



รายงานการวิจัย

การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ 2 ชั้น
เพื่อใช้เป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง
(Study on electrical conductivity of Double Perovskite structure
as a SOFC cathode material)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ 2 ชั้น
เพื่อใช้เป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง
(Study on electrical conductivity of Double Perovskite structure
as a SOFC cathode material)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริวรรณ โชคคำ

สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2559

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

กันยายน 2563

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ผู้ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัย และด้วยการสนับสนุนในครั้งนี ทำให้ผู้วิจัยสามารถนำแนวคิดและทฤษฎีที่มีออกมาสู่การทำงานวิจัยจริงจนประสบผลสำเร็จ ทำให้ได้วัสดุเซรามิกที่นำไฟฟ้าได้ เพื่อใช้เป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งได้อย่างมีประสิทธิภาพและยั่งยืน

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สุทิน คูหาเรืองรอง ที่กรุณาให้การสนับสนุนวัสดุดิบและอุปกรณ์ที่จำเป็น สำหรับการใช้ในการทดลอง ตลอดจนให้คำปรึกษาที่ทรงคุณค่าแก่ผู้วิจัย



ศิริวรรณ โชคคำ

ผู้วิจัย

กันยายน 2563

บทคัดย่อภาษาไทย

งานทดลองนี้มุ่งเน้นเพื่อศึกษาผลของการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $ABaNi_2O_{5\pm\delta}$ (เมื่อ $A = La, Pr$ และ Sr) ที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ 2 ชั้น ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซิเตรตเจล (Citrate gel)

จากผลการทดลองพบว่า สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการแคลไซน์เพื่อให้ได้วัสดุภาคเดียวของสารประกอบ $LaBaNi_2O_{5\pm\delta}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซิเตรตเจล คือ 1100 - 1200 องศาเซลเซียส แต่สำหรับสารประกอบ $SrBaNi_2O_{5\pm\delta}$ และ $PrBaNi_2O_{5\pm\delta}$ จะต้องแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1100 องศาเซลเซียส จะทำให้สารเกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคเป็นเฟสที่ไม่ต้องการ แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงหรือการสลายตัวของโครงสร้างของสารประกอบ

การทดสอบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน ด้วยวิธีวัด 4 จุด (DC 4-point measurement) พบว่า $LaBaNi_2O_{5\pm\delta}$ หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าชิ้นงาน $SrBaNi_2O_{5\pm\delta}$ และ $PrBaNi_2O_{5\pm\delta}$ โดยมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุดเท่ากับ 225 S/cm ที่อุณหภูมิห้อง

การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า ชิ้นงาน $LaBaNi_2O_{5\pm\delta}$ มีขนาดเกรนขนาดเล็กและสม่ำเสมอกว่าชิ้นงาน $SrBaNi_2O_{5\pm\delta}$ และ $PrBaNi_2O_{5\pm\delta}$ ซึ่ง ชิ้นงาน $LaBaNi_2O_{5\pm\delta}$ มีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ในช่วงประมาณ 0.8 - 1 ไมครอน นอกจากนี้ยังมีความพรุนตัวที่สูง และมีลักษณะรูพรุนกระจายตัวแบบสม่ำเสมอในโครงสร้าง ส่งผลดีต่อการนำไปใช้งานเป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง เนื่องจากเป็นวัสดุที่ต้องมีความพรุนตัวที่เหมาะสมที่พอจะทำให้ออกซิเจนหรืออากาศ ซึ่งเป็นสารออกซิแดนซ์สามารถไหลได้ดี

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

The objective of this work is to study on electrical conductivity of $ABaNi_2O_{5\pm\delta}$ (A = La, Pr and Sr) having double perovskite structure by using citrate gel synthesized technique.

The results of this work showed that the optimum calcination temperature to obtain a single phase of $LaBaNi_2O_{5\pm\delta}$ was 1100 - 1200°C. However, the optimum calcined temperature to obtain a single phase of $SrBaNi_2O_{5\pm\delta}$ and $PrBaNi_2O_{5\pm\delta}$ was 1100°C. Above 1100°C, $SrBaNi_2O_{5\pm\delta}$ and $PrBaNi_2O_{5\pm\delta}$ decompose to unwanted phase.

