกิดช่องว่างของอิเล็กตรอน (electron hole) หรือการลดประจุลบที่ตำแหน่ง O โดยการปล่อยออกไซด์ไอออน ( $O^{2-}$ ) ออกจากโครงสร้าง ทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) ซึ่งมีผลทำให้โครงสร้างเพอร์อฟสไกต์สามารถนำไฟฟ้าได้ทั้งแบบอิเล็กตรอน (electronic conductivity) และแบบไอออน (ionic conductivity) สามารถอธิบายเพิ่มเติมได้ดังนี้

#### 1.5.3.1.1 การนำไฟฟ้าแบบอิเล็กตรอน (electronic conductivity)

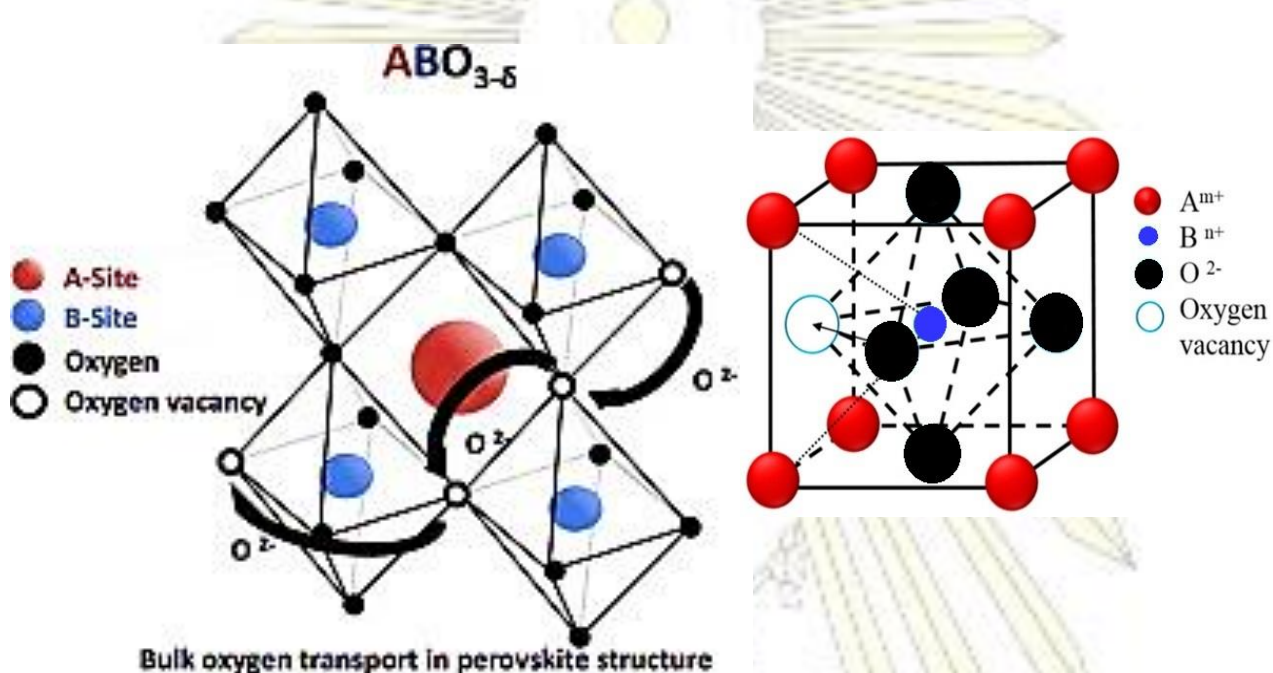
การนำไฟฟ้าแบบอิเล็กตรอนของเพอร์อฟสไกต์ เกิดจากการซ้อนทับกันระหว่างออร์บิทัล  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  และ  $d_{xz}$  ของโลหะทรานซิชันที่ตำแหน่ง B และออร์บิทัล p ของอะตอมออกซิเจน ดังแสดงในรูปที่ 1.4 ทำให้อิเล็กตรอนของโลหะสามารถเคลื่อนที่ไปยังอะตอมของโลหะอื่นได้โดยการเคลื่อนที่ผ่านออร์บิทัล p ของออกซิเจน ดังนั้นเมื่อมีการแทนที่แคตไอออนที่มีประจุน้อยกว่าที่ตำแหน่ง A โครงสร้างจะเกิดการชดเชยประจุด้วยการเพิ่มประจุบวกที่ตำแหน่ง B ส่งผลให้เกิดช่องว่างของอิเล็กตรอน (electron hole) ขึ้นที่ตำแหน่ง B ดังนั้นอิเล็กตรอนจึงสามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น ทำให้โครงสร้างเพอร์อฟสไกต์สามารถนำอิเล็กตรอนได้ดี



รูปที่ 1.4 แสดงพันธะโคเวเลนต์ระหว่างออร์บิทัล  $p_{\pi}$  ของออกซิเจนกับ  $t_{2g}$  d ออร์บิทัลของแคตไอออน B-site<sup>16</sup>

### 1.5.3.1.2 การนำไฟฟ้าแบบไอออน<sup>17-18</sup> (ionic conductivity)

การนำไฟฟ้าแบบไอออน เกิดจากการปรับตัวของโครงสร้างเมื่อมีการแทนที่แคตไอออนที่ตำแหน่ง A ด้วยแคตไอออนที่มีประจุที่น้อยลง ส่งผลให้โครงสร้างเกิดการปรับตัวเพื่อชดเชยประจุ โดยการลดประจุลงด้วยการปล่อยออกไซด์ไอออน ( $O^{2-}$ ) ออกจากโครงสร้าง ทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) ขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 1.5 ส่งผลให้ออกไซด์ไอออน ( $O^{2-}$ ) สามารถเคลื่อนที่ภายในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ได้ง่ายขึ้นและทำให้ออกซิเจนจากภายนอกสามารถซึมผ่านได้ดี จึงทำให้โครงสร้างเพอโรฟสไกต์สามารถนำไอออนได้ดี

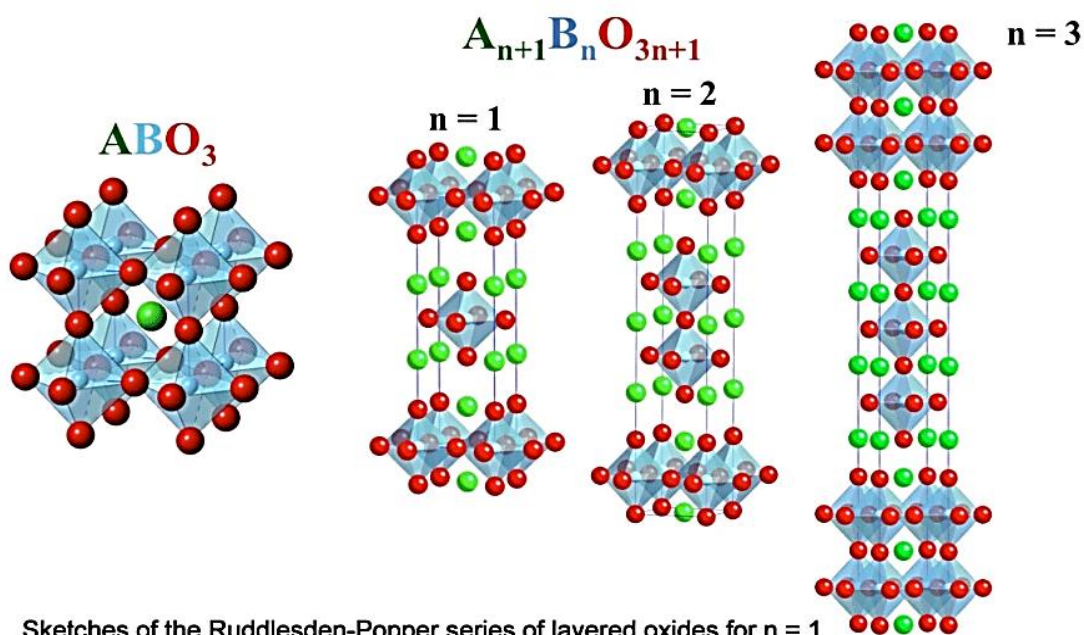
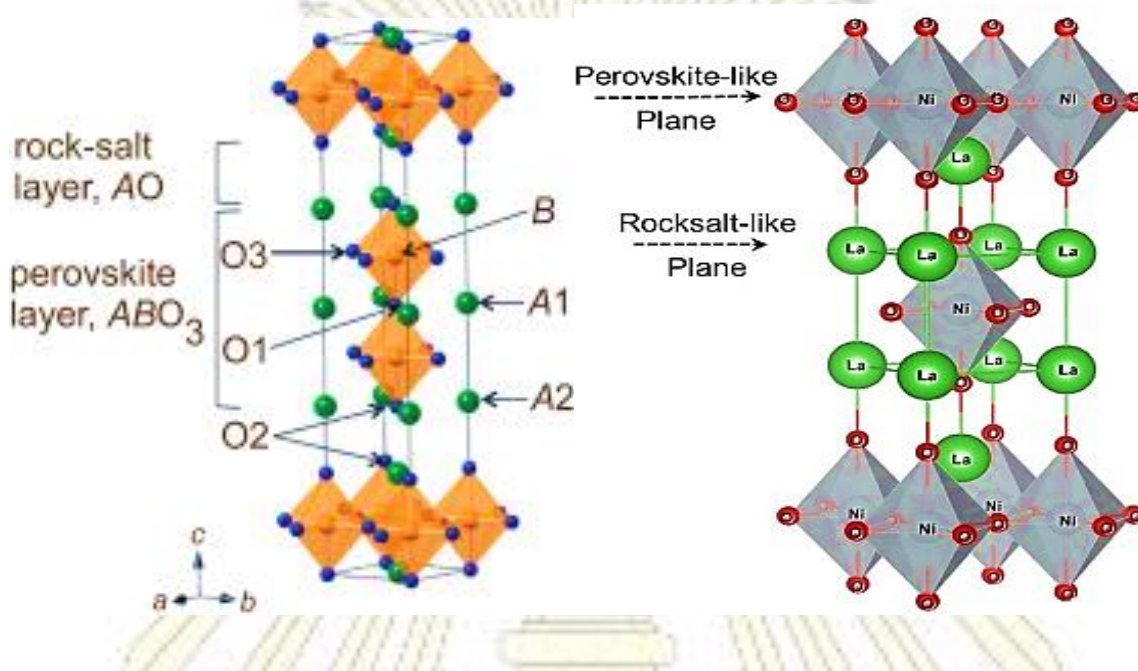


รูปที่ 1.5 แสดงการเคลื่อนที่ของออกไซด์ไอออนผ่านช่องว่างออกซิเจน<sup>17</sup> (ซ้าย) แสดงช่องว่างออกซิเจน<sup>18</sup> (ขวา)

### 1.5.4 โครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper (RP) oxides<sup>19-20</sup>

โครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper (RP) มีสูตรทั่วไปคือ  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3$  และ  $\infty$ ) โดยที่ A แทนแคตไอออน ซึ่งมักเป็นไอออนของธาตุแอลคาไลน์เอิร์ท (alkaline earth) หรือแรร์เอิร์ท (rare earth) อยู่ในตำแหน่ง A (A site) ที่มีอะตอมของออกซิเจนล้อมรอบอยู่ 12 อะตอม จึงมีเลขโคออดิเนชันเป็น 12 ในขณะที่ B แทนแคตไอออนที่มักเป็นโลหะทรานซิชัน (transition metal) อยู่ในตำแหน่ง B (B site) ที่มีอะตอมของออกซิเจนล้อมรอบอยู่ 6 อะตอม จึงมีเลขโคออดิเนชันเป็น 6

โครงสร้างแบบ RP จะประกอบไปด้วย  $n$  ชั้นของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ( $ABO_3$ ) สลับกับโครงสร้างแบบ Rock salt (AO) จำนวน 1 ชั้นสลับกันไปตามแนวแกน C (C-axis) ส่วนในระนาบ ab จะเชื่อมกันด้วยโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์หรือแบบ Rock salt ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบเดียวกันในชั้นนั้น ๆ ดังแสดงในรูปที่ 1.6



Sketches of the Ruddlesden-Popper series of layered oxides for  $n = 1$  (e.g.,  $Sr_2TiO_4$ ),  $2$  (e.g.,  $La_3Ni_2O_7$ ) and  $3$ . Parent,  $n = \infty$ ,  $ABO_3$  structure is also shown on the left.

รูปที่ 1.6 แสดงการจัดเรียงตัวของโครงสร้าง Ruddlesden-Popper (RP) oxides<sup>20</sup>

การเรียงตัวสลับกันของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์และ Rock salt สามารถเขียนสูตรเคมีได้อีกแบบหนึ่ง คือ  $AO(ABO_3)_n$  ซึ่ง  $n$  คือ จำนวนชั้นของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ โดยเขียนสูตรได้ดังต่อไปนี้

- $n = 1$  มีสูตรทั่วไปคือ  $A_2BO_4$  เป็นโครงสร้าง RP ที่ประกอบไปด้วย โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ 1 ชั้น สลับกับโครงสร้าง Rock salt 1 ชั้น เรียงตัวตามแนวแกน C สำหรับตัวอย่างการประยุกต์ใช้งาน  $n = 1$  เช่น  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  ( $Ln = \text{lanthanides}$ ) ที่สังเคราะห์ในบรรยากาศปกติ มักพบว่าเกิดออกซิเจนเกินเข้ามาในโครงสร้าง (oxygen excess,  $\delta$ ) โดยที่อุณหภูมิต่ำ วัสดุ  $La_2NiO_{4+\delta}$  จะมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p-type เนื่องจากการ hopping ของ  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$  แต่ที่อุณหภูมิสูงค่าการนำไฟฟ้า จะเปลี่ยนจากสารกึ่งตัวนำไปเป็นแบบโลหะเนื่องจากโครงสร้างเกิดการสูญเสียออกซิเจนที่อุณหภูมิสูง
- $n = 2$  มีสูตรทั่วไปคือ  $A_3B_2O_7$  เป็นโครงสร้าง RP ที่ประกอบไปด้วย โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ 2 ชั้น สลับกับโครงสร้าง Rock salt 1 ชั้น เรียงตัวตามแนวแกน C สำหรับวัสดุ  $La_3Ni_2O_{7+\delta}$  ที่สังเคราะห์ในบรรยากาศปกติ มักพบว่าเมื่อออกซิเจนขาดหายไปจากโครงสร้าง (oxygen deficient,  $\delta$ ) โดยมักจะเกิดการขาดหายไปของออกซิเจนที่ตำแหน่งของจุดเชื่อมระหว่างชั้นของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์สองชั้นที่อยู่ติดกัน (apical oxygen)
- $n = 3$  มีสูตรทั่วไปคือ  $A_4B_3O_{10}$  เป็นโครงสร้าง RP ที่ประกอบไปด้วย โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ 3 ชั้น สลับกับโครงสร้าง Rock salt 1 ชั้น เรียงตัวตามแนวแกน C
- $n = \infty$  มีสูตรทั่วไปคือ  $ABO_3$  หรือสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์

ทั้งนี้เนื่องจากวัสดุ RP มีค่าการนำไฟฟ้าทั้งแบบอิเล็กทรอนิกส์และแบบไอออนิก (Mixed Ionic and Electronic Conductivity, MIEC) จึงทำให้วัสดุ RP มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูง อย่างไรก็ตาม สมบัติของวัสดุที่มีโครงสร้างแบบ RP จะขึ้นอยู่กับจำนวนชั้นของเพอโรฟสไกต์ ( $n$  layer) ธรรมชาติของแคตไอออน A ความยาวพันธะ มุมระหว่างพันธะ B-O-B และปริมาณของออกซิเจนที่อยู่ในโครงสร้าง

### 1.5.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์สารด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction spectroscopy; XRD)

เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน หรือเทคนิค XRD เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์หาชนิดขององค์ประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและใช้ศึกษาหาโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ยังสามารถนำมาคำนวณหาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ค่าความเป็นผลึก ขนาดของผลึก และความสมบูรณ์ของผลึกได้

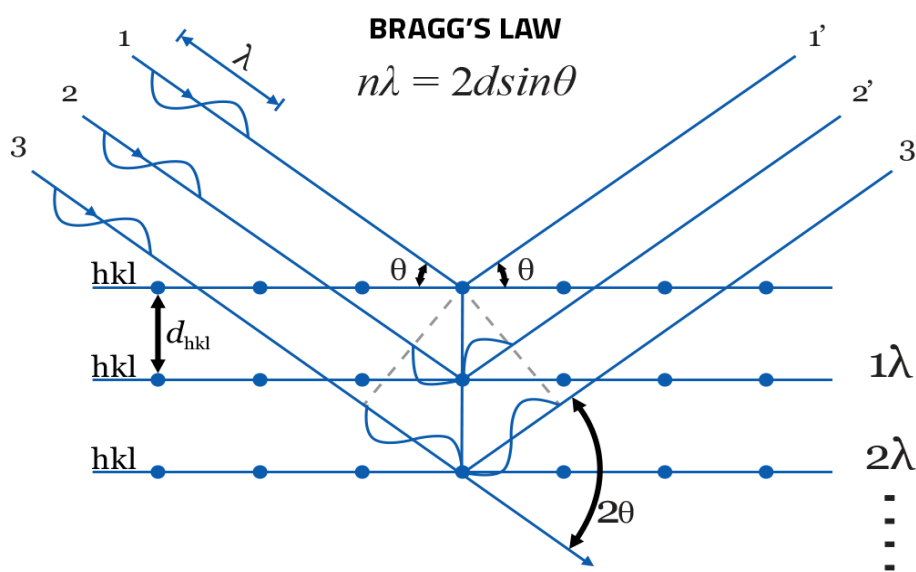


- ข้อดีของเทคนิคนี้ คือ สามารถทำการวิเคราะห์ได้โดยไม่ทำลายสารตัวอย่าง
- ข้อจำกัด คือ ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่าง เพื่อหาปริมาณหรือหาลักษณะประกอบตัวอย่างที่เป็น amorphous ได้ เนื่องจากสารตัวอย่างกลุ่มนี้ จะไม่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แต่อาจสามารถให้ XRD คำนวณหาปริมาณของส่วนที่เป็น amorphous ในตัวอย่างว่ามีสัดส่วนกี่เปอร์เซ็นต์ได้ โดยใช้การเปรียบเทียบกับปริมาณของสารมาตรฐานที่ทราบค่าแน่นอน