The electrical conductivity of specimens was measured with DC 4-point measurement. The electrical conductivity of sintered $LaBaNi_2O_{5\pm\delta}$ sample, synthesized by citrate gel method at 1100°C is 225 S/cm at room temperature, which was higher than $SrBaNi_2O_{5\pm\delta}$ and $PrBaNi_2O_{5\pm\delta}$.

The microstructure of $La_4Ni_3O_{10}$ was analyzed by scanning electron microscope. The grain size of $LaBaNi_2O_{5\pm\delta}$ was shown in the range of 0.8 - 1 micron and smaller than $SrBaNi_2O_{5\pm\delta}$ and $PrBaNi_2O_{5\pm\delta}$. In addition, the samples possessed high porosity and homogeneous of porosity, which are one of the most significant beneficial effect on use as a cathode material for solid-oxide fuel cell. This indicates the proper use of the SOFC cathode is designed to allow rapid transportation of gaseous reactants and to achieve a perfect performance of the electrochemical reactions.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	2
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	9
3.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	9
3.2 วิธีการทดลอง	11
3.2.1 การสังเคราะห์สารประกอบ $ABaNi_2O_{5\pm\delta}$	12
3.2.2 การตรวจสอบคุณสมบัติที่เหมาะสมในการแคลไซน์.....	12
3.2.3 การตรวจสอบวิฤภาคของผงตัวอย่างหลังผ่านการแคลไซน์.....	12
3.2.4 การขึ้นรูปชิ้นงาน.....	13
3.2.5 การเผาผนึก.....	14
3.2.6 การตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน.....	14
3.2.7 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน.....	15
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย.....	17
4.1 การศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบพื้นฐาน $ABaNi_2O_{5\pm\delta}$	17
4.2 การวิเคราะห์วิฤภาคของสารประกอบหลังผ่านการแคลไซน์.....	18
4.2.1 วิฤภาคของสารประกอบพื้นฐาน $LaBaNi_2O_{5\pm\delta}$	18
4.2.2 วิฤภาคของสารประกอบพื้นฐาน $SrBaNi_2O_{5\pm\delta}$	19
4.2.3 วิฤภาคของสารประกอบพื้นฐาน $PrBaNi_2O_{5\pm\delta}$	20

4.3	การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$	21
4.4	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$	23
4.4.1	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{LaBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$	23
4.4.2	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{SrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$	24
4.4.3	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{PrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$	25
บทที่ 5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	27
5.1	สรุปผลการวิจัย	27
5.1.1	อุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$	27
5.1.2	สถานะการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$	27
5.1.3	ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$	27
5.1.4	โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$	28
5.2	ข้อเสนอแนะ	28
เอกสารอ้างอิง	29
ประวัติผู้วิจัย	31

สารบัญตาราง

	หน้า
3.1 แสดงข้อมูลของเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการทดลอง.....	9
3.2 แสดงข้อมูลของสารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สารด้วยวิธี citrate gel.....	10
4.1 ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน $ABaNi_2O_{5\pm\delta}$ (เมื่อ A = La Pr และ Sr).....	22



สารบัญภาพ

	หน้า
2.1 รูปจำลองเซลล์เชื้อเพลิงจำนวนหนึ่งยูนิตเซลล์สำหรับประกอบเป็น stack cell.....	4
2.2 แผนภาพของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งชนิด Proton conductor.....	6
3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนและวิธีการทดลองด้วยการสังเคราะห์แบบ Citrate gel.....	11
3.2 เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D2 Phaser.....	13
3.3 เครื่องอัดไฮดรอลิก สำหรับอัดขึ้นรูปชิ้นงาน.....	13
3.4 การต่อวงจรวัดค่าการนำไฟฟ้าแบบ DC 4-point measurement.....	15
3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ JEOL.....	15
3.6 เครื่อง Ion sputtering สำหรับใช้เคลือบผิวชิ้นงานด้วยทอง	16
4.1 ผลวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของ $ABaNi_2O_{5\pm\delta}$	17
4.2 แสดงผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบพื้นฐาน $LaBaNi_2O_{5\pm\delta}$ หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	19
4.3 แสดงผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบพื้นฐาน $SrBaNi_2O_{5\pm\delta}$ หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	20
4.4 แสดงผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบพื้นฐาน $PrBaNi_2O_{5\pm\delta}$ หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	21
4.5 ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน $ABaNi_2O_{5\pm\delta}$ (เมื่อ A = La, Pr และ Sr).....	23
4.6 โครงสร้างจุลภาคของ $LaBaNi_2O_{5\pm\delta}$ เฝامنิกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	24
4.7 โครงสร้างจุลภาคของ $SrBaNi_2O_{5\pm\delta}$ เฝامنิกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	25
4.8 โครงสร้างจุลภาคของ $PrBaNi_2O_{5\pm\delta}$ เฝامنิกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	26

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) ถือเป็นทางเลือกหนึ่งของแหล่งพลังงานทดแทน ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าภายในเซลล์ได้โดยตรง จากการเกิด ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical reaction) และสามารถใช้เชื้อเพลิงประเภทไฮโดรคาร์บอน เช่น แก๊สธรรมชาติ มีเทน เอทานอล ได้โดยไม่ต้องใช้อุปกรณ์ภายนอกสำหรับเปลี่ยนให้เป็นแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งต้องอาศัยกระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming process) เหมือนกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น แต่อย่างไรก็ตามเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งมักจะเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงมากกว่า 900 องศาเซลเซียส จึงมักพบปัญหาที่ตามมาคือ เกิดความเสียหายภายในเซลล์ซึ่งเกิดขึ้นจากความแตกต่างระหว่างค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของส่วนประกอบภายในเซลล์ การสึกกร่อน และการเสื่อมประสิทธิภาพ เนื่องจากการใช้งานที่อุณหภูมิสูงก่อให้เกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างส่วนประกอบภายในเซลล์ และวัสดุที่ใช้มีราคาแพง เนื่องจากต้องเป็นวัสดุที่สามารถทนความร้อนได้สูง ดังนั้นงานวิจัยส่วนใหญ่จึงมุ่งเน้นที่จะลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งให้สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 700 องศาเซลเซียส โดยที่เซลล์เชื้อเพลิงยังคงมีประสิทธิภาพในการทำงานไม่ต่างจากเดิม ทั้งนี้เพื่อยืดอายุการใช้งานและลดต้นทุนในการผลิต โดยทั่วไปเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งประกอบด้วย 3 ส่วนประกอบหลักภายในเซลล์ ได้แก่ แคโทด แอโนด และอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งวัสดุแคโทดถือเป็นวัสดุที่นักวิจัยให้ความสนใจมากไม่ต่างกัยสองส่วนประกอบหลัก วัสดุแคโทดดั้งเดิมสำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิสูง เป็นสารประกอบประเภท $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) ซึ่งมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) ที่มีสูตรเคมีทั่วไปคือ ABO_3 และมีค่าการนำไฟฟ้าแบบอิเล็กทรอนิกส์เป็นหลัก ส่วนการนำไฟฟ้าแบบไอออนิกมีค่าต่ำ จึงทำให้วัสดุ LSM มีประสิทธิภาพไม่เพียงพอสำหรับใช้งานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส ดังนั้น จึงได้มีงานศึกษาวิจัยเพื่อหาวัสดุใหม่มาทดแทนสารประกอบ LSM วัสดุที่ได้รับความสนใจและมีการวิจัยอย่างต่อเนื่องคือ วัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ 2 ชั้น (Double Perovskite structure) ซึ่งมีสูตรเคมีทั่วไปคือ $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ ทั้งนี้เนื่องจากวัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ 2 ชั้น มีค่าการนำไฟฟ้าผสมทั้งแบบอิเล็กทรอนิกส์และแบบไอออนิก (Mixed Ionic and Electronic Conductivity, MIEC) จึงทำให้วัสดุเพอโรฟสไกต์ 2 ชั้น มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าวัสดุ LSM และสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าวัสดุ LSM สำหรับงานวิจัยนี้มุ่งเน้นในการเติมสารลงที่ตำแหน่ง A site ของ $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ เพื่อทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งจะทำให้สารมีสมบัติที่ดีเหมาะกับการนำไปใช้งานต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ 2 ชั้น ซึ่งมีสูตรเคมีคือ $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ ด้วยวิธีซีเตรต-เจล (Citrate gel)
- 1.2.2 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบ เพื่อให้ได้วัสดุภาคเดียว
- 1.2.3 ศึกษาผลของสารตัวเติมชนิด La Pr และ Sr ที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาค และค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$
- 1.2.4 ศึกษาเปรียบเทียบสมบัติของสารประกอบโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ 2 ชั้น กับวัสดุแคโทดที่มีโครงสร้างต่างๆ จากงานวิจัยอื่น ๆ