### หลักการทํางานของเทคนิค XRD

อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เมื่อตกกระทบกับวัตถุ อนุภาคจะเกิดการหักเหของรังสี แล้วสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์สามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้ เนื่องจากสารตัวอย่างแต่ละชนิดมีการจัดโครงสร้างผลึกแตกต่างกัน มีขนาดของ unit cell ที่ไม่เท่ากัน โดยสารตัวอย่างแต่ละชนิดจะมีรูปแบบเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตแกรม (X-ray diffractogram) เฉพาะตัว

จากการที่เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟร็กชันใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกตัวอย่าง จึงอาศัยหลักการของ Bragg's law ที่ว่า “รังสีเอกซ์จะแทรกสอดกันแบบเสริมมากที่สุด เมื่อมีการกระเจิงแต่ละระนาบด้วยความยาวคลื่นที่แตกต่างกันเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นรังสีเอกซ์” โดยเมื่อรังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียวตกกระทบผลึกหรือโครงสร้างที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระนาบของอะตอมอย่างเป็นระเบียบ จะเกิดการสะท้อนบนระนาบของผลึกแสดงดังรูปที่ 1.7 และเมื่อผลต่างของระยะทางเดินของรังสีเอกซ์มีค่าเท่ากับ จำนวนเท่า (n) ของความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ( $\lambda$ ) จะทำให้เกิดรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เรียกว่า diffraction pattern



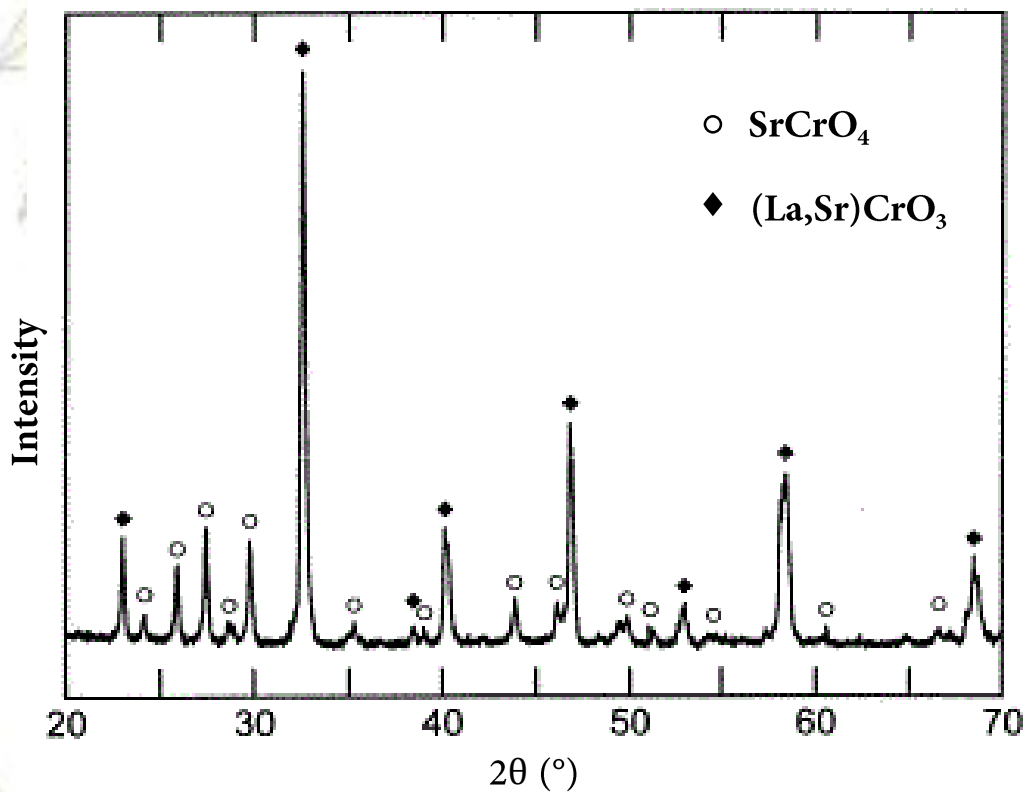
รูปที่ 1.7 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์<sup>21</sup>

Bragg's law

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

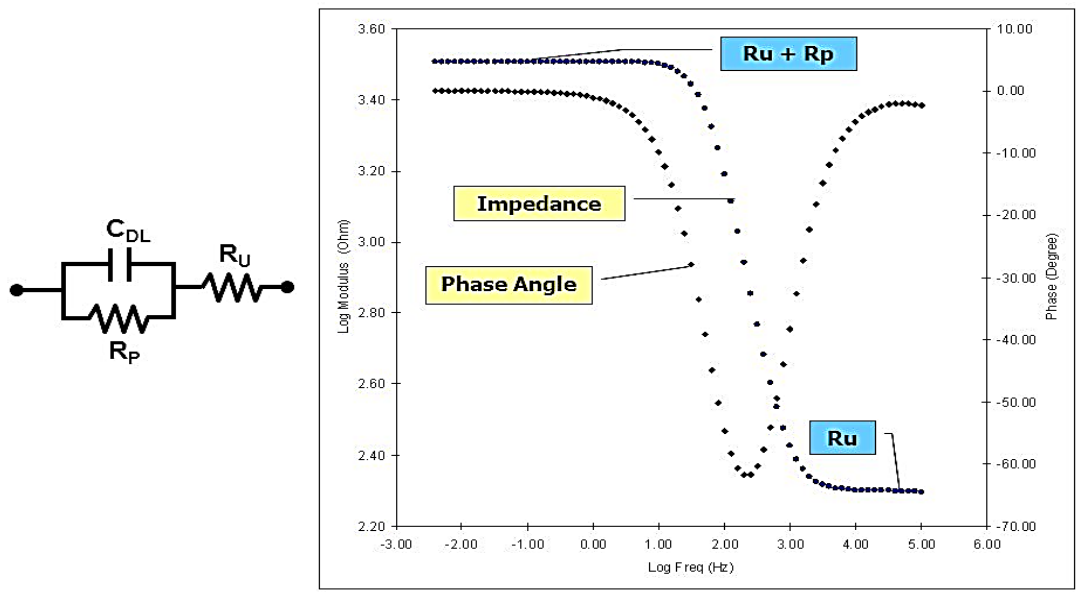
เมื่อ  $n$  คือ เลขจำนวนเต็ม $\theta$  คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์กับระนาบผลึก $d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก ( $h, k, l$ ) $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เอกซเรย์ดิฟแฟรคโตแกรม (X-ray diffractogram) จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ( $2\theta$ ) กับความเข้มพีค (peak intensity) ดังรูปที่ 1.8 ซึ่งค่ามุมที่ได้สามารถนำไปคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบแลตทิซในผลึก ( $d$ ) ได้จากสมการของ Bragg โดยระยะห่างระหว่างระนาบแลตทิซในผลึกนี้จะเป็นค่าเฉพาะตัวของผลึกแต่ละชนิด

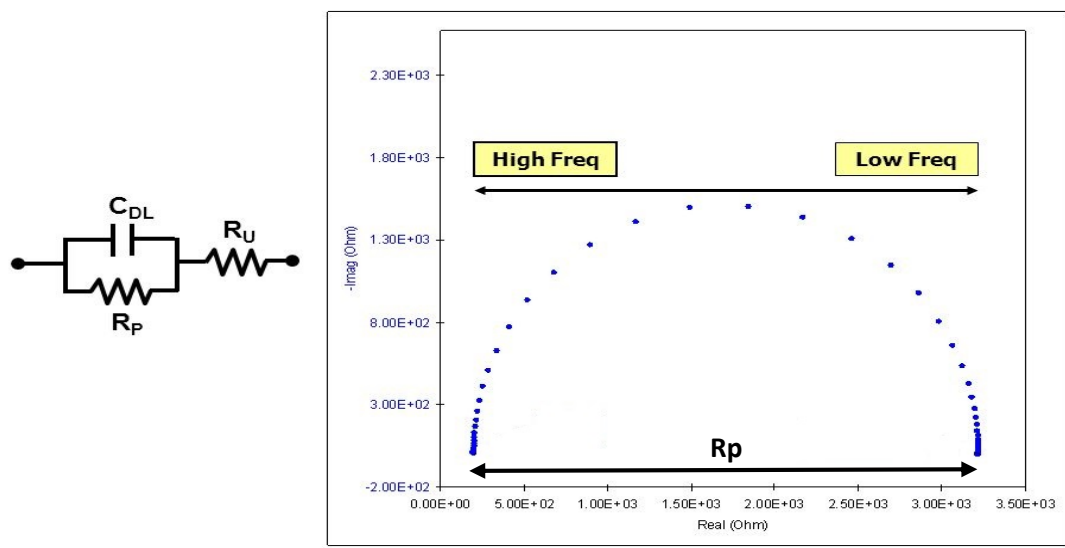
รูปที่ 1.8 แสดงตัวอย่างเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตแกรมของ  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CrO}_3$ <sup>22</sup>

### 1.5.6 การวัดความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า<sup>23</sup> (electrochemical impedance spectroscopy)

การวัดความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าเป็นการวัดความต้านทานภายในของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความถี่ของไฟฟ้ากระแสสลับที่ใช้ ผลที่ได้จากการวัด สามารถแสดงออกมาได้ 2 รูปแบบ คือ Bode plot และ Nyquist plot ซึ่งจากกราฟที่ได้ดังกล่าวจะสามารถแสดงผลขององค์ประกอบภายในของเซลล์เชื้อเพลิง ในรูปของวงจรไฟฟ้าสมมูลของความต้านทานไฟฟ้า (resistance) และตัวเก็บประจุไฟฟ้า (capacitance)



รูปที่ 1.9 ตัวอย่างกราฟ Bode plot



รูปที่ 1.10 ตัวอย่างกราฟ Nyquist plot<sup>23</sup>

โดย R<sub>p</sub> คือ polarization resistance, R<sub>u</sub> คือ solution resistance, C<sub>DL</sub> คือ double-layer capacitance

กราฟที่นำมาใช้ในการวิเคราะห์ความต้านทานระหว่างขั้วไฟฟ้าและอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิง คือ Nyquist plot โดยสามารถคำนวณหาค่าโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน (polarization resistance; Rp) ได้จากผลต่างของความต้านทานที่เป็นจำนวนจริง ( $Z_{\text{real}}$  หรือ  $Z'$ ) บนจุดตัดแกน x

โดยหลักการการทำงานของเทคนิคนี้ขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่เวลาต่างกัน จะให้ค่าสัญญาณไฟฟ้าออกมาแตกต่างกันที่ความถี่ต่าง ๆ หลังจากการทดสอบเสร็จสิ้น ค่าความต้านทาน ( $Z$ ) จะถูกคำนวณและแสดงผลออกมาจากกฎของโอห์ม

$$Z = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V \cos(\omega t)}{I \cos(\omega t - \varphi)} = Z_0 (\cos \varphi + j \sin \varphi) = Z_{re} + j Z_{im}$$

เมื่อ  $j$  คือ เลขจำนวนเชิงซ้อน

$V$  คือ ค่าความต่างศักย์ที่ใช้ (โวลต์)

$I$  คือ ค่าของกระแสไฟฟ้าที่ได้ (แอมแปร์)

$\varphi$  คือ เฟสที่เปลี่ยนแปลงจากสัญญาณที่เริ่มต้น

$\omega$  คือ ความถี่ที่ใช้ (เฮิรตซ์)

$Z$  คือ ค่าความต้านทานที่วัดได้ (โอห์ม)

$Z_{re}$  คือ ความต้านทานที่เป็นจำนวนจริง (โอห์ม)

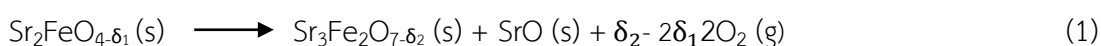
$Z_{im}$  คือ ค่าความต้านทานที่เป็นจำนวนจินตภาพ (โอห์ม)

$t$  คือ เวลา (วินาที)

## 1.6 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 2004 Onuma และคณะ<sup>24</sup> ได้ศึกษาปริมาณของออกซิเจนที่สูญเสียออกจากโครงสร้าง (the oxygen nonstoichiometry;  $\delta$ ) แบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite;  $\text{ABO}_3$ ) ของสารที่ใช้เป็นขั้วแคโทด  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1-0.3$ ) โดยวัดปริมาณออกซิเจนด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA) พบว่าการสูญเสียออกซิเจนเกี่ยวข้องกับปัจจัยหลายประการ ได้แก่ ความดันออกซิเจนจากภายนอก อุณหภูมิ และปริมาณ Ca ที่โดปลงไป โดยการแทนที่ Ca ลงไปที่ La พบว่า ถ้าความดันออกซิเจนจากภายนอกมีค่าสูง น้ำหนักสารจะคงที่ เนื่องจากไม่มีการสูญเสียออกซิเจนออกจากโครงสร้าง (stoichiometric;  $\delta = 0$ ) ทำให้โครงสร้างขดเซยประจุบวกที่เกิดขึ้นจากการเสียอิเล็กตรอนด้วยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจาก  $\text{Cr}^{3+}$  ไปเป็น  $\text{Cr}^{4+}$  ทำให้เกิดช่องว่างอิเล็กตรอนมากขึ้น ส่งผลให้มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้น แต่ถ้าความดันออกซิเจนจากภายนอกมีค่าต่ำ การขดเซยประจุจะเกิดจากการเสียออกซิเจนออกจากโครงสร้าง เกิดเป็นช่องว่างของออกซิเจนขึ้น น้ำหนักของสารที่ชั่งได้จึงลดลงตามปริมาณ Ca ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากการโดป Ca เพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่า  $\delta$  จะสูงขึ้น นั่นคือยิ่งอุณหภูมิสูงปริมาณออกซิเจนจะยิ่งลดลง และจากการแทนที่ด้วย Ca หรือ Sr ลงใน La พบว่าให้ค่า  $\delta$  ที่ไม่แตกต่างกัน เนื่องจากค่า  $\delta$  ไม่ขึ้นกับชนิดของธาตุ แต่ขึ้นกับปริมาณของธาตุหรือแคตไอออนที่เข้ามาแทนที่ในตำแหน่ง A

ในปี ค.ศ. 2004 Fossdal และคณะ<sup>25</sup> ได้ทำการศึกษา phase equilibrium ในระบบ  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$  พบว่าเฟส Ruddlesden-Popper ของ  $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$  และ  $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  เกิดการแตกตัวในอากาศที่อุณหภูมิ  $930 \pm 10$  องศาเซลเซียส และ  $850 \pm 25$  องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เฟสของ  $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$  และ  $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  บางส่วนจะเกิดการสลายตัว ดังสมการที่ 1 และ 2 ตามลำดับ ซึ่งเฟสอื่นที่เกิดขึ้นมานี้จะมีความเข้มข้นสูงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น



ในปี ค.ศ. 2009 Torres-Garibay และคณะ<sup>26</sup> ได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งที่ใช้ yttria-stabilized zirconia (YSZ) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ใช้ YSZ/Ni เป็นขั้วแอโนด และใช้ขั้วแคโทดที่มีโครงสร้างต่างกัน แต่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เป็นพื้นฐานเหมือนกัน โดยสังเคราะห์สารที่ใช้เป็นขั้วแคโทดที่มีโครงสร้างดังนี้ เพอโรฟสไกต์ (perovskite) ;  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ , ดับเบิลเพอโรฟสไกต์ (double perovskite) ;  $\text{Sr}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{1.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{7-\delta}$  และ Ruddlesden-Popper;  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$  ซึ่งเมื่อทำการเปรียบเทียบค่ากำลังไฟฟ้าของสารตัวอย่างทั้ง 3 ชนิด พบว่า ที่ 800 องศาเซลเซียส เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้สาร  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$  เป็นขั้วแคโทด ให้ค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุด 0.738 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ในขณะที่  $\text{Sr}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{1.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{7-\delta}$  และ  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  ให้ค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุด 0.372 และ 0.378 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่ง  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$  ให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุด ถึงแม้

จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่ไม่มากนัก โดยประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งที่เพิ่มมากขึ้นจากการใช้  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$  เป็นขั้วแคโทด อาจเป็นผลมาจากการเร่งปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) ของแก๊สออกซิเจนที่ขั้วแคโทดสูงขึ้น

ในปี ค.ศ. 2015 Chaianansutcharit และคณะ<sup>27</sup> ได้ทำการศึกษาการใช้สารในกลุ่ม  $\text{LnSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{and Gd}$ ) ซึ่งมีโครงสร้างแบบ Ruddlesden Popper type oxides (RP;  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ) เป็นขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งที่ทำงานในช่วงอุณหภูมิปานกลาง 600-800 องศาเซลเซียส พบว่า  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  (PSFO10) ให้ประสิทธิภาพของขั้วแคโทดสูงที่สุด โดยเมื่อทำการวัดค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์เดี่ยวที่ใช้ PSFO10 เป็นขั้วแคโทด ใช้  $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$  เป็นขั้วแอโนด และใช้  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  (LSGM) ที่มีความหนา 0.3 มิลลิเมตร เป็นอิเล็กโทรไลต์ พบว่าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส วัดค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดได้ 0.51 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งเป็นสารที่ใช้เป็นขั้วแคโทดที่ให้ค่ากำลังไฟฟ้าสูงที่สุดในกลุ่ม  $\text{LnSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  เนื่องจากให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่ต่ำที่สุด นอกจากนี้จากการศึกษาผลของ cathodic overpotential พบว่า  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  (PSFO10) ให้ค่าที่ต่ำกว่า 100 mV สอดคล้องกับค่าสัมประสิทธิ์การแลกเปลี่ยนพื้นผิว (the surface exchange coefficients;  $k$ ) ของ PSFO10 ที่มีค่า  $5.21 \times 10^{-7} \text{ S}^{-1}$  ซึ่งค่อนข้างสูง จึงทำให้พื้นที่ในการทำให้โมเลกุลของออกซิเจนแตกตัวเกิดเป็นออกไซด์ไอออนได้มาก และเกิดการถ่ายเทประจุได้ดี จึงส่งผลให้มีค่า cathodic overpotential ที่ต่ำ นอกจากนี้ PSFO10 ยังมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงอีกด้วย เนื่องจากเมื่อทำการศึกษาสถานะเลขออกซิเดชันของอะตอมด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) พบพีก  $3d_{5/2}$  ซึ่งเป็นของ  $\text{Pr}^{4+}$  ที่มีความเข้มสูงกว่าพีก  $3d_{3/2}$  ของ  $\text{Pr}^{3+}$  แสดงให้เห็นว่าใน PSFO10 มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจาก  $\text{Pr}^{3+}$  ไปเป็น  $\text{Pr}^{4+}$  ทำให้เกิดช่องว่างอิเล็กตรอนมากขึ้น จึงทำให้มีการนำไฟฟ้าที่สูง