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 สังเคราะห์สารประกอบพื้นฐาน และสารตัวเติมชนิด La Pr และ Sr โดยเติมลงไปแทนที่ในตำแหน่ง A-site ของสารประกอบ $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$
- 1.3.2 ศึกษาวัสดุภาคและโครงสร้างจุลภาคของวัสดุหลังเผาผนึก โดยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
- 1.3.3 ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าโดยวิธี 4 point measurement โดยวิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้าเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

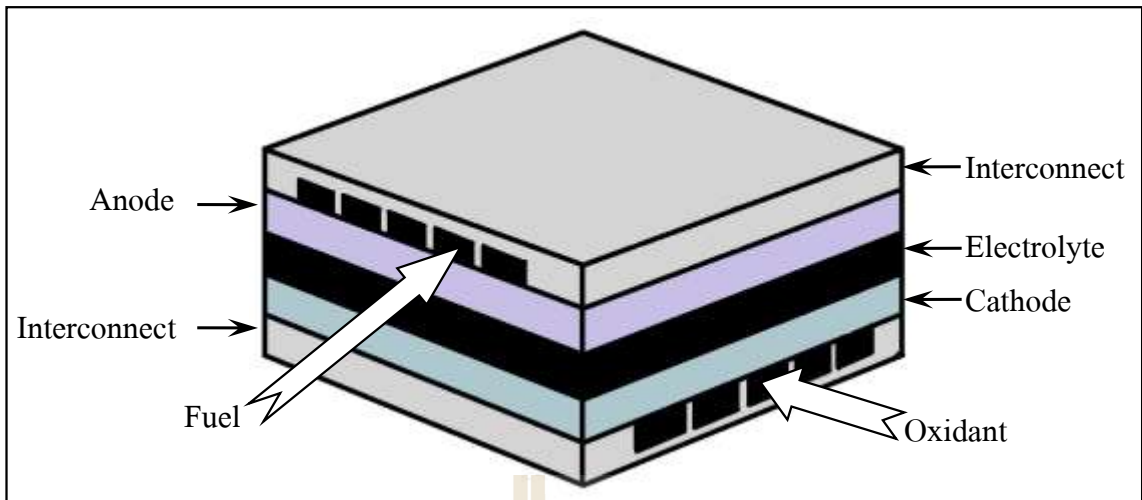
- 1.4.1 ทำให้ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมของการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$
- 1.4.2 ทำให้ทราบผลของสารตัวเติม และปริมาณการเติมสารตัวเติมที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ อุณหภูมิการเผาผนึก และเป็นผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติด้านต่าง ๆ
- 1.4.3 เพื่อศึกษาวิจัย และตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานวิจัย
- 1.4.4 สามารถพัฒนาวัสดุแคโทดที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่ใช้งานอุณหภูมิ 500 – 600 องศาเซลเซียส