ในปี ค.ศ. 2016 Chaianansutcharit และคณะ<sup>28</sup> ได้ทำการสังเคราะห์สาร  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_{3-y}\text{Ni}_y\text{O}_{10-\delta}$  (PSFNO10,  $0 < y < 0.2$ ) สำหรับใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งที่ทำงานในช่วงอุณหภูมิปานกลางประมาณ 600-800 องศาเซลเซียส โดยทำการแทนที่ Ni ลงใน  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  (PSFO10) พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 80-800 องศาเซลเซียส เมื่อโด๊ป Ni ( $y = 0.1$  และ  $0.2$ ) ลงไปใน PSFO10 ทำให้ค่าเฉลี่ยสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนลดลงจาก  $15.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (Ni = 10 เปอร์เซ็นต์โมล) ไปเป็น  $14.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (Ni = 20 เปอร์เซ็นต์โมล) เนื่องจากการแทนที่ Fe ด้วย Ni อาจทำให้ Fe หรือ Pr เกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน ส่งผลให้เซลล์มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น นอกจากนี้เมื่อทำการวัดค่ากำลังไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยว โดยใช้สาร LSGM เป็นอิเล็กโทรไลต์ ใช้สาร  $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$  เป็นขั้วแอโนด และใช้สาร  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_{3-y}\text{Ni}_y\text{O}_{10-\delta}$  ( $y = 0.1$  และ  $0.2$ ) เป็นขั้วแคโทด พบว่า  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_{2.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{10-\delta}$  ให้ค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุด 679 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร มากกว่า  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_{2.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{10-\delta}$  และ  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ที่วัดค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดได้ 469 และ 514 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า การแทนที่ Fe ด้วย Ni ทำให้พารามิเตอร์ของเซลล์ (unit cell parameter) และขนาดของผลึกเล็กลง เนื่องจาก Ni มีขนาดของไอออนที่เล็กกว่า Fe ส่วนการนำไฟฟ้าของ PSFNO10 ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส พบว่าให้ค่าการนำไฟฟ้าประมาณ 140 ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตร ( $\text{S cm}^{-1}$ ) และมีค่าการนำไฟฟ้าลดลงเมื่อ

อุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีการเสียออกซิเจนออกจากโครงสร้างมากขึ้นรวมทั้งการเกิดรีดักชันของ  $\text{Fe}^{4+}$  ไปเป็น  $\text{Fe}^{3+}$  ด้วย

ในปี ค.ศ. 2016 Fu และคณะ<sup>29</sup> ได้ศึกษาผลของการแทนที่แคตไอออนที่ตำแหน่ง A ของโครงสร้างดับเบิลเพอโรฟสไกต์ (double perovskite) โดยการแทนที่ Ca ลงใน  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $x = 0.1-0.4$ ; PCBCO) พบว่า การแทนที่ Ca ลงที่ตำแหน่ง A มีผลต่อพารามิเตอร์ของเซลล์ (unit cell parameter) เพียงเล็กน้อย เมื่อศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (the thermal expansion coefficients; TECs) พบว่า มีค่าลดลงตามเปอร์เซ็นต์โดยโมลของ Ca ที่เพิ่มขึ้น จาก  $22.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ที่  $x = 0.1$  ลดลงเป็น  $19.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ที่  $x = 0.3$  เนื่องจากการแทนที่  $\text{Ca}^{2+}$  ลงไปที่ Pr จะทำให้  $\text{Co}^{3+}$  อยู่ที่ intermediate spin state ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของ spin state จาก low spin ไปเป็น high spin จึงลดการขยายตัวของแลตทิซ และเมื่อทำการวัดค่าการนำไฟฟ้า วัดค่าได้ประมาณ  $320 \text{ S cm}^{-1}$  อย่างไรก็ตามเมื่อแทนที่ Ca ที่ตำแหน่ง A ให้มีเปอร์เซ็นต์โดยโมลเพิ่มขึ้น จะทำให้มีค่าการนำไฟฟ้าที่ลดลง เนื่องจากเกิดช่องว่างของออกซิเจนที่มากขึ้น จึงเกิดการรบกวนศักย์ไฟฟ้าของ Co-O-Co และทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันจาก  $\text{Co}^{4+}$  ไปเป็น  $\text{Co}^{3+}$  ส่งผลให้  $\text{Co}^{4+}$  ซึ่งเป็นตัวพาประจุลดลง อิเล็กตรอนจึงเคลื่อนที่ได้จำกัด การนำไฟฟ้าจึงลดลง นอกจากนี้เมื่อทำการวัดค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์เดี่ยวที่ใช้  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  (SDC) ซึ่งมีความหนา 0.3 มิลลิเมตร เป็นอิเล็กโทรไลต์ พบว่า การโดป Ca ลงไป 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ( $x = 0.1$ ) ให้ค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุด  $646.5$  มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร เมื่อโดป Ca ในปริมาณที่มากขึ้น พบว่าค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดที่ได้จะลดลง เนื่องจากมีช่องว่างของออกซิเจนที่มากเกินไป ทำให้เกิด defect clusters ส่งผลให้การไหลของออกซิเจนในโครงสร้างเกิดได้ไม่ดี ซึ่งสอดคล้องกับค่าความต้านทานเฉพาะพื้นที่ (the area specific resistances; ASRs) โดยที่  $x = 0.1$  วัดค่า ASRs ได้  $0.081$  โอห์มต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งเพิ่มขึ้นตามปริมาณของการโดป Ca ที่เพิ่มขึ้น จึงทำให้ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง

## บทที่ 2 วิธีการทดลอง

### 2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

#### 2.1.1 เตาเผา (Furnace)

เตาเผายี่ห้อ Nabertherm รุ่น P330 ใช้สำหรับเผาแคลไซต์ และซินเตอร์สารที่อุณหภูมิสูง ในขั้นตอนการสังเคราะห์สารที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ ขั้วแอโนด และแคโทด ให้โครงสร้างจัดเรียงตัวเป็นเพอรอฟสไกต์และ Ruddlesden-Popper

การเผาแคลไซต์ (calcine) เป็นการเผาเพื่อกำจัดความชื้นในโครงสร้างและสารประกอบอินทรีย์ต่าง ๆ ที่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เพอรอฟสไกต์และ Ruddlesden-Popper โดยการเผาแคลไซต์จะมีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกและองค์ประกอบทางเคมีเช่นกัน แต่ไม่มากนัก ส่วนการเผาซินเตอร์ (sinter) เป็นการให้ความร้อนภายใต้ภาวะการควบคุมบรรยากาศที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของโลหะ แต่สูงเพียงพอที่จะทำให้เกิดพันธะระหว่างอนุภาคเชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างผลึก

#### 2.1.2 เครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์ (Potentiometer)

เครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์ PGSTAT302N พร้อมด้วย FRA32M ยี่ห้อ Metrohm รุ่น Autolab AUT84200 ใช้สำหรับวัดความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าระหว่างสารอิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้า

#### 2.1.3 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD)

เครื่อง XRD รุ่น DMAX 2200 Ultima ใช้ตรวจสอบโครงสร้างของสารเพอรอฟสไกต์และ Ruddlesden-Popper ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้  $\text{Cu K}\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดแสง ทำการวิเคราะห์โครงสร้างในช่วง 10-80 องศา



## 2.2 สารเคมี

ตารางที่ 2.1 แสดงข้อมูลของสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี	มวลโมเลกุล (g/mol)	ความบริสุทธิ์ (%)	บริษัทที่ผลิต
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1021.44	99.9	SIGMA-ALDRICH
SrCO <sub>3</sub>	147.63	≥99.9	SIGMA-ALDRICH
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159.6922	81	Ajax Finechem
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325.81	99.99	Wako
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	187.44	≥99.99	SIGMA-ALDRICH
MgO	40.30	≥98.0	Fluka
NiO	74.6928	99	SIGMA-ALDRICH
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	404.00	≥98	SIGMA-ALDRICH
Ethyl Cellulose	-	-	SIGMA-ALDRICH
2,2,4-trimethyl-1,3-pentenediol	216.32	99	SIGMA-ALDRICH

## 2.3 วิธีการทดลอง

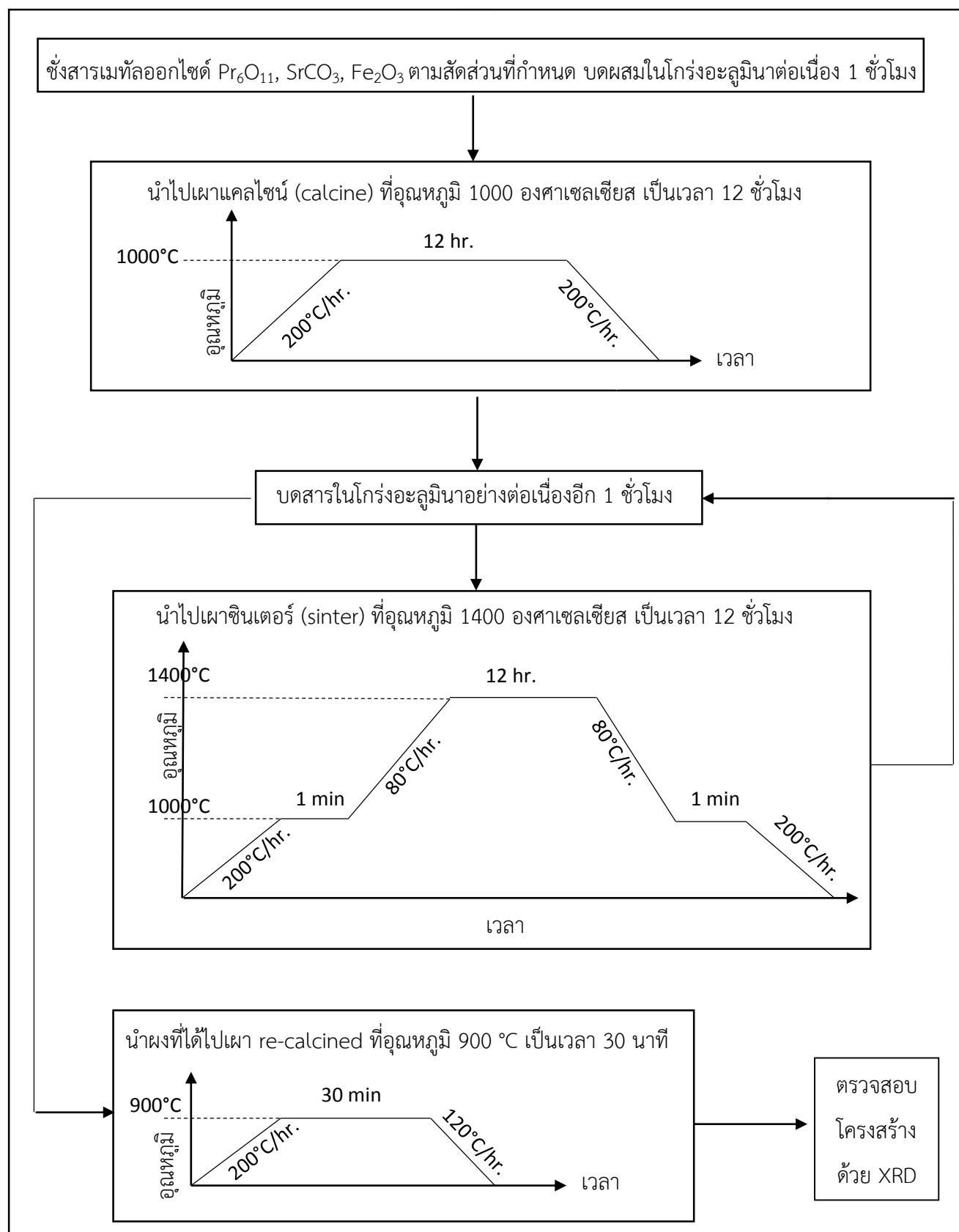
### 2.3.1 การสังเคราะห์สารที่ใช้เป็นขั้วแคโทด

#### 2.3.1.1 เตรียมสาร Ruddlesden-Popper Pr<sub>x</sub>Sr<sub>4-x</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>10-δ</sub> (PSFO10)

เตรียมสาร Pr<sub>x</sub>Sr<sub>4-x</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>10-δ</sub> (x = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1 และ 1.2) เพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดด้วยวิธี solid state reaction โดยชั่งสารตามสัดส่วนโดยโมลดังตารางที่ 2.2 และสังเคราะห์ตามขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 2.1

ตารางที่ 2.2 แสดงปริมาณของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ PSFO10 ปริมาณ 5 กรัมด้วยวิธี solid state reaction

สาร	ปริมาณโมล Pr	ปริมาณสารที่ใช้ (กรัม)		
		Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	SrCO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pr <sub>0.8</sub> Sr <sub>3.2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>10-δ</sub>	x = 0.8	0.9449	3.2778	1.6620
Pr <sub>0.9</sub> Sr <sub>3.1</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>10-δ</sub>	x = 0.9	1.0553	3.1520	1.6498
Pr <sub>1.0</sub> Sr <sub>3.0</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>10-δ</sub>	x = 1.0	1.1640	3.0281	1.6378
Pr <sub>1.1</sub> Sr <sub>2.9</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>10-δ</sub>	x = 1.1	1.2711	2.9060	1.6259
Pr <sub>1.2</sub> Sr <sub>2.8</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>10-δ</sub>	x = 1.2	1.3767	2.7856	1.6142



รูปที่ 2.1 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ PSFO10 ด้วยวิธี solid state reaction

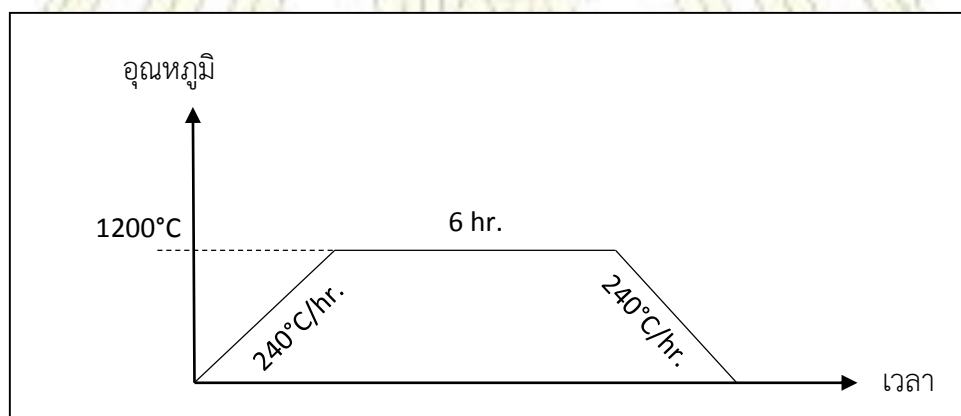
### 2.3.1.2 เตรียมสารเพอรอฟสไกต์ $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$

เตรียมสารเพอรอฟสไกต์  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  เพื่อนำไปใช้เป็นขั้วแคโทดเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์กับสาร RP type  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$  โดยชั่งสารตามสัดส่วนโดยโมลดังตารางที่ 2.3 และสังเคราะห์ตามขั้นตอนในรูปที่ 2.1 ตารางที่ 2.3 แสดงปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  ปริมาณ 5 กรัมด้วยวิธี solid state reaction

สาร	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	$\text{SrCO}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
ปริมาณสารที่ใช้ (กรัม)	1.2073	2.0939	1.6988

### 2.3.2 การสังเคราะห์สาร $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$ เพื่อใช้เป็นขั้วแอโนด ด้วยวิธี solid state reaction

- 1) ชั่งสาร  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{NiO}$  ในอัตราส่วน 1:9 โดยละลาย  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ด้วยน้ำกลั่นประมาณ 100 มิลลิลิตร จากนั้นให้ความร้อน 30 นาที นำสาร  $\text{NiO}$  ที่ละลายในน้ำกลั่น เทลงในบีกเกอร์ที่มีสารละลาย  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  แล้วให้ความร้อนจนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีน้ำตาลเข้ม จากนั้นให้ความร้อนต่อจนสารละลายระเหยหมด
- 2) นำผงสีน้ำตาลเข้มที่ได้ไปกำจัด  $\text{NO}_x$  ด้วยการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นบดผงสีน้ำตาล 1 ชั่วโมง
- 3) นำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ จะได้  $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$



รูปที่ 2.2 แสดง calcination condition ของสารที่ใช้เป็นขั้วแอโนด

### 2.3.3 การสังเคราะห์เพอโรฟสไกต์ (perovskite) ด้วยวิธี solid state reaction

- เตรียมสารเพอโรฟสไกต์  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  (LSGM) เพื่อใช้เป็นสารอิเล็กโทรไลต์

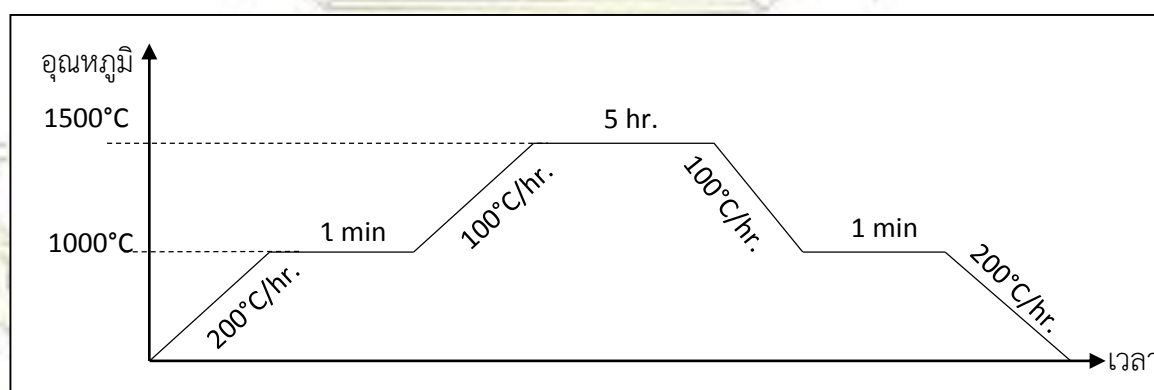
ชั่งน้ำหนักสารตามสัดส่วนโดยโมล ดังตารางที่ 2.4 บดสารด้วยโกร่งอะลูมิเนียมอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำสารที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเผาเพิ่มอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง จากนั้นนำผงสีขาวที่ได้ไปบดอย่างต่อเนื่องอีก 1 ชั่วโมง จะได้ผงเพอโรฟสไกต์

ตารางที่ 2.4 แสดงปริมาณของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ LSGM ปริมาณ 8 กรัม ด้วยวิธี solid state reaction

สาร	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{SrCO}_3$	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$
ปริมาณสารที่ใช้ (กรัม)	4.8384	0.4872	2.4743	0.2660

- เตรียมแผ่นเมมเบรนของเพอโรฟสไกต์ มีขั้นตอนดังนี้

- อัดขึ้นรูปแบบแห้ง โดยชั่งสารเพอโรฟสไกต์วัตถุดิบที่เตรียมได้ น้ำหนักประมาณ 1.6 กรัม มาอัดแผ่นเมมเบรน ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 20 มิลลิเมตร และความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก (hydraulic press) ที่ความดัน 3 ตัน เป็นเวลา 2 นาที
- นำแผ่นที่อัดขึ้นรูปแบบแห้งเรียบร้อยแล้วมาอัดขึ้นรูปด้วยเทคนิค cold isostatic pressing (CIP) เพื่อเพิ่มความหนาแน่นและความแข็งแรงให้กับแผ่นเมมเบรน โดยอาศัยหลักการให้ความดันที่เท่ากันทุกทิศทางในสภาพแวดล้อมที่เป็นน้ำด้วยความดัน 10 ตัน เป็นเวลา 30 นาที โดยก่อนนำแผ่นเมมเบรนเข้าเครื่อง CIP ต้องนำแผ่นเมมเบรนมาห่อหุ้มด้วยถุงยาง ใช้ปั๊มดูดอากาศออกจากถุงยางและรัดปิดให้สนิทเพื่อป้องกันไม่ให้แผ่นเมมเบรนปนเปื้อนจากของเหลวที่อยู่ภายในเครื่อง CIP
- นำแผ่นเมมเบรนไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเผาเพิ่มอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง จนถึงอุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ตามด้วยอัตราการเผาเพิ่มอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง จนถึงอุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูป 2.3



รูปที่ 2.3 แสดง sintering condition สำหรับแผ่นเมมเบรน LSGM

### 2.3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างของสารด้วยเทคนิค XRD

นำแผ่นเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ สารแอนด และสารแคโทดที่เตรียมได้มาพิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD โดยทำการวิเคราะห์ 2 $\theta$  ในช่วง 10-80 องศา ความกว้างของสลิต (DS/SS/RS) เท่ากับ 0.5 องศา, 0.5 องศา และ 0.30 มิลลิเมตร ตามลำดับ ด้วยอัตราเร็วในการสแกน 5 องศาต่อนาที

### 2.3.5 การเตรียมเซลล์เดี่ยว (single cell)

- 1) นำแผ่นอิเล็กโทรไลต์ที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์วัฏภาคเดี่ยวมาขัดด้วยเครื่องขัดแผ่นให้มีความหนาประมาณ 0.28-0.30 มิลลิเมตร และใช้กระดาษทรายขัดบริเวณผิวหน้าให้เรียบอีกครั้ง
- 2) เตรียม slurry ของสารที่ใช้เป็นแคโทดและแอนด โดยชั่งสารที่ใช้เป็นแคโทดและแอนดให้มีน้ำหนักประมาณ 0.5 กรัม บดผสมกับ ethyl cellulose น้ำหนักประมาณ 0.03 กรัม ซึ่งเป็นสารยึดเกาะ (binder) และใช้ 2,2,4-trimethyl-1,3-pentenediol ประมาณ 11-15 หยด เป็นตัวทำละลาย
- 3) นำ slurry ของสารที่ใช้เป็นแคโทดและแอนดที่เตรียมได้ มาเคลือบลงบนแผ่นอิเล็กโทรไลต์ โดยเคลือบสารที่ใช้เป็นแอนดและแคโทดคนละด้าน ให้มีความกว้างประมาณ 0.4 เซนติเมตร จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที เพื่อระเหยตัวทำละลาย
- 4) นำเซลล์เดี่ยวที่เตรียมได้นี้ไปทำการเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เพื่อให้สารที่ใช้เป็นแคโทดและแอนด ยึดติดแน่นบนแผ่นอิเล็กโทรไลต์ เป็นเวลา 30 นาที ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง

### 2.3.6 การวัดกำลังไฟฟ้า (power density)

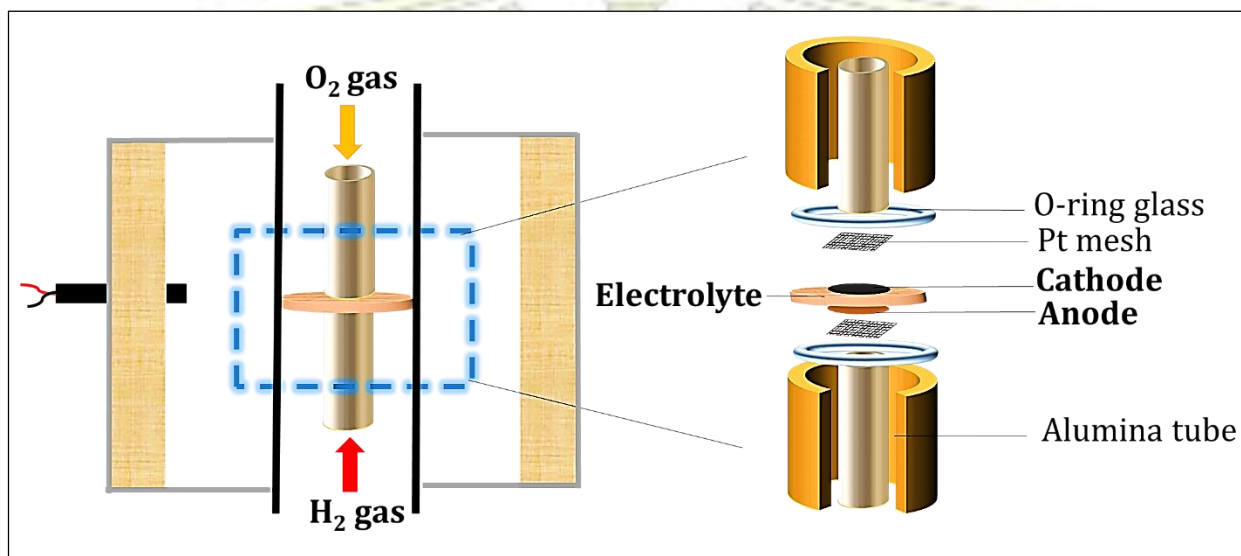
วัดกำลังไฟฟ้า (power density) ของเซลล์เดี่ยว ซึ่งได้จากการนำแผ่นเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ LSGM ที่ผ่านการเคลือบด้วยสารขั้วแคโทด RP PSFO10 และขั้วแอนด NiO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มาติดด้วยแก้วที่มีความหนาประมาณ 0.50-0.55 มิลลิเมตรทั้งสองด้าน เพื่อป้องกันการรั่วของแก๊สออกจากท่ออะลูมินา จากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที เพื่อให้แก้วหลอมเหลว แล้วลดอุณหภูมิลงจนถึง 800 องศาเซลเซียส เพื่อให้แก้วที่หลอมเหลวเชื่อมปิดท่ออะลูมินาได้สนิท เปิดวาล์วแก๊สออกซิเจนและแก๊สไฮโดรเจน โดยให้แก๊สออกซิเจนไหลผ่านที่ขั้วแคโทด ส่วนแก๊สไฮโดรเจนให้ไหลผ่านที่ขั้วแอนด ด้วยอัตราการไหลของแก๊สเท่ากับ 100 มิลลิลิตรต่ออนาที จากนั้นให้กระแสไฟฟ้าผ่านเส้นลวดแพลตตินัม วัดค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้ว สามารถคำนวณค่ากำลังไฟฟ้าจากสมการดังนี้

$$P = I \cdot V$$

เมื่อ  $P$  คือ กำลังไฟฟ้าของเซลล์ ( $\text{mW cm}^{-2}$ )

$I$  คือ กระแสไฟฟ้าที่ให้เซลล์ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )

$V$  คือ ค่าความต่างศักย์ที่วัดได้ (V)



รูปที่ 2.4 แสดงการตั้งเซลล์เต็ยวบน reactor เพื่อวัดค่ากำลังไฟฟ้าและความต้านทานภายในเซลล์

### 2.3.7 การวัดความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า

นำเซลล์เต็ยวมาวัดความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า โดยแผ่นเมมเบรนเป็นสาร LSGM เคลือบด้วยสาร PSFO10 ซึ่งเป็นขั้วแคโทดไว้ด้านหนึ่งของแผ่นเมมเบรนและเคลือบ  $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$  ที่เป็นสารแอโนดไว้อีกด้านหนึ่ง นำแผ่นไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง เพื่อให้สารยึดติดแน่นบนแผ่นอิเล็กโทรไลต์ หลังจากนั้นวัดความต้านทานที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส โดยค่าความต้านทานที่ได้จะแสดงในรูป Nyquist plot

## บทที่ 3

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 3.1 การวิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์สารด้วยเทคนิค X-ray Diffraction Spectroscopy (XRD)

นำสารที่เตรียมได้ด้วยวิธี solid state reaction ได้แก่ สาร Ruddlesden-Popper  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $x = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1$  และ  $1.2$ ) สารเพอโรฟสไกต์  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  ที่ใช้เป็นขั้วแคโทด สาร  $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$  ที่ใช้เป็นขั้วแอโนด และสารเพอโรฟสไกต์  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  (LSGM) ที่ใช้เป็นแผ่นอิเล็กโทรไลต์ ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD ได้ผลการทดลองเป็นดังนี้

##### 3.1.1 โครงสร้างของสารที่ใช้เป็นขั้วแคโทด

###### 3.1.1.1 สาร Ruddlesden-Popper $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ ( $x = 0.8-1.2$ )

จากเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตแกรม ดังแสดงในรูปที่ 3.1 พบว่า  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  โดยที่  $x = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1$  และ  $1.2$  เกิดพีคที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 12, 18, 23, 24, 25, 28, 32.1, 32.7, 33, 35, 37, 38.1, 38.4, 41, 42, 45, 46.3, 46.9, 48.2, 48.8, 51, 51.3, 52, 53, 53.8, 54.1, 54.4, 55, 56, 58, 59, 61, 61.26, 62.28, 62.9, 65, 66, 67, 68, 69.3, 69.6, 70, 71, 72, 73, 74.2, 74.4, 74.7, 75.2, 75.6, 76, 77, 78.1, 78.8 และ 79 องศา ซึ่งเกิดจากการหักเหบนระนาบแลตทิซ (diffraction plane) ดังนี้ (0 0 4), (0 0 6), (1 0 1), (1 0 3), (0 0 8), (1 0 5), (1 0 7), (1 1 0), (1 1 2), (1 1 4), (1 0 9), (1 1 6), (0 0 12), (1 1 8), (1 0 11), (0 0 14), (1 1 10), (2 0 0), (1 0 13), (2 0 4), (2 0 6), (1 1 12), (0 0 16), (2 1 1), (2 1 3), (2 0 8), (1 0 15), (2 1 5), (1 1 14), (2 1 7), (0 0 18), (1 0 17), (2 1 9), (2 0 12), (1 1 16), (2 1 11), (0 0 20), (2 0 14), (2 2 0), (1 1 18), (2 1 13), (2 2 4), (2 2 6), (2 0 16), (3 0 1), (3 0 3), (2 2 8), (2 1 15), (1 0 21), (3 0 5), (1 1 20), (3 0 7), (3 1 0), (2 0 18), (3 1 4) ตามลำดับ เมื่อทำการเปรียบเทียบกับเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตแกรมการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐาน (the joint committee on powder diffraction standard; JCPDS) พบว่าเฟสที่เกิดขึ้นนี้ตรงกับสารมาตรฐาน  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.9}$  (JCPDS no. 81-1234)

ทั้งนี้เนื่องจากในฐานข้อมูลสารมาตรฐานไม่มีเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตแกรมของ  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  จึงใช้สารมาตรฐาน  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.9}$  มาอธิบายโครงสร้างแทน เมื่อพิจารณาพีคที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ประมาณ 32 องศา ดังแสดงในรูปที่ 3.1 และ 3.2 พบว่า เมื่อมีการแทนที่ La ด้วย Pr พีคจะเลื่อนตำแหน่งเล็กน้อย โดยเลื่อนไปทางตำแหน่ง  $2\theta$  ที่มากขึ้น เนื่องจาก  $\text{Pr}^{3+}$  มีรัศมีไอออน 1.179 อังสตรอม (118 pm) ในขณะที่  $\text{La}^{3+}$  มีรัศมีไอออน 1.36 อังสตรอม (136 pm) ดังนั้นการแทนที่  $\text{La}^{3+}$  ด้วย  $\text{Pr}^{3+}$  ซึ่งมีขนาดของไอออนที่เล็กกว่า จึงทำให้ความยาวพันธะระหว่าง

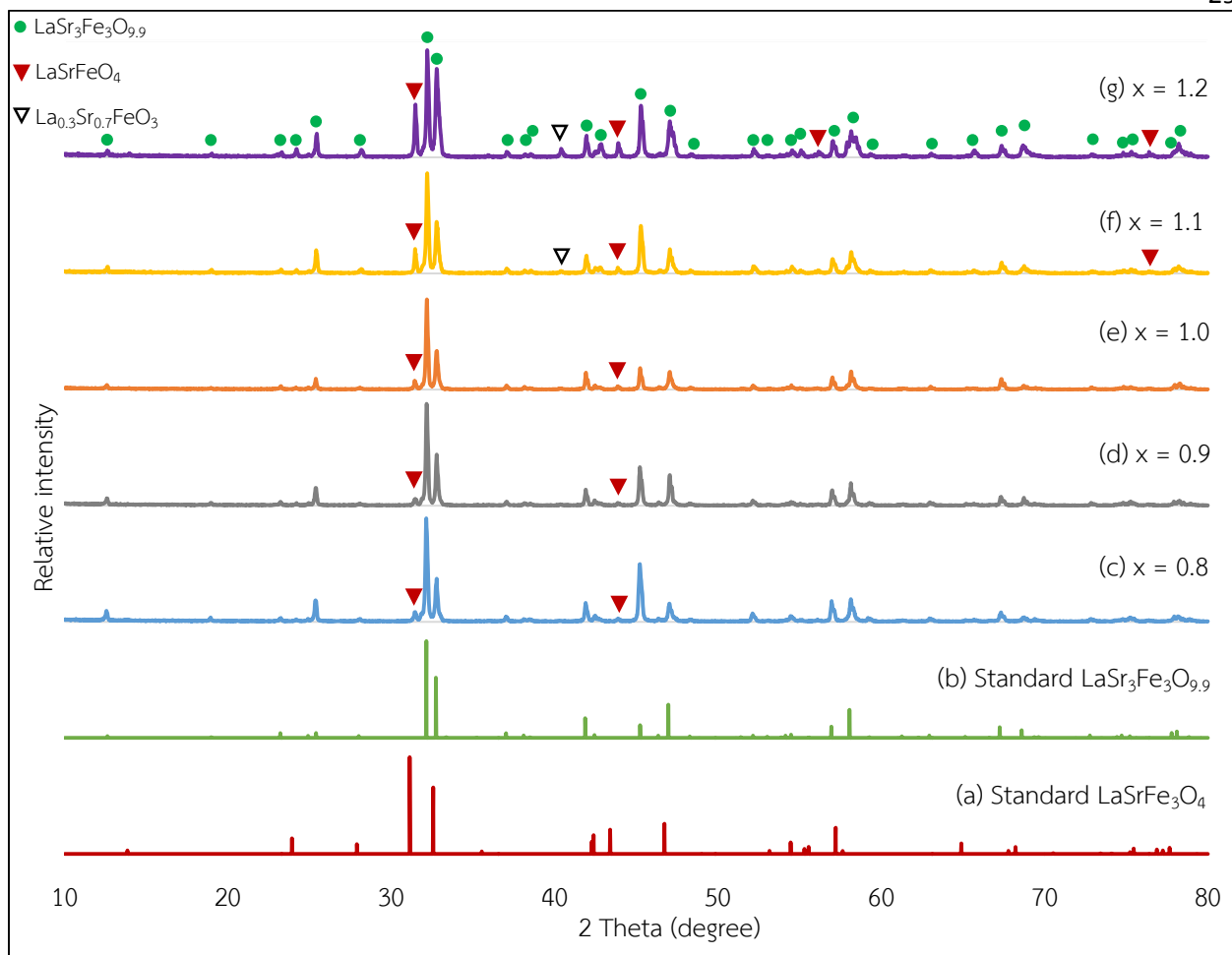
Ln-O ลดลง เกิดการหดตัวของยูนิตเซลล์ขึ้น เป็นผลให้ระยะห่างระหว่างระนาบลดลง ทำให้  $2\theta$  เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ตามสมการของ Bragg