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงจะทำให้เกิดพลังงานความร้อนขึ้น ซึ่งสามารถแปรเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของพลังงานไฟฟ้า พลังงานในรูปของการขับเคลื่อนเครื่องยนต์ เครื่องจักร หรือในรูปของการทำงานแบบอื่น ๆ อีกมากมาย และในอนาคตจะมีการใช้พลังงานเพิ่มขึ้นอย่างมหาศาล และแหล่งเชื้อเพลิงที่ใช้เป็นพลังงานหลัก ได้แก่ ถ่านหิน ปิโตรเลียม และแก๊สธรรมชาติ ซึ่งเกิดจากฟอสซิลที่สะสมทับถมกันตามธรรมชาติหลายล้านปี ถ้ามีการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลอย่างไม่ระมัดระวัง ในไม่ช้าแหล่งพลังงานนี้ก็อาจหมดไป นอกจากนี้การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงยังอาจทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นสาเหตุทำให้บรรยากาศของโลกอุ่นขึ้น ซึ่งรู้จักกันดีว่าเป็นปรากฏการณ์เรือนกระจก (Greenhouse effect) ทำให้มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและมาตรฐานคุณภาพชีวิตของมนุษย์รวมถึงสิ่งมีชีวิตบนโลก ปัจจุบันจึงได้มีงานวิจัยเพื่อหาแหล่งพลังงานทดแทน ซึ่งแหล่งพลังงานทดแทนที่ได้รับความสนใจและมีการตื่นตัวในหมู่นักวิจัยมาก คือแหล่งพลังงานที่ปราศจากการเกิดสันดาป เช่นดังในกรณีของเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) ซึ่งการใช้พลังงานจากแหล่งเซลล์เชื้อเพลิงนี้จะก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับการใช้พลังงานจากแหล่งอื่นๆ

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell, SOFC) ประกอบด้วยอิเล็กโทรด 2 ขั้ว ได้แก่ อานอด (Anode) และแคโทด (Cathode) ขั้วไฟฟ้าทั้งสองแยกจากกันด้วยอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่เป็นของแข็ง ดังรูปที่ 2.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงมีลักษณะคล้ายกับการทำงานของแบตเตอรี่มาก ต่างกันเพียงแต่เซลล์เชื้อเพลิงไม่สามารถเก็บพลังงานไว้ได้เหมือนแบตเตอรี่ ชาร์จไม่ได้ แต่เซลล์เชื้อเพลิงจะให้พลังงานไฟฟ้าออกมาเรื่อย ๆ เมื่อมีการให้เชื้อเพลิงและตัวออกซิไดซ์ในเซลล์อย่างต่อเนื่อง โดยเชื้อเพลิงจะถูกส่งเข้าไปยังอานอดและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้น และปล่อยอิเล็กตรอนออกสู่วงจรภายนอก ในขณะที่สารออกซิแดนซ์ (Oxidant) ถูกส่งเข้าไปยังแคโทดและรับอิเล็กตรอนที่ส่งมาจากวงจรภายนอกทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน กระแสไฟฟ้าตรงเกิดขึ้นจากการไหลของอิเล็กตรอนจากขั้วอานอดไปยังแคโทด นอกจากนี้ยังมีความร้อนเกิดขึ้น ส่วนอิเล็กโทรไลต์เป็นตัวนำพาไอออนผ่านระหว่างอิเล็กโทรดทั้งสองแต่จะไม่นำอิเล็กตรอน ปกติเมื่อใช้งานเซลล์เชื้อเพลิง จะต้องประกอบกันหลายยูนิตและต่อกันเป็นชั้น (Stack) โดยมีตัวเชื่อมต่อ (Interconnect) ระหว่างขั้วอานอดของยูนิตเซลล์หนึ่งกับขั้วแคโทดของอีกยูนิตเซลล์เชื้อเพลิงชุดถัดไป จำนวนชั้นจะขึ้นอยู่กับปริมาณของโวลต์ทั้งหมดที่ต้องการ ซึ่งพื้นที่ผิวของแต่ละชั้นจะเป็นตัวกำหนดปริมาณกระแสทั้งหมด ผลคูณระหว่างปริมาณของโวลต์และกระแสเป็นตัวบ่งบอกถึงกำลังไฟฟ้าที่เซลล์เชื้อเพลิงนี้ผลิตได้



รูปที่ 2.1 รูปจำลองเซลล์เชื้อเพลิงจำนวนหนึ่งยูนิตเซลล์
สำหรับประกอบเป็น Stack cell (Pham, Q., 2002)