จากการแทนที่ Pr ลงไปในโครงสร้าง  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ด้วยอัตราส่วนจำนวนโมลเป็น  $x = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1$  และ  $1.2$  นอกจากจะเกิดเฟสของ  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.9}$  ซึ่งเป็นเฟสหลักแล้ว ยังพบโครงสร้างที่ตรงกับเฟสของ  $\text{LaSrFeO}_4$  (JCPDS no. 71-1744) เกิดขึ้นเล็กน้อยในทุกอัตราส่วนที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ประมาณ 31, 43, 55 และ 79 องศา โดยเมื่อแทนที่ด้วย Pr ในปริมาณโมลที่เพิ่มมากขึ้น ความเข้มพีก (peak intensity) ของโครงสร้างที่ตรงกับเฟส  $\text{LaSrFeO}_4$  จะสูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าเมื่อโคป Pr ปริมาณเพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงวิภูภาคจาก  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.9}$  ( $n = 3$  RP) ไปเป็นวิภูภาคของ  $\text{LaSrFeO}_4$  เพิ่มขึ้น เนื่องจากการแทนที่ Pr ลงไปในโครงสร้างทำให้ยูนิตเซลล์หดตัวลง ดังนั้นเมื่อปริมาณโมลของ Pr เพิ่มขึ้น จึงอาจมีผลให้โครงสร้างบางส่วนเกิดการบิดเบี้ยว (distorted) จนทำให้เกิดการจัดเรียงของโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ 1 ชั้นสลับกับ Rock salt 1 ชั้น ( $n = 1$  RP) ส่งผลให้เกิดวิภูภาคของ  $\text{LaSrFeO}_4$  เพิ่มขึ้นตามปริมาณ Pr ที่โคปเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Pr เป็น  $x = 1.1$  และ  $1.2$  ยังพบโครงสร้างที่ตรงกับเฟสของ  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  (JCPDF no.82-1964) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ประมาณ 40 องศา เกิดขึ้นเล็กน้อยด้วย โดยการพบโครงสร้างที่ตรงกับวิภูภาคของ  $\text{LaSrFeO}_4$  และ  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  อาจเป็นผลมาจากการเผาสารที่อุณหภูมิสูง 1400 องศาเซลเซียส จึงทำให้  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  เกิดการแตกตัวไปเป็นวิภูภาคดังกล่าว โดยอ้างอิงแนวคิดจากงานวิจัยของ Fossdal และคณะ<sup>25</sup> ที่ได้ศึกษา phase equilibrium ในระบบ  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$  พบว่าเฟสของ Ruddlesden-Popper  $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  จะเกิดการสลายตัวบางส่วนในอากาศที่อุณหภูมิ  $850 \pm 25$  องศาเซลเซียส

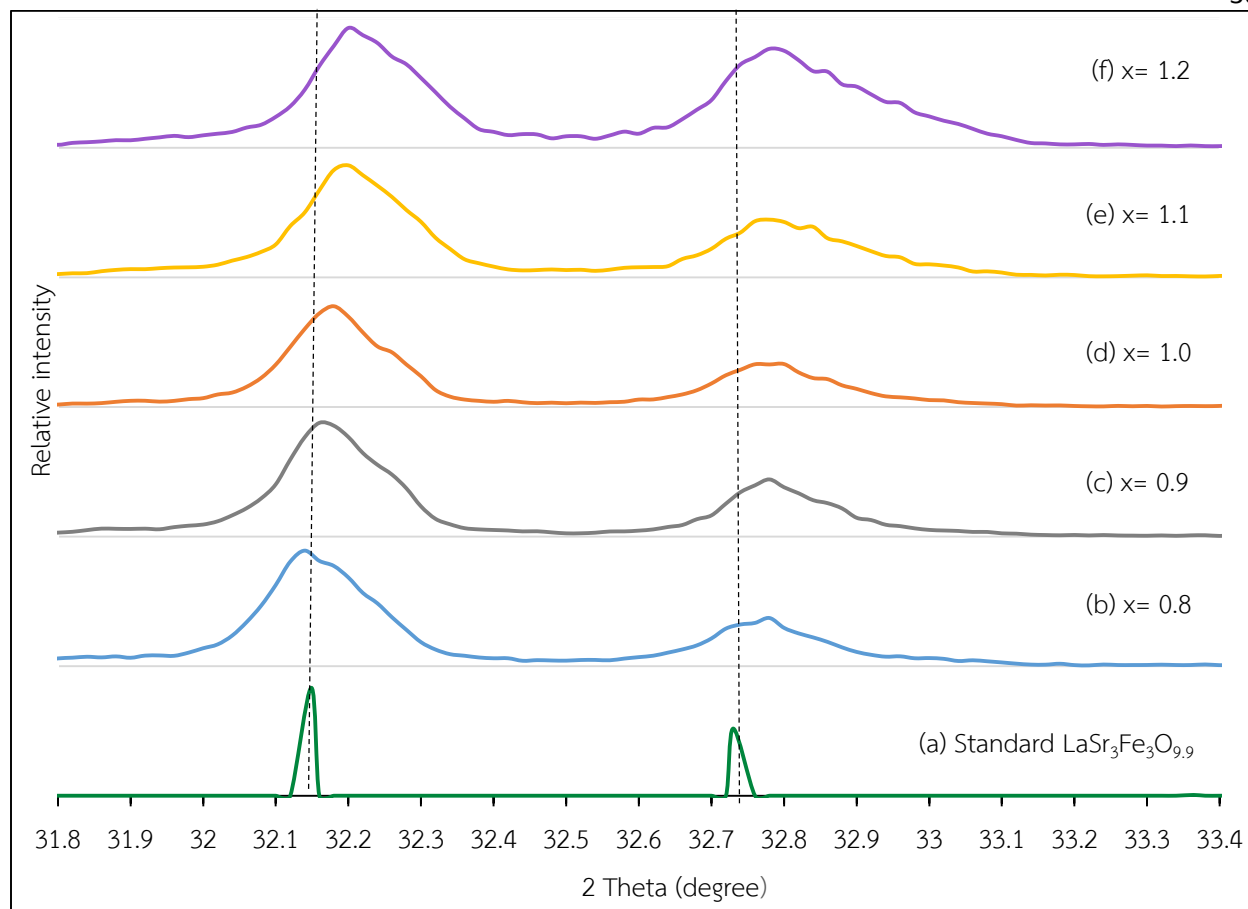
อย่างไรก็ตามการเกิดวิภูภาคอื่นในโครงสร้าง  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 3$  RP) แสดงให้เห็นถึงความสามารถอย่างจำกัดในการเข้าแทนที่ของ Pr ในโครงสร้าง  $n = 3$  RP ดังนั้นปริมาณโมลของ Pr ที่แทนที่ลงในตำแหน่ง A-site มีผลต่อการเกิดเฟส  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.9}$

ดังนั้นจากการพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างของสารด้วยเทคนิค XRD สามารถยืนยันได้ว่า  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $x = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1$  และ  $1.2$ ) ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction มีโครงสร้างเป็น Ruddlesden-Popper โดยมีโครงสร้างที่ตรงกับวิภูภาคของ  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  และ  $\text{LaSrFeO}_4$  ปนอยู่ด้วย





รูปที่ 3.1 เอกซเรย์ดิฟแฟรคโตแกรมเปรียบเทียบระหว่าง (a)-(b) สารมาตรฐาน: (a)  $\text{LaSrFe}_3\text{O}_4$ , (b)  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.9}$  และ (c)-(g) สาร  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ที่เตรียมได้: (c)  $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{3.2}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ , (d)  $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{3.1}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ , (e)  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ , (f)  $\text{Pr}_{1.1}\text{Sr}_{2.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  และ (g)  $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$



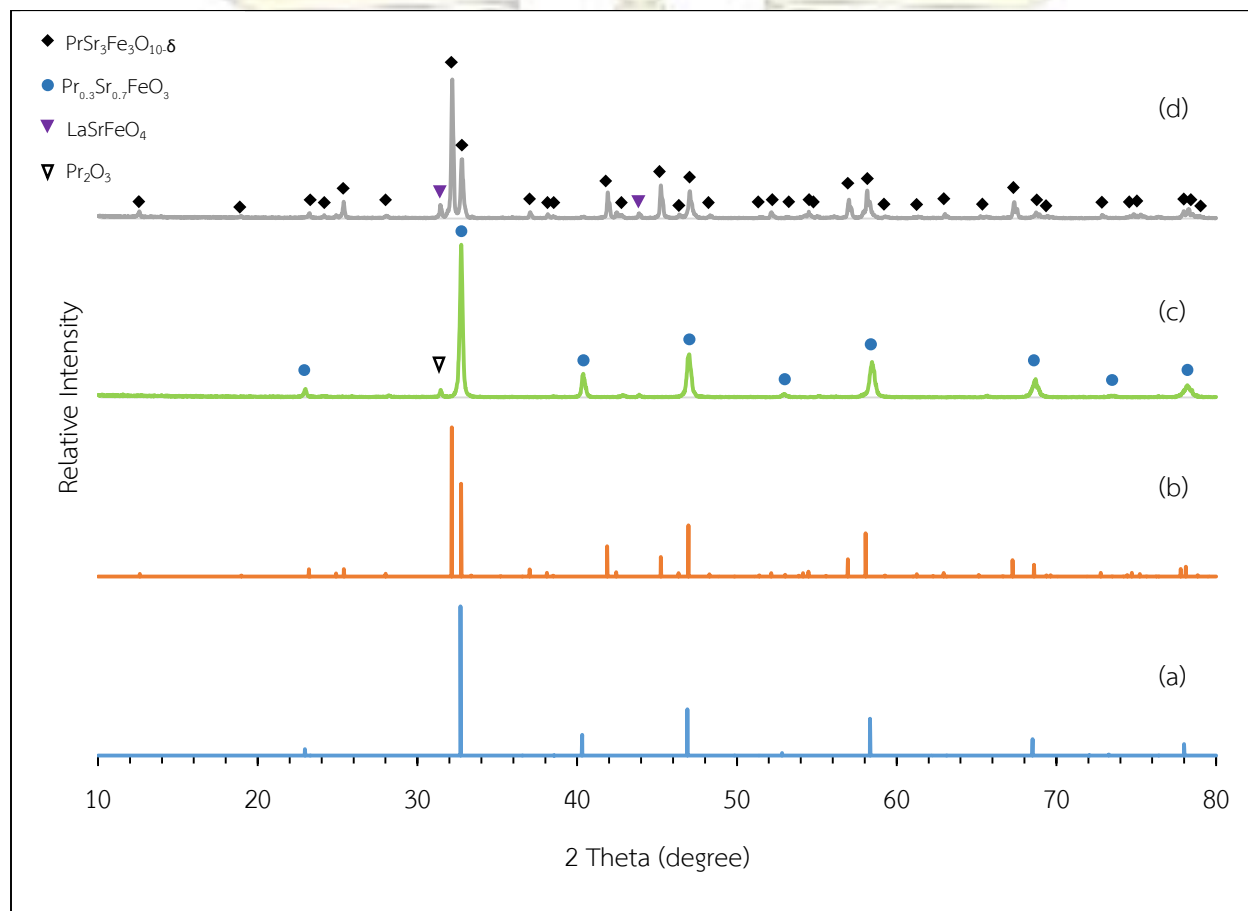
รูปที่ 3.2 เอกซเรย์ดิฟแฟรกโตแกรมเปรียบเทียบระหว่าง (a) สารมาตรฐาน  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.9}$  และ (b)-(f) สาร  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ที่เตรียมได้: (b)  $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{3.2}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ , (c)  $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{3.1}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ , (d)  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ , (e)  $\text{Pr}_{1.1}\text{Sr}_{2.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  และ (f)  $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$

### 3.1.1.2 สารเพอโรฟสไกต์ $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$

เมื่อนำ  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  มาวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 3.3 (c) ซึ่งพบว่า ตำแหน่งพีคที่เกิดขึ้นของ  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  ที่เตรียมได้ มีโครงสร้างที่ตรงกับเฟสของสารมาตรฐาน  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  (JCPDS no. 82-1964) ที่ตำแหน่ง 2 Theta ( $2\theta$ ) เท่ากับ 22, 32, 40, 46, 52, 58, 68, 72 และ 77 องศา เกิดจากการหักเหระนาบแลตทิซ (diffraction plane) ดังนี้ (0 1 2), (1 0 4 และ 1 1 0), (0 0 6 และ 2 0 2), (0 2 4), (1 1 6 และ 1 2 2), (0 1 8 และ 2 1 4), (2 2 0 และ 2 0 8), (1 1 9 และ 1 3 1), (1 3 4 และ 1 2 8) ตามลำดับ ดังนั้นสามารถยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้คือ สารเพอโรฟสไกต์  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาโครงสร้างของ  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  ที่เตรียมได้ จะเห็นว่าเกิดเฟสที่สองปนอยู่ในโครงสร้างเล็กน้อย ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ประมาณ 31 องศา ซึ่งเป็นเฟสของ  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (JCPDS no. 22-0880)

### 3.1.1.3 เปรียบเทียบโครงสร้างสาร Ruddlesden-Popper $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$ กับเพอรอฟสไกต์ $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$

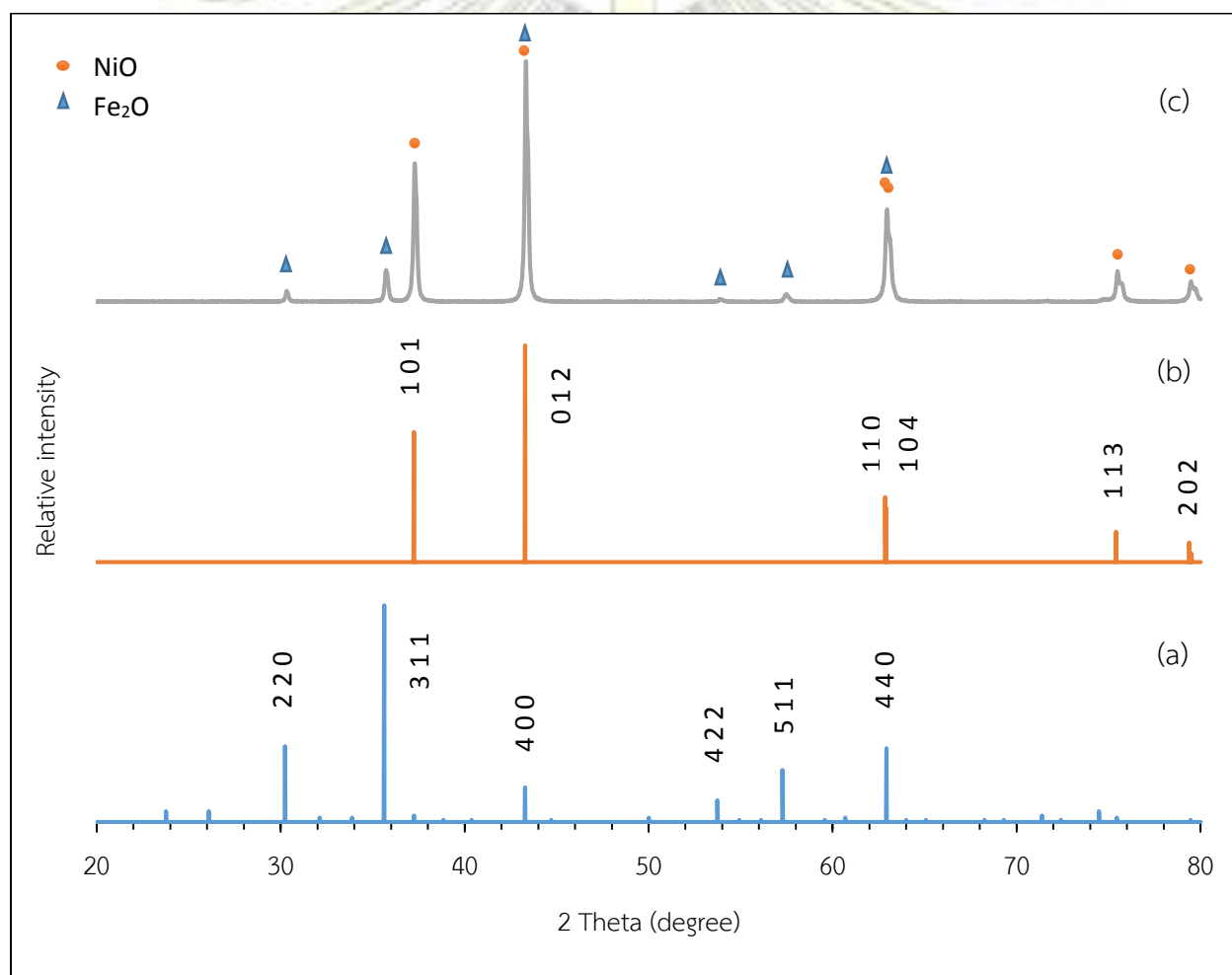
จากเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตแกรมรูปที่ 3.3 เมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างสาร Ruddlesden-Popper (RP;  $A_{n+1}B_nO_{n+1}$ ) กับเพอรอฟสไกต์ ( $\text{ABO}_3$ ) ที่เตรียมได้ พบว่าพีคบางตำแหน่งที่  $2\theta$  ของ  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$  ตรงกับเฟสของ  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  ในลักษณะที่ซ้อนทับกัน แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของ Ruddlesden-Popper เกี่ยวข้องกับโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ โดยเกิดจากการจัดเรียงตัวของเพอรอฟสไกต์ 3 ชั้น สลับกับ Rock salt 1 ชั้น จึงทำให้ XRD pattern ของ  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  ( $\text{ABO}_3$ ) และ  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$  ( $A_{n+1}B_nO_{n+1}$ ) มีความแตกต่างกัน



รูปที่ 3.3 เอกซเรย์ดิฟแฟรกโตแกรมเปรียบเทียบระหว่าง (a) สารมาตรฐาน  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$ , (b) สารมาตรฐาน  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.9}$  และ (c)-(d) สารที่เตรียมได้: (c)  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$ , (d)  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$