เชื้อเพลิงที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงเป็นแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งอาจได้มาจากพวกไฮโดรคาร์บอน แอลกอฮอล์หรือ ถ่านหิน ส่วนออกซิเจนส่วนนี้อาจใช้แก๊สออกซิเจน หรืออากาศ เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งยังแบ่งได้เป็น 2 ประเภท ขึ้นกับชนิดของตัวนำไฟฟ้าภายในเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ ตัวนำไฟฟ้าที่เป็นไอออนของออกซิเจน (Oxygen-ion conductor) กับตัวนำไฟฟ้าที่เป็นโปรตรอนหรือไอออนของไฮโดรเจน (Proton conductor) กรณีตัวนำไฟฟ้าที่เป็นไอออนของออกซิเจน สารออกซิเจนจะรับอิเล็กตรอนแล้วกลายเป็นไอออนของออกซิเจน ผ่านเข้าไปในอิเล็กโทรไลต์แล้วเข้าสู่บริเวณผิวต่อระหว่างอิเล็กโทรไลต์และแอโนดทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนที่เป็นเชื้อเพลิงเกิดน้ำและอิเล็กตรอนซึ่งวิ่งออกสู่วงจรภายนอก ในขณะที่ตัวนำไฟฟ้าที่เป็นโปรตรอนหรือ H^+ เกิดขึ้นที่แอโนดโดยที่แก๊สไฮโดรเจนปล่อยอิเล็กตรอนออกสู่วงจรภายนอก และ H^+ ที่เกิดขึ้นผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังแคโทดและปฏิกิริยากับสารออกซิเจนและรับอิเล็กตรอนจากวงจรภายนอกทำให้น้ำออกมา ดังรูปที่ 2.2

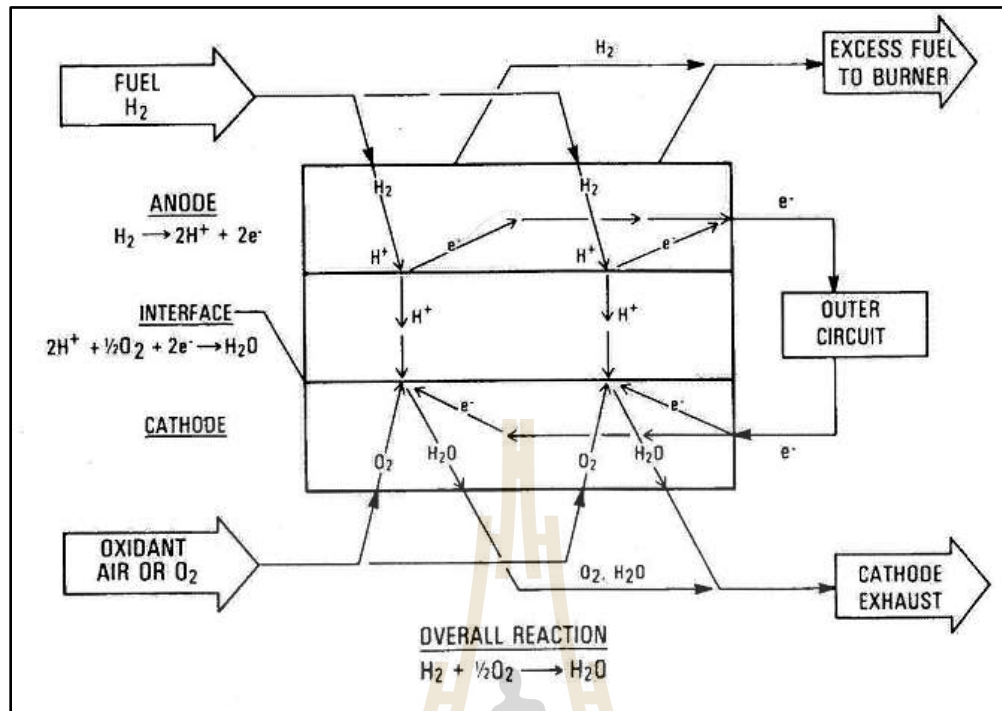
เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง มีข้อดีคือสามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าภายในเซลล์ สามารถใช้กับเชื้อเพลิงประเภทไฮโดรคาร์บอน เช่น ก๊าซธรรมชาติได้โดยตรงโดยไม่ต้องใช้อุปกรณ์เพิ่มเติมภายนอกเพื่อเปลี่ยนสารไฮโดรคาร์บอนให้เป็นก๊าซไฮโดรเจนก่อนเหมือนเซลล์เชื้อเพลิงประเภทอื่น แต่เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งมีข้อเสียตรงที่ต้องใช้งานที่อุณหภูมิสูงมากกว่า $800^{\circ}C$ เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า จึงมักพบปัญหาที่ตามมาเช่น ความเสียหายของเซลล์จากความแตกต่างกันของค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของส่วนผสมต่าง ๆ ภายในเซลล์ การสึกกร่อนและการเสื่อมประสิทธิภาพเนื่องจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างส่วนผสมของเซลล์ ต้องใช้วัสดุที่ทนความร้อนสูงซึ่งมีราคาแพง งานวิจัยส่วนใหญ่จึงมุ่งเน้นที่จะลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งให้ต่ำลงมาอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ $500-800^{\circ}C$ โดยที่ยังคงมีประสิทธิภาพในการทำงานไม่ด้อยกว่าเดิม เพื่อเพิ่มอายุการใช้งาน และลดต้นทุน โดยทั่วไปวัสดุที่นำมาทำขั้ว