### 3.1.2 โครงสร้างของสารที่ใช้เป็นขั้วแอโนด NiO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

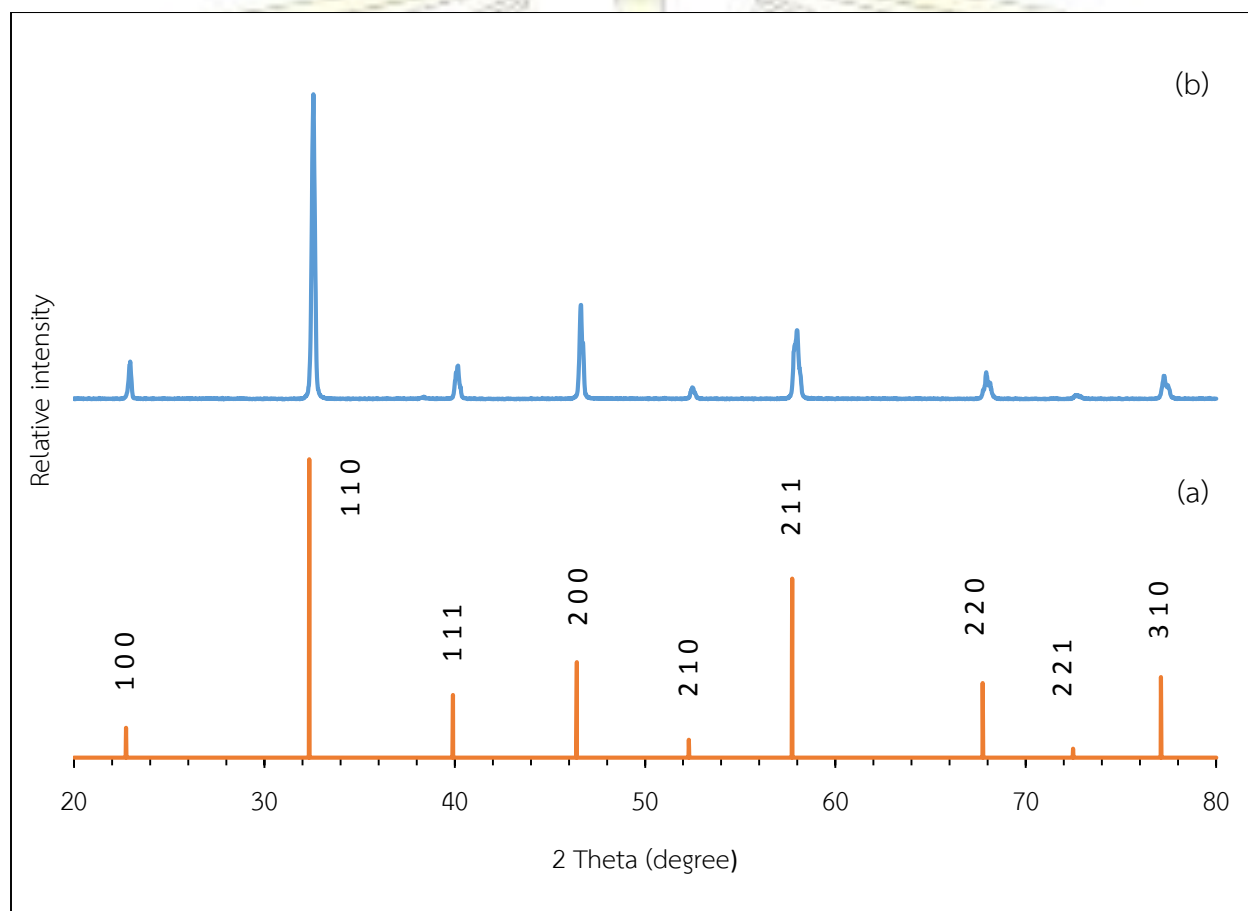
นำ NiO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ได้ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 3.4 ซึ่งพบว่าตำแหน่งพิกที่เกิดขึ้นของ NiO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ได้จากการสังเคราะห์ตรงกับเฟสของสารมาตรฐาน NiO (JCPDS no. 44-1159) และ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS no. 39-1346) โดยพบเฟส NiO ที่ตำแหน่ง 2 Theta (2θ) ประมาณ 37, 43, 62.8, 62.9, 75 และ 79 เกิดจากการหักเหระนาบแลตทิซ (diffraction plane) คือ (1 0 1), (0 1 2), (1 1 0), (1 0 4), (1 1 3) และ (2 0 2) ตามลำดับ และพบเฟสของ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ตำแหน่ง 2 Theta (2θ) ประมาณ 30, 35, 43, 53, 57 และ 62.9 เกิดจากการหักเหระนาบแลตทิซ (diffraction plane) คือ (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) และ (4 4 0) ตามลำดับ ดังนั้นสามารถยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้คือ NiO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



รูปที่ 3.4 เอกซเรย์ดิฟแฟรคโตแกรมเปรียบเทียบระหว่าง (a) สารมาตรฐาน Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ (b) สารมาตรฐาน NiO กับ (c) NiO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมได้

### 3.1.3 โครงสร้างของแผ่นอิเล็กโทรไลต์ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (LSGM)

นำแผ่นอิเล็กโทรไลต์ LSGM ที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3.5 ซึ่งพบว่าตำแหน่งพิกที่ที่เกิดขึ้นของแผ่นอิเล็กโทรไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์และสารมาตรฐาน  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  (JCPDS no. 52-0022) เกิดที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เดียวกัน คือ 22, 32, 39, 46, 52, 57, 67, 72 และ 77 องศา โดยมี diffraction plane เท่ากับ (1 0 0), (1 1 0), (1 1 1), (2 0 0), (2 1 0), (2 1 1), (2 2 0), (2 2 1) และ (3 1 0) ตามลำดับ ดังนั้นจึงยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้นั้นคือ สารเพอโรฟสไกต์  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$



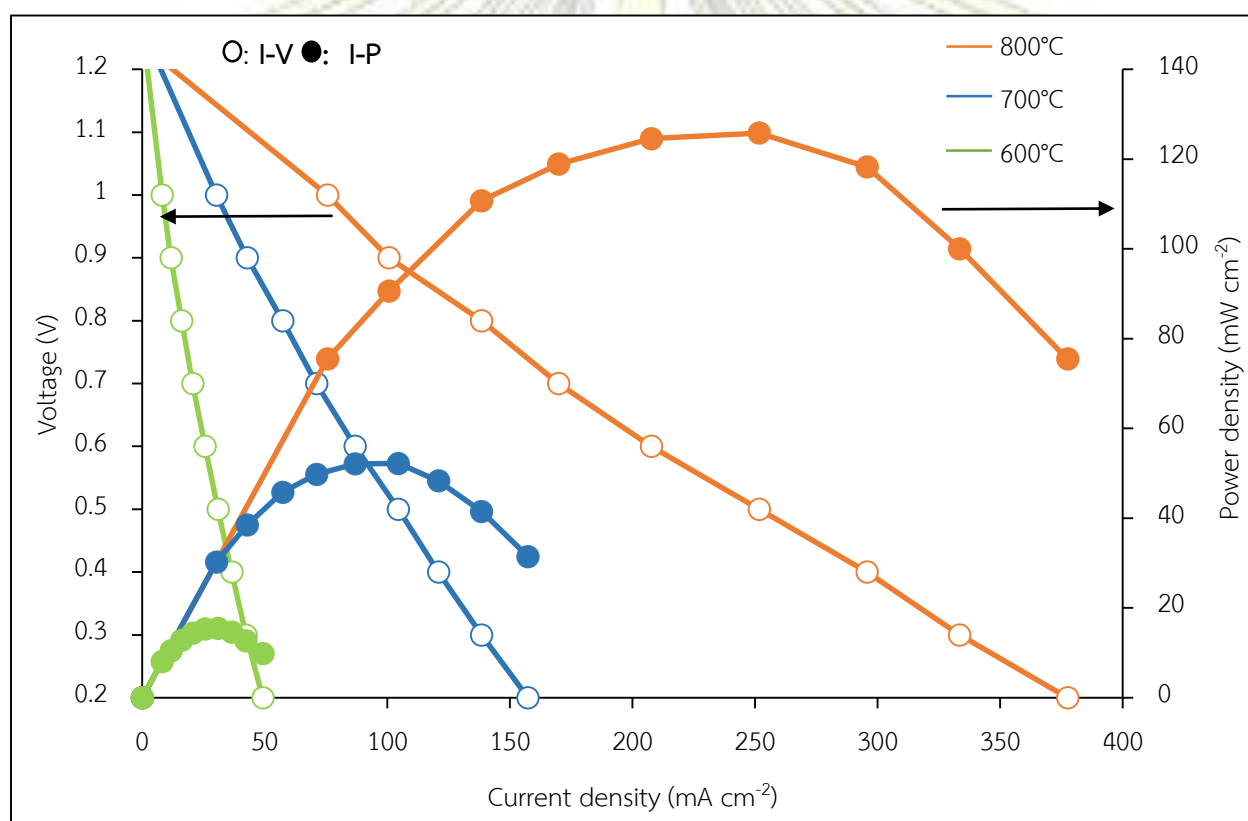
รูปที่ 3.5 เอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตแกรมเปรียบเทียบระหว่าง (a) สารมาตรฐาน  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  และ (b)  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  ที่เตรียมได้

## 3.2 การวัดประสิทธิภาพของเซลล์เดี่ยว (single cell performance)

### 3.2.1 การวัดค่ากำลังไฟฟ้า

#### 3.2.1.1 เปรียบเทียบค่ากำลังไฟฟ้าของ $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$ ในช่วงอุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส

เมื่อนำสารแคโทด Ruddlesden-Popper (RP)  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$  ทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เดี่ยว โดยใช้สาร  $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$  เป็นขั้วแอโนด และใช้สารเพอรอฟสไกต์  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  (LSGM) เป็นแผ่นอิเล็กโทรไลต์ ได้ผลการทดสอบดังกราฟรูปที่ 3.6 โดยจากกราฟ เป็นการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า (current density) กับความต่างศักย์ (voltage) เรียกว่า I-V curve และแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับกำลังไฟฟ้า (power density) เรียกว่า I-P curve

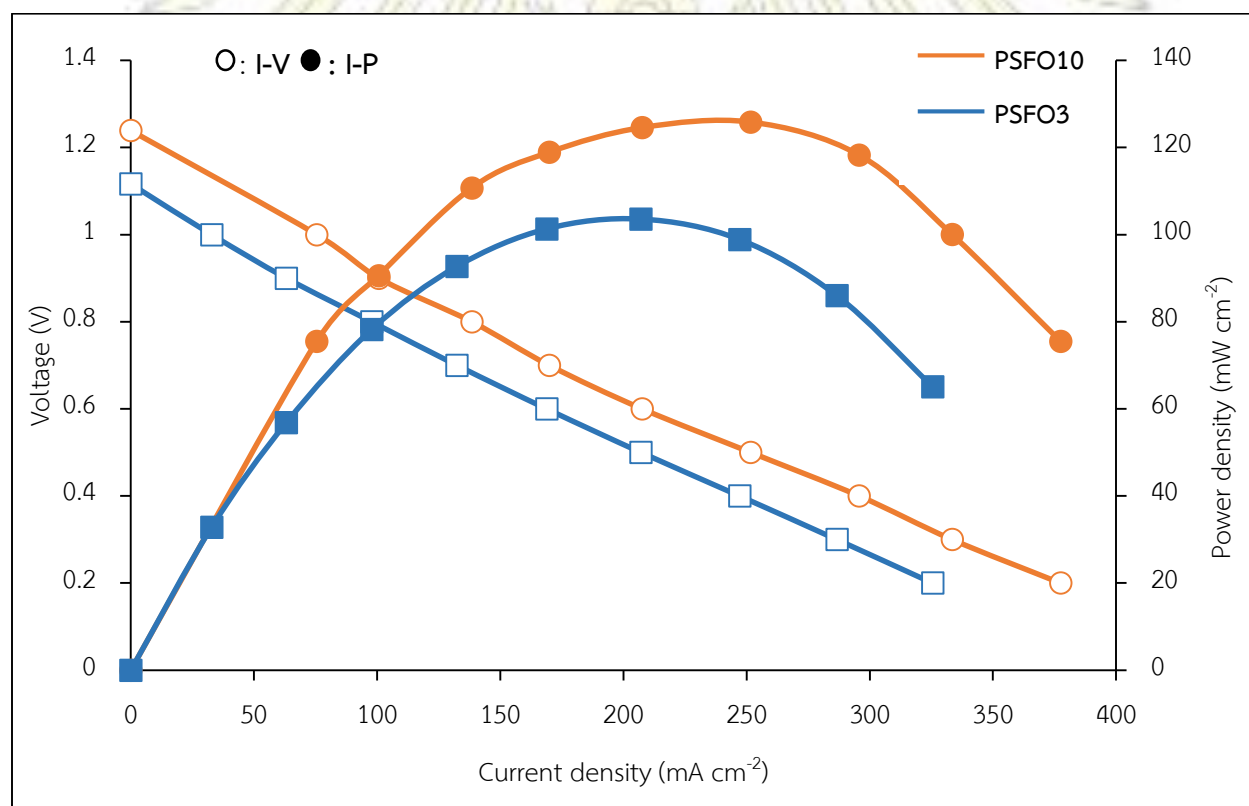


รูปที่ 3.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง I-V curve และ I-P curve ของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่ใช้สาร RP  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$  เป็นขั้วแคโทด ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส

การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์เดี่ยวสามารถพิจารณาได้จากค่ากำลังไฟฟ้า โดยจากกราฟรูปที่ 3.6 เมื่อพิจารณา I-P curve พบว่าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส สาร Ruddlesden-Popper  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$  วัดค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุด (maximum power density, MPD) ได้ 125.82 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ( $\text{mW cm}^{-2}$ ) จากนั้นเมื่อลดอุณหภูมิลงมาเป็น 700 และ 600 องศาเซลเซียส วัดค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดได้ 52.21 และ 15.44

มีลิวต์ต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ โดยค่ากำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าลดลงตามอุณหภูมิที่ลดลง เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงโครงสร้างสารจะเกิดการขยายตัวทางความร้อนมากขึ้นตามคุณสมบัติของโลหะ จึงอาจทำให้มีการหลุดออกของออกซิเจนในโครงสร้าง เกิดช่องว่างของออกซิเจนมากขึ้น (oxygen vacancies) ทำให้ออกไซด์ไอออน ( $O^{2-}$ ) เคลื่อนที่ในโครงสร้างได้ดีขึ้น จึงนำไฟฟ้าแบบไอออนได้ดีขึ้น แต่เมื่อลดอุณหภูมิลงอาจทำให้ช่องว่างของออกซิเจนจะเกิดน้อยลง ออกไซด์ไอออนเคลื่อนที่ได้แย่ง ค่ากำลังไฟฟ้าจึงลดลง อย่างไรก็ตามควรศึกษาการเปลี่ยนแปลงปริมาณออกซิเจนในโครงสร้างเพิ่มเติมด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA) เพื่อยืนยันว่ามีการหลุดออกซิเจนในโครงสร้างตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้เมื่อพิจารณา I-V curve พบว่าความต่างศักย์ลดลงเมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นไปตามกฎของโอห์ม  $V = IR$

### 3.2.1.2 เปรียบเทียบค่ากำลังไฟฟาระหว่างเซลล์ที่ใช้สารแคโทด RP $PrSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ กับสารเพอรอฟสไกต์ $Pr_{0.3}Sr_{0.7}FeO_3$ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง I-V curve และ I-P curve ของเซลล์เดี่ยว เปรียบเทียบสารแคโทดระหว่างสาร RP  $PrSr_3Fe_3O_{10-\delta}$  และสารเพอรอฟสไกต์  $Pr_{0.3}Sr_{0.7}FeO_3$  ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่ใช้สารแคโทดเป็นสาร Ruddlesden-Popper  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$  และสารเพอโรฟสไกต์  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 3.7 พบว่า วัตต์ค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดได้ 125.82 และ 103.54 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ โดยจะเห็นว่าเพอโรฟสไกต์มีค่ากำลังไฟฟ้าน้อยกว่า Ruddlesden-Popper เนื่องจากเพอโรฟสไกต์ทำงานได้ดีที่อุณหภูมิสูง เมื่อลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์ลงมาที่อุณหภูมิปานกลาง (600-800 องศาเซลเซียส) จึงทำให้ออกไซด์ไอออนเคลื่อนที่ได้แย่ง ในขณะที่ Ruddlesden-Popper เกิดจากเพอโรฟสไกต์ 3 ชั้น สลับกับ Rock salt 1 ชั้น พื้นที่ผิวในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจนเพิ่มขึ้น ทำให้สามารถเพิ่มช่องว่างของออกซิเจนได้มากขึ้น ออกไซด์ไอออนเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น จึงมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าเพอโรฟสไกต์ และเมื่อลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์ เป็น 700 และ 600 องศาเซลเซียส ค่ากำลังไฟฟ้าจะลดลงตามอุณหภูมิการทำงานที่ลดลงเป็นแนวโน้มลักษณะเดียวกับรูปที่ 3.6 ซึ่งตารางที่ 3.1 เปรียบเทียบค่ากำลังไฟฟ้าของ  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$  ( $x = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2$ ) และ  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  ในช่วงอุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส

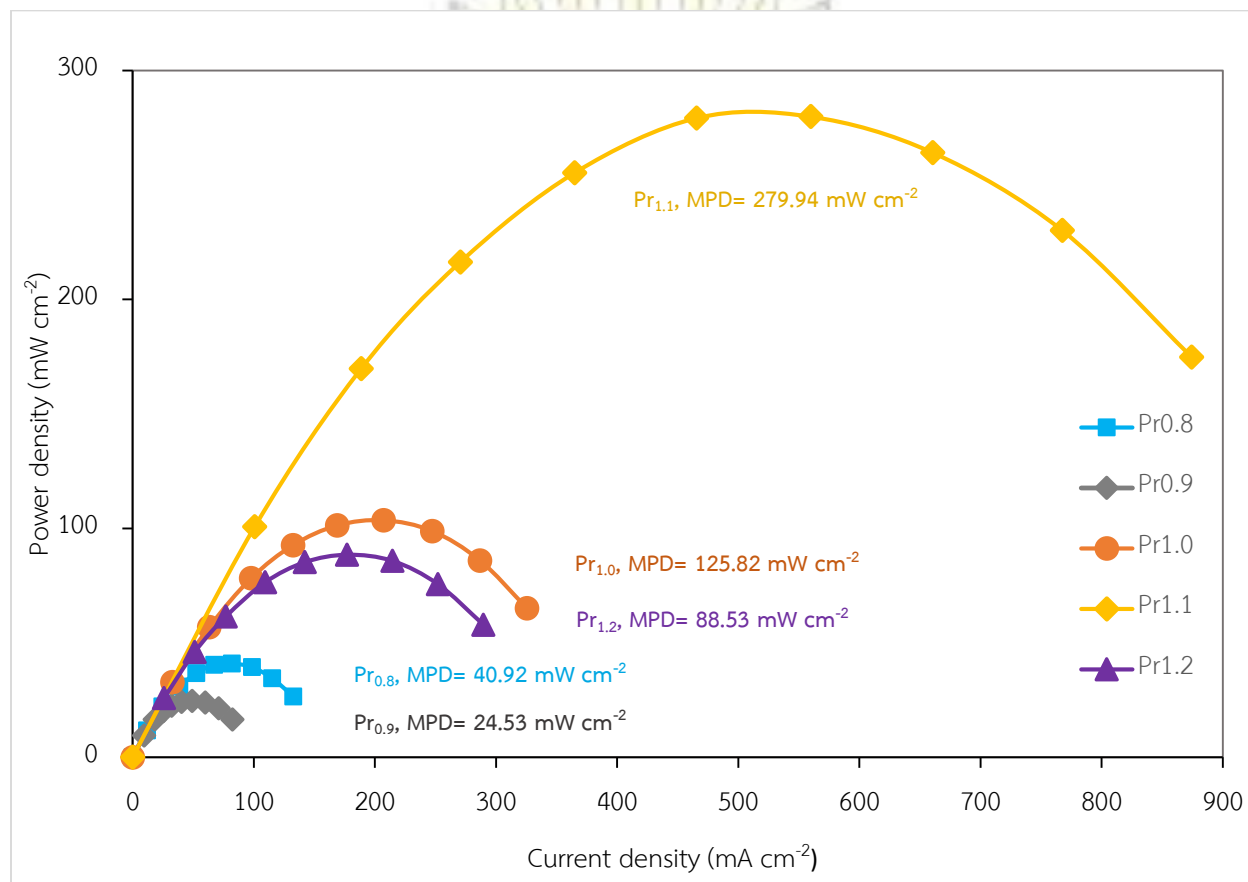
ดังนั้นสรุปได้ว่าการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งในช่วงอุณหภูมิปานกลาง (600-800 องศาเซลเซียส) พบว่า เซลล์ที่ใช้แคโทดเป็นสาร Ruddlesden-Popper  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$  ให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่สูงกว่าเซลล์ที่ใช้แคโทดเป็นสารเพอโรฟสไกต์  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$

ตารางที่ 3.1 แสดงค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์ที่ใช้สารแคโทด PSFO10 ที่อัตราส่วนต่าง ๆ และ  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  ในช่วงอุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส

สารแคโทด	ค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุด ( $\text{mW cm}^{-2}$ )		
	800°C	700°C	600°C
$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{3.2}\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$	40.92	15.51	4.33
$\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{3.1}\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$	24.53	4.23	1.70
$\text{Pr}_{1.0}\text{Sr}_{3.0}\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$	125.82	52.21	15.44
$\text{Pr}_{1.1}\text{Sr}_{2.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$	279.94	141.23	57.25
$\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10.6}$	88.53	34.25	12.60
$\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$	103.54	33.70	8.38



### 3.2.1.3 เปรียบเทียบค่ากำลังไฟฟ้าของ $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ ( $x = 0.8-1.2$ ) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง I-V plot และ I-P plot ของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่ใช้สาร RP

$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{3.2}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ ,  $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{3.1}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ ,  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ ,  $\text{Pr}_{1.1}\text{Sr}_{2.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  และ  $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  เป็น  
ขั้วแคโทด ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 3.8 เมื่อเปรียบเทียบค่ากำลังไฟฟ้าของสารแคโทด  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ที่อัตราส่วนการโดป Pr เป็น 0.8, 0.9, 1.0, 1.1 และ 1.2 โมล ซึ่งวัดค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ได้ 40.92, 24.53, 125.82, 279.94 และ 88.53 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ จะเห็นว่าที่อัตราส่วนการโดป Pr เป็น 1.1 โมล ให้ค่ากำลังไฟฟ้าสูงที่สุดเมื่อเทียบกับอัตราส่วนอื่น ๆ เนื่องจากปริมาณของ Pr ที่เพิ่มขึ้น อาจทำให้โครงสร้างเกิดการชดเชยประจุ (charge compensation) โดยอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของ Pr จาก  $\text{Pr}^{3+}$  เป็น  $\text{Pr}^{4+}$  ทำให้เกิดช่องว่างอิเล็กตรอนขึ้น จึงมีค่ากำลังไฟฟ้าสูงขึ้น หรือการเปลี่ยนแปลงปริมาณ Pr อาจจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของ  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ทั้งนี้จากการสังเคราะห์สารแคโทด  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ไม่สามารถสังเคราะห์สารให้เกิดวัฏภาคเดียวได้ โดยทุกอัตราส่วนของการโดป Pr จะพบโครงสร้างที่ตรงกับเฟสของ  $\text{LaSrFeO}_4$  ปนอยู่ ซึ่งพบว่ายิ่งโดป Pr ในปริมาณที่มากขึ้น ยิ่งทำให้ความเข้มฟีดของโครงสร้างที่ตรงกับเฟสของ

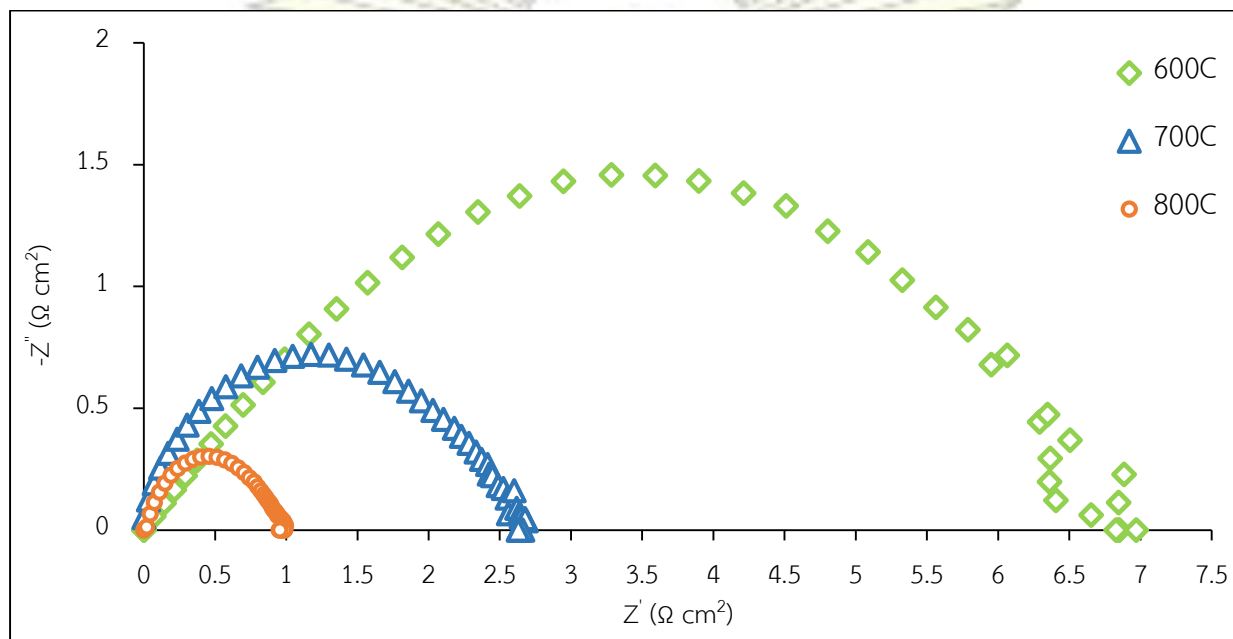
LaSrFeO<sub>4</sub> เพิ่มขึ้น ดังนั้นการที่โดป Pr เป็น 1.1 โมล แล้วให้ค่ากำลังไฟฟ้าสูงที่สุด จึงคาดว่าเฟสร่วมของ LaSrFeO<sub>4</sub> อาจมีส่วนช่วยในการนำไฟฟ้า โดยอาจจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของ Pr และ Fe แนวทางในการศึกษาเพิ่มเติมคือ ควรทำการศึกษาสถานะเลขออกซิเดชันของอะตอมด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) และทำการโดป Pr ลดลงเป็น 0.7 โมล เพื่อดูว่าเกิดวัฏภาคเดียวหรือไม่ ถ้าเกิดวัฏภาคเดียวจะได้ศึกษาและเปรียบเทียบได้ว่าโครงสร้างที่ตรงกับเฟสของ LaSrFeO<sub>4</sub> มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนเลขออกซิเดชัน Pr<sup>3+</sup>/Pr<sup>4+</sup> และ Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> หรือมีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์หรือไม่ อย่างไรก็ตาม ค่ากำลังไฟฟ้ากลับลดลงเมื่อมีการโดป Pr เป็น 1.2 โมล ซึ่งคาดว่าด้วยข้อจำกัดของการแทนที่ด้วย Pr อาจทำให้โครงสร้างของ Pr<sub>1.2</sub>Sr<sub>2.8</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>10.6</sub> เกิด defect clusters ส่งผลให้การไหลของออกซิเจนในโครงสร้างเกิดได้ไม่ดี ค่ากำลังไฟฟ้าจึงลดลง โดยอ้างอิงจากรายงานของ Fu และคณะ<sup>29</sup> ที่ได้ศึกษาผลของการโดป Ca ในโครงสร้าง Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>BaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> พบว่าเมื่อโดป Ca ในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น ค่ากำลังไฟฟ้าจะลดลง เนื่องจากมีช่องว่างออกซิเจนที่มากเกินไป ทำให้ช่องว่างออกซิเจนเกิดการรวมกันเป็นช่องว่างที่มีขนาดใหญ่ขึ้น มีผลให้พื้นที่ผิวในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นออกซิเจนลดลง เรียกว่า defect clusters

อนึ่งเซลล์ที่ใช้สารแคโทดเป็น Pr<sub>0.9</sub>Sr<sub>3.1</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>10.6</sub> ให้ค่ากำลังไฟฟ้าต่ำกว่า Pr<sub>0.8</sub>Sr<sub>3.2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>10.6</sub> เนื่องจากอาจเกิดการหลุดร่อนของอิเล็กโทดกับแผ่นอิเล็กโทรไลต์ จึงส่งผลให้มีประสิทธิภาพลดลง

### 3.2.2 การวัดความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical impedance spectroscopy)

#### 3.2.2.1 ความต้านทานของเซลล์ที่ใช้สาร Ruddlesden-Popper $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ เป็นขั้วแคโทด

นำเซลล์เดี่ยว (single cell) ที่เตรียมได้ ซึ่งประกอบด้วยสารแคโทด Ruddlesden-Popper  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  สารแอโนด  $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$  และแผ่นอิเล็กโทรไลต์ LSGM ที่มีความหนา 0.30 มิลลิเมตร วัดค่าความต้านทานภายในเซลล์หรือที่เรียกว่า ค่าอิมพีแดนซ์ (impedance) ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 3.9



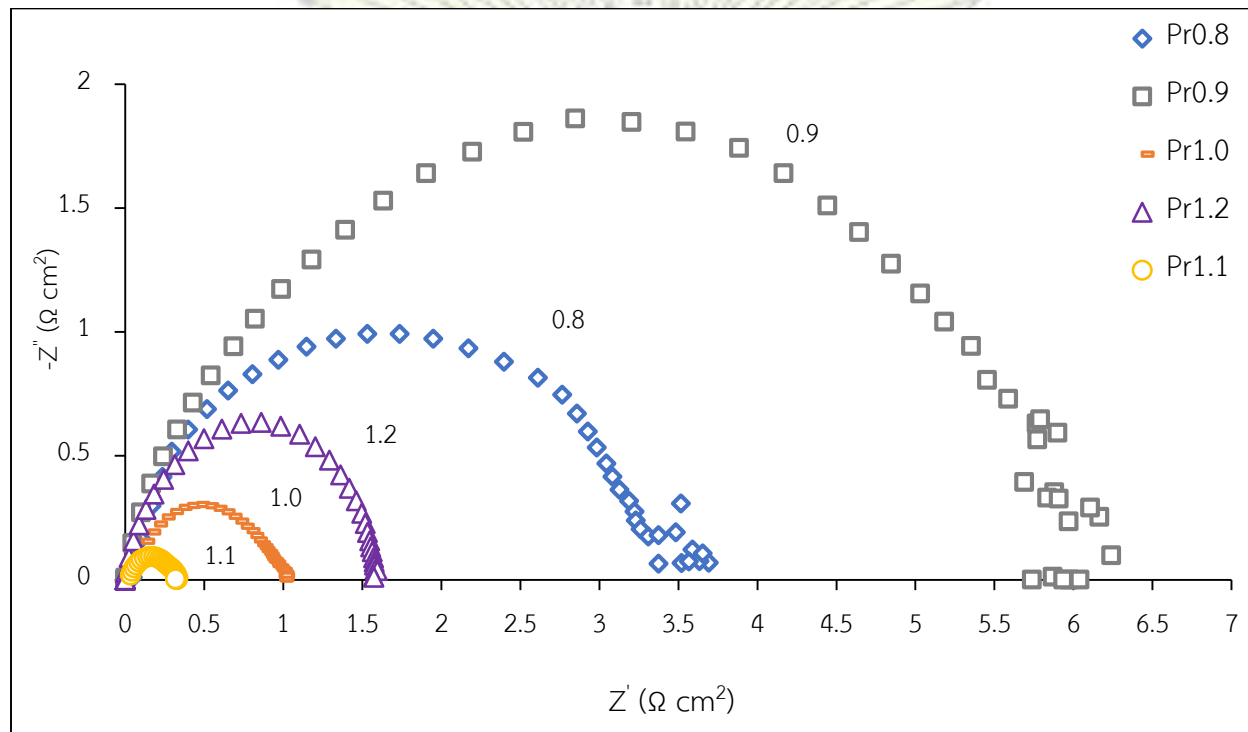
รูปที่ 3.9 กราฟ Nyquist plot แสดงความต้านทานของเซลล์ที่ใช้สารแคโทด Ruddlesden-Popper  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส

การหาค่าความต้านทานระหว่างขั้วไฟฟ้าและแผ่นอิเล็กโทรไลต์ สามารถหาได้จากกราฟ Nyquist plot โดยพิจารณาจากค่าความต้านทานโพลาไรเซชัน (polarization resistance;  $R_p$ ) ซึ่งคำนวณได้จากผลต่างของความต้านทานที่เป็นจำนวนจริง ( $Z'$ ) บนจุดตัดแกน  $x$  ( $y=0$ ) 2 จุด โดยถ้าค่าผลต่างของความต้านทานสูงสุดและต่ำสุดที่จุดตัดแกน  $x$  มีค่ามาก แสดงว่ามีความต้านทานสูง แต่ถ้าค่าผลต่างมีค่าน้อย แสดงว่าความต้านทานต่ำ

จากรูปที่ 3.9 เมื่อพิจารณาความต้านทานของสาร Ruddlesden-Popper  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ที่ใช้เป็นขั้วแคโทด ในช่วงอุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส พบว่า เมื่อลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลง ค่าความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าภายในเซลล์จะเพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิต่ำลง โครงสร้างจะขยายตัวทางความร้อนน้อยลง เกิดช่องว่างออกซิเจนได้น้อยลง การเคลื่อนที่ของออกไซด์ไอออนผ่านขั้วไฟฟ้าและแผ่นอิเล็กโทรไลต์จะยากขึ้น เซลล์จึงมีความต้านทานในเซลล์เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับผลการทดลองจากการวัดกำลังไฟฟ้าในหัวข้อ 3.2.1.1 โดยเมื่ออุณหภูมิลดลง ความต้านทานเพิ่มขึ้น ค่ากำลังไฟฟ้าที่ได้จะต่ำลง ในทางกลับกันเมื่ออุณหภูมิการทำงานของเซลล์สูงขึ้น ความต้านทานจะลดลง ดังนั้นค่ากำลังไฟฟ้าที่ได้จะเพิ่มขึ้น

### 3.2.2.2 ความต้านทานของเซลล์ที่ใช้สาร Ruddlesden-Popper $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ เป็นขั้วแคโทด

นำเซลล์เดี่ยวที่เตรียมได้ ซึ่งประกอบด้วยสารแคโทด Ruddlesden-Popper  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $x = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1$  และ  $1.2$ ) สารแอโนด  $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$  และแผ่นอิเล็กโทรไลต์ LSGM ที่มีความหนา  $0.30$  มิลลิเมตร วัดค่าความต้านทานภายในเซลล์ที่อุณหภูมิ  $800$  องศาเซลเซียส ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 กราฟ Nyquist plot เปรียบเทียบความต้านทานของเซลล์ที่ใช้สารแคโทด Ruddlesden-Popper  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $x = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1$  และ  $1.2$ ) ที่อุณหภูมิ  $800$  องศาเซลเซียส

จากกราฟ Nyquist plot รูปที่ 3.10 เมื่อเปรียบเทียบความต้านทานของสารแคโทด  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ที่ปริมาณการโดป Pr โดยอัตราส่วนโดยโมลเป็น  $0.8, 0.9, 1.0, 1.1$  และ  $1.2$  พบว่าเมื่อโดป Pr ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น ความต้านทานภายในเซลล์มีแนวโน้มที่ลดลง คาดว่าน่าจะเป็นผลมาจากการที่โครงสร้างอาจจะมีการชดเชยประจุด้วยการเกิดช่องว่างออกซิเจน ทำให้พื้นที่ผิวในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นออกซิเจนเพิ่มขึ้น ซึ่งค่าความต้านทานที่ได้นี้จะสอดคล้องกับค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุด (maximum power density, MPD) ในหัวข้อ 3.2.1.3 โดยได้แสดงค่าความต้านทานหรือค่าอิมพีแดนซ์ของเซลล์ ในรูปของค่าความต้านทานโพลาไรเซชัน (polarization resistance;  $R_p$ ) ในช่วงอุณหภูมิ  $600-800$  องศาเซลเซียส ไว้ดังตารางที่ 3.2