แคโทด จึงต้องเป็นวัสดุที่สามารถทำงานได้ดีในสภาวะออกซิไดซ์ และมีความเสถียรภาพที่อุณหภูมิสูง ซึ่งสารที่มีสมบัติเหมาะกับการนำมาใช้เป็นวัสดุแคโทดในยุคแรก คือ โลหะแพลทินัม (Platinum, Pt) ถึงแม้ว่าโลหะแพลทินัมจะให้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงในช่วงอุณหภูมิการใช้งาน แต่ก็ไม่เหมาะกับการนำมาใช้งานทางการค้า เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีราคาแพง ดังนั้นจึงได้เกิดการพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ขึ้นมาแทนที่โลหะแพลทินัม นั่นคือ สารประกอบออกไซด์ วัสดุแคโทดแบบดั้งเดิม คือ สารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) ซึ่งมีสูตรเคมีทั่วไปคือ ABO_3 เช่น สารประกอบ LSM เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p - type นั่นคือการนำไฟฟ้าที่ได้เกิดจากเคลื่อนที่ของโฮล (Hole hopping) ระหว่าง Mn^{2+} กับ Mn^{3+} โดยค่าการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity, σ) ของสารประกอบ LSM จะขึ้นอยู่กับปริมาณของ Sr ที่เติมเข้าไป และอุณหภูมิการใช้งาน กล่าวคือการนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Sr และอุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งมีงานวิจัยกล่าวไว้ดังต่อไปนี้

- เติม Sr ปริมาณ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ ได้ค่าการนำไฟฟ้าประมาณ 100 -200 S/cm (Basu, 2007)
- เติม Sr ปริมาณ 30 โมลเปอร์เซ็นต์ ได้ค่าการนำไฟฟ้าประมาณ 250 S/cm (Kawada and Mizusaki, 2003)
- เติม Sr ปริมาณ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ ได้ค่าการนำไฟฟ้าประมาณ 294 S/cm (Basu, 2007)