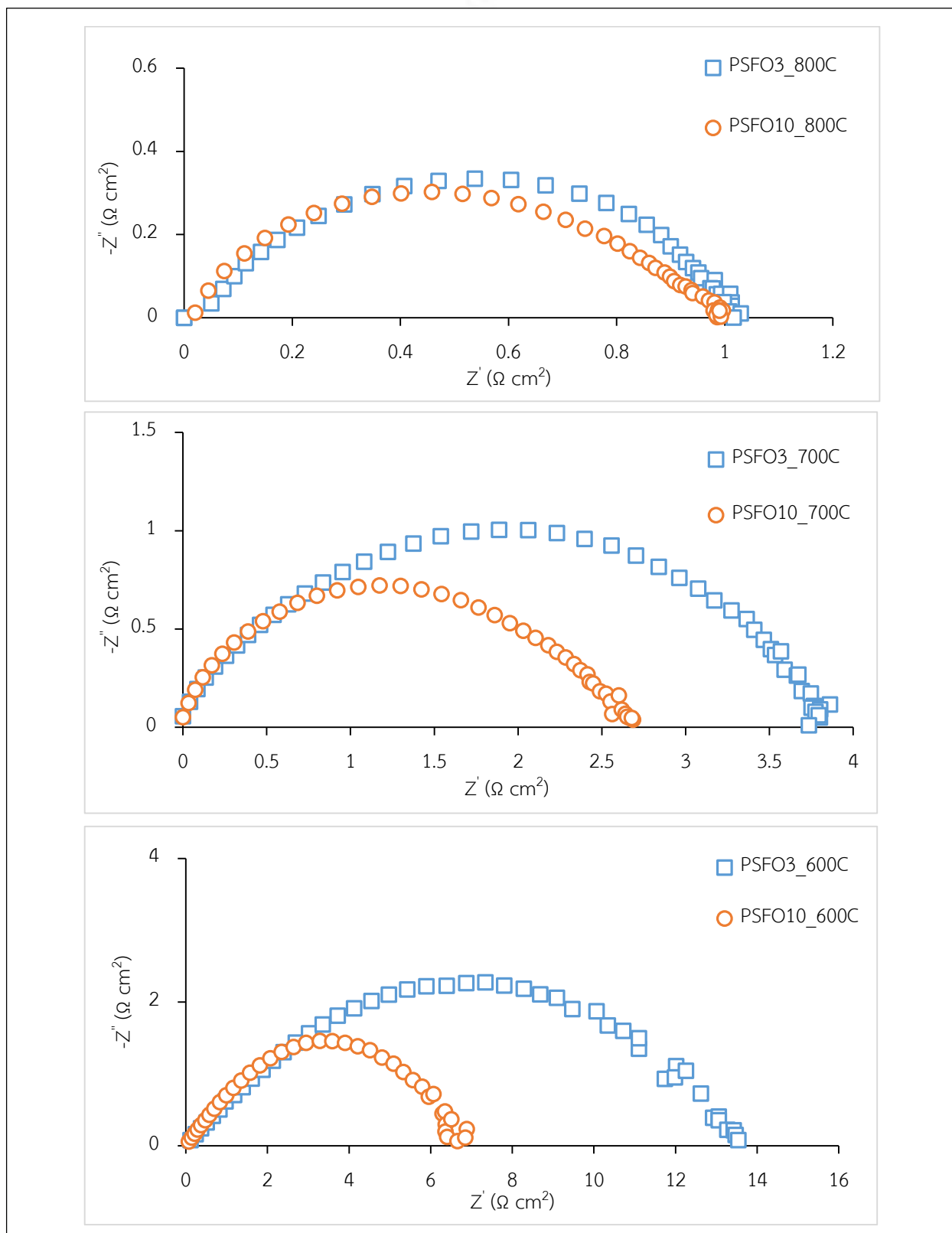
ตารางที่ 3.2 แสดงค่าความต้านทานโพลาริเซชัน (Rp) ของ PSFO10 ที่อัตราส่วนต่าง ๆ และ  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  ในช่วงอุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส

สารแคโทด	ค่าความต้านทานโพลาริเซชัน Rp ( $\Omega \text{ cm}^2$ )		
	800°C	700°C	600°C
$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{3.2}\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$	3.33	8.15	26.13
$\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{3.1}\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$	5.74	28.83	69.12
$\text{Pr}_{1.0}\text{Sr}_{3.0}\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$	0.94	2.63	6.76
$\text{Pr}_{1.1}\text{Sr}_{2.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$	0.30	0.68	1.82
$\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$	1.58	4.40	12.49
$\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$	0.97	3.70	13.48

### 3.2.2.3 เปรียบเทียบความต้านทานของเซลล์ Ruddlesden-Popper $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$ และสารเพอโรฟสไกต์ $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$

เมื่อเปรียบเทียบความต้านทานของเซลล์ระหว่างเซลล์ที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นสาร Ruddlesden-Popper  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$  และสารเพอโรฟสไกต์  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ทั้งสองโครงสร้างให้ค่าความต้านทานที่ไม่แตกต่างกันมากนัก แต่สำหรับที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส จะเห็นได้ชัดเจนว่า ความต้านทานของสารเพอโรฟสไกต์มากกว่าสาร Ruddlesden-Popper เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิต่ำลง การแตกตัวของออกซิเจนในเพอโรฟสไกต์จะเกิดได้ยากกว่าสาร Ruddlesden-Popper ซึ่งเป็นผลมาจากการจัดเรียงโครงสร้างที่ต่างกัน เนื่องด้วยโครงสร้างของ Ruddlesden-Popper เป็นโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ 3 ชั้น สลับกับ Rock salt 1 ชั้น ทำให้มีพื้นผิวที่ใหญ่กว่าเพอโรฟสไกต์ สามารถเกิดช่องว่างออกซิเจนได้มากกว่า ดังนั้นการเกิดรีดักชันของออกซิเจนจึงเกิดได้ดีกว่า ทำให้ค่าความต้านทานของโครงสร้าง Ruddlesden-Popper ต่ำกว่าเพอโรฟสไกต์

ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นสาร RP  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10.8}$  เหมาะสมต่อการทำงานที่อุณหภูมิปานกลาง (600-800 องศาเซลเซียส) มากกว่าสารเพอโรฟสไกต์  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  เนื่องจากเซลล์มีความต้านทานต่ำกว่า จึงให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่สูงกว่า



รูปที่ 3.11 กราฟ Nyquist plot เปรียบเทียบความต้านทานภายในเซลล์ระหว่างเซลล์ที่ใช้สารแคโทดเป็นสาร RP  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  (PSFO10) และสารเพอรอฟสไกต์  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  (PSFO3) ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส

## บทที่ 4

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 4.1 สรุปผลการทดลอง

จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า สาร Ruddlesden-Popper (RP)  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $x = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1$  และ  $1.2$ ) สารเพอโรฟสไกต์  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  ที่ใช้เป็นขั้วแคโทด สาร  $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$  ที่ใช้เป็นขั้วแอโนด และสารเพอโรฟสไกต์  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  (LSGM) ที่ใช้เป็นแผ่นอิเล็กโทรไลต์ สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธี solid state reaction แต่ทั้งนี้ไม่สามารถสังเคราะห์สารแคโทด  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ให้เกิดเป็นวัฏภาคเดียวได้ เนื่องจากเกิดโครงสร้างที่ตรงกับวัฏภาคของ  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  และ  $\text{LaSrFeO}_4$  เป็นเฟสร่วม โดยความเข้มข้นของเฟสร่วมจะสูงขึ้นตามปริมาณ Pr ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้การโด๊ป Pr ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นทำให้พีคเลื่อนตำแหน่งไปทาง  $2\theta$  ที่มากขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่สารเพอโรฟสไกต์  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  พบ  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  เป็นเฟสที่สอง ส่วนสาร  $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$  และสารเพอโรฟสไกต์ LSGM สามารถสังเคราะห์ได้เป็นวัฏภาคเดียว

เมื่อนำสารแคโทด RP  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ไปขึ้นรูปเป็นเซลล์เดี่ยว ทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เดี่ยวที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่า วัดค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดได้ 125.82 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร จากนั้นเมื่อลดอุณหภูมิลงมาเป็น 700 และ 600 องศาเซลเซียส ค่ากำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าลดลงตามอุณหภูมิที่ลดลง จากนั้นเปรียบเทียบค่ากำลังไฟฟ้าของสารแคโทด  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ที่อัตราส่วนการโด๊ป Pr เป็น 0.8, 0.9, 1.0, 1.1 และ 1.2 โมล ซึ่งวัดค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ได้ 40.92, 24.53, 125.82, 279.94 และ 88.53 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ จะเห็นว่าที่อัตราส่วนการโด๊ป Pr เพิ่มขึ้น ค่ากำลังไฟฟ้าจะเพิ่มสูงขึ้น โดยที่อัตราส่วนการโด๊ป Pr เป็น 1.1 โมล ให้ค่ากำลังไฟฟ้าสูงที่สุดเมื่อเทียบกับอัตราส่วนอื่น ๆ

จากการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่ใช้สารแคโทดเป็นสาร RP  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  และสารเพอโรฟสไกต์  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่า  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ให้ประสิทธิภาพของเซลล์ที่สูงกว่าเซลล์ที่ใช้แคโทดเป็นสารเพอโรฟสไกต์  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  โดยวัดค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดได้ 125.82 และ 103.54 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาความต้านทานของสารแคโทด RP  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ในช่วงอุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงขึ้น ค่าความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าภายในเซลล์จะลดลง และเมื่อโด๊ป Pr ลงใน  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น ความต้านทานภายในเซลล์มีแนวโน้มที่ลดลง

จากการเปรียบเทียบความต้านทานของเซลล์ระหว่างเซลล์ที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นสาร RP  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-6}$  และสารเพอโรฟสไกต์  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ทั้งสองโครงสร้างให้ค่าความต้านทานภายในเซลล์ที่ไม่แตกต่างกันมาก แต่ที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส จะเห็นได้ชัดเจนว่า ความต้านทานของสาร Ruddlesden-Popper ต่ำกว่าสารเพอโรฟสไกต์

ดังนั้นงานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ว่าการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิปานกลาง (600-800 องศาเซลเซียส) เซลล์ที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นสาร RP  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-6}$  มีประสิทธิภาพการใช้งานสูงกว่าเซลล์ที่ใช้แคโทดเป็นสารเพอโรฟสไกต์  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$  โดยจากการโดป Pr ลงใน  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-6}$  ที่อัตราส่วนเป็น 1.1 โมล ให้ค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดและให้ค่าความต้านทานภายในเซลล์ต่ำที่สุด

#### 4.2 ข้อเสนอแนะ

แนวทางการปรับปรุงงานวิจัยนี้ ได้แก่

1. ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุแคโทด สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน การเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันและปริมาณออกซิเจนที่มีอยู่ในโครงสร้างของ  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{4-x}\text{Fe}_3\text{O}_{10-6}$
2. ทำการแปรค่าอุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ เนื่องจากอุณหภูมิและระยะเวลามีผลต่อการเกิดเฟสอื่น ๆ และปริมาณของ Pr ที่จะสามารถเข้าไปแทนที่ได้ในโครงสร้าง Ruddlesden-Popper
3. ศึกษาอัตราส่วนการโดปปริมาณ Pr ที่น้อยกว่า 0.8 โมล เนื่องจากอาจทำให้ได้สารที่เป็นวัฏภาคเดียว



## เอกสารอ้างอิง

1. Song, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catalysis Today* **2002**, 77, 17-49.
2. Songolzadeh, M.; Soleimani, M.; Ravanchi, M.; Songolzadeh, R. Carbon Dioxide Separation from Flue Gases: A Technological Review Emphasizing Reduction in Greenhouse Gas Emissions. *Scientific World*. Doi: 10.1155/2014/828131.
3. Costamagna, P.; Costa, P.; Antonucci, V. Micro-modelling of Solid Oxide Fuel Cell Electrode. *Electrochimica Acta* **1998**, 43, 375-394.
4. Yamamoto, O. Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental Aspects and Prospects. *Electrochimica Acta* **2000**, 45, 2423-2435.
5. Badwal, S.P.S.; Foger, K. Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review. *Ceramic Internation* **1996**, 22, 257-265.
6. Marthosa, S.; Suklueng, M.; Thongkong, W. Development of the Novel Portable Solid Oxide Fuel Cells. *Thaksin University Journal* **2017**, 20.
7. Stambouli, A.B.; Traversa, E. Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs): A Review of an Environmentally Clean and Efficient Source of Energy. *Renewable and Sustainable Energy* **2002**, 6, 433-455.
8. Types of Fuel Cells. [Online] Available from <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells> (accessed March 20, 2018)
9. Franso, L.M.; Arico, A.S. 9-Ceramic Membranes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs): State of The Art and Perspectives. *Membranes for Clean and Renewable Power Applications* **2014**, 237-265.
10. Singhal, S.C. Advances in Solid Oxide Fuel Cell Technology. *Solid State Ionics* **2000**, 135, 305-313.
11. Singhal, S.C. Solid Oxide Fuel Cells for Stationary, Mobile, and Military Applications. *Solid State Ionic* **2002**, 153, 405-410.
12. Sabolsky, E.; Sabolsky, K.; Day, M. Advances in SOFC Materials and Manufacturing. *Ceramic Industry Magazine* **2004**.

13. Dipl, M.T., Jochen, J. Solid Oxide Fuel Cell: Modeling and Simulation. Institute for Applied Materials - Materials for Electrical and Electronic Engineering (IAM-WET) Karlsruhe Institute of Technology (KIT) **2016**.
14. Chroneos, A.; Vovk, R.V.; Goulatis, I.L. Oxygen Transport in Perovskite and Related Oxide: A Brief Review. *Journal of Alloy and Compound* **2010**, 494, 190-195.
15. Zhang, K.; Sunarso, J.; Shao, Z.; Zhou, W.; Sun, C.; Wang, S.; Liu, S. Research progress and materials selection guidelines on mixed conducting perovskite-type ceramic membranes for oxygen production. *Royal Society of Chemistry* **2011**, 1, 1661-1676
16. Richter, J.; Holtappels, P.; Graule, T.; Nakamura, T.; Gauckler, L.J. Materials Design for Perovskite SOFC Cathodes. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2009**, 140, 985-999.
17. Choi, H.; Fuller, A.; Davis, J.; Wielgus, C.; Ozkan, U. S. Ce-doped strontium cobalt ferrite perovskites as cathode catalysts for solid oxide fuel cells: Effect of dopant concentration. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, 127, 336-341
18. Wei, W.; Huang, D.; Wang, D.; (Bi,Sr)Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (M = Co, Ni and Mn) Cathode Materials with Mixed Electro-Ionic Conductivity. *Materials* **2016**, 9, 922.
19. Li, M. Development of Cathode Materials for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy at The University of Queensland School of Chemical Engineering **2016**.
20. Paiella, G. Dynamic Layer Rearrangement During Growth of Layered Oxide Films by Molecular Beam Epitaxy Published in Nature Materials. Materials Science & Engineering University of Connecticut **2014**. [Online] Available from <http://www.mse.engr.uconn.edu/dynamic-layer-arrangement-during-growth-of-layered-oxide-films-by-molecular-beam-epitaxy-published-in-nature-materials.php> (accessed January 31, 2018)
21. X-ray Diffraction Technique. [Online] Available from <http://www.vaqter.co.uk/residual-stress-measurement/x-ray-diffraction> (accessed January 31, 2018)
22. Peck, D.H.; Miller, M.; Hilpert, K. Phase diagram studies in the SrO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system in air and under low oxygen pressure. *Solid State Ionics* **1999**, 123, 59-65.
23. Sherman, B. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. [Online] Available from <http://slideplayer.com/slide/8659708/> (accessed March 20, 2018)

24. Onuma, S.; Yashiro, K.; Miyoshi, S.; Kaimai, A.; Matsumoto, H.; Nigara, Y.; Kawada, T.; Mizusaki, J.; Kawamura, K.; Sakai, N.; Yokokawa, H. Oxygen nonstoichiometry of the perovskite-type oxide  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ). *Solid State Ionics* **2004**, 174, 287–293
25. Fossdal, A.; Einarsrud, M-A.; Grande, T. Phase equilibria in the pseudo-binary system  $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, 177, 2933-2942.
26. Torres-Garibay, C.; Kovar, D. Perovskite-related intergrowth cathode materials with thin YSZ electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **2009**, 192, 396-399.
27. Chaianansutcharit, S.; Hosoi, K.; Hyodo, J.; Ju, Y.-W.; Ishihara, T. Ruddlesden Popper oxides of  $\text{LnSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{and Gd}$ ) as active cathodes for low temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Materials and Chemistry* **2015**, 3, 12357-12366.
28. Chaianansutcharit, S.; Ju, Y.-W.; Ida, S.; Ishihara, T. Ni doped  $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  Ruddlesden-Popper oxide for active oxygen reduction cathode for solid oxide fuel cell. *Electrochimica Acta* **2016**, 222, 1853-1860.
29. Fu, D.; Jin, F.; He, T. A-site calcium-doped  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  double perovskites as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **2016**, 313, 134-141.

## ประวัติผู้วิจัย

นางสาวถลัชนันท์ ทรัพย์สงวน เกิดเมื่อวันที่ 31 เดือน กรกฎาคม พ.ศ. 2538 ที่จังหวัดเพชรบุรี สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนเบญจมเทพอุทิศจังหวัดเพชรบุรี เมื่อปีการศึกษา 2556 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2557 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 23/318 หมู่ที่ 1 หมู่บ้านเทพพานิช ตำบลโพไร่หวาน อำเภอเมืองเพชรบุรี จังหวัดเพชรบุรี รหัสไปรษณีย์ 76000 อีเมล Tharatchanan.S@hotmail.com