อย่างไรก็ตามการใช้งานจริงของวัสดุแคโทด จำเป็นต้องขึ้นรูปให้มีรูพรุน เพื่อให้สามารถป้อนแก๊สออกซิแดนท์เข้าสู่เซลล์ได้สะดวก ดังนั้นจึงทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลงด้วย อีกทั้งการเติมสารเจือ Sr ในปริมาณที่มากขึ้น มีผลทำให้สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal Expansion Coefficient, TEC) มีค่ามากขึ้นด้วย (Li, 2006 and Malkow, 2008) ซึ่งผลเสียที่ตามมาคือ เมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง วัสดุแคโทดมีการขยายตัวที่ไม่เข้ากับส่วนประกอบอื่นในเซลล์ อาจทำให้เซลล์แตกหักเสียหายได้ อีกทั้งการใช้งาน LSM ที่อุณหภูมิสูง อาจทำให้เกิดปฏิกิริยากับ YSZ เกิดเป็นสารประกอบซึ่งเป็นฉนวนทางไฟฟ้า เช่น $La_2Zr_2O_7$ และ $SrZrO_3$ ขึ้นที่บริเวณรอยต่อระหว่าง LSM และ YSZ ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง อีกทั้งยังทำให้เกิดความเค้นทางความร้อน (Thermal stress) ขึ้นระหว่างรอยต่อของ LSM และ YSZ ทำให้เซลล์เกิดการแยกตัวออกจากกัน (Basu, 2007 and Kawada and Mizusaki, 2003) ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาสารประกอบชนิดใหม่ ที่ให้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูง และสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิปานกลาง (Intermediate temperature) และวัสดุที่ได้รับความสนใจคือ วัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ 2 ชั้น (Double Perovskite structure)

J. Xue และคณะ (2011) ได้ศึกษาสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบ Double perovskite ซึ่งมีสูตรทางเคมีคือ $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ (YBCF, $x = 0.0, 0.2, 0.4$ and 0.6) และสังเคราะห์โดยวิธี Solid-state reaction เพื่อใช้เป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง พบว่า สารประกอบ YBCF มีความเป็น Chemical compatibility กับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด LSGMC เมื่อตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ YBCF พบว่า ค่าการนำไฟฟ้าจะลดลงเมื่อมีการเติมสารเจือชนิด Fe เข้าไปในปริมาณที่มากขึ้นอีกด้วย ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดมีค่าเท่ากับ 315 S/cm ที่อุณหภูมิ 325°C



รูปที่ 2.2 แผนภาพของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งชนิด Proton conductor
 (Reference From : N.Q. Minh and T.Takahashi, Loreto Mateu Saez, Science and
 Technology of Ceramic Fuel Cells, 1995)

Q. Zhang และคณะ (2012) ได้ศึกษาสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบ Double perovskite ซึ่งมีสูตรทางเคมีคือ Ba_2MMoO_6 ($M = Fe, Co, Mn, Ni$) เพื่อใช้เป็นวัสดุแอโนดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง พบว่า สารประกอบ Ba_2FeMoO_6 มีประสิทธิภาพการทำงานสูงสุด และมีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดที่อุณหภูมิ $850^\circ C$ เท่ากับ $196 S/cm$ นอกจากนี้ยังพบว่า Ba_2MMoO_6 มีการขยายตัวทางความร้อนอยู่ในช่วง $(10 - 18) \times 10^{-6} K^{-1}$ ซึ่งมีความใกล้เคียงกับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{3-\delta}$

F. Jin และคณะ (2013) ได้ทำการเตรียมสาร Double perovskite ที่มีสูตรทางเคมีคือ $PrBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ (PBCFC) โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธี EDTA-citric acid complexation method และนำไปศึกษาวิฤภาคโดย XRD พบว่า ผงตัวอย่างจะแสดงวิฤภาคเดียว และมี Good chemical compatibility กับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC) and $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC) ที่อุณหภูมิ 900 and 950 องศาเซลเซียส เผาแ่ 10 ชั่วโมง ตามลำดับ สารประกอบชนิด PBCFC แสดงค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด เท่ากับ $144 S/cm$ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และนอกจากนี้ สารประกอบชนิดนี้มีการขยายตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 30 - 850 องศาเซลเซียส เท่ากับ $16.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ การเติมสารเจือชนิด Fe และ Cu ลงในสูตร $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ จะทำ

ให้การขยายตัวทางความร้อนลดลง และปรับสมบัติด้าน Electrochemical performance กับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด GDC สำหรับใช้งานใน IT-SOFCs ให้ดีขึ้น

J. Wang และคณะ (2014) ได้ทำการศึกษาสาร $\text{PrBa}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PB_xCO , $x = 0.90-1.0$) ซึ่งสารประกอบทั้งหมดจะผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state reaction technique ซึ่งจากการทดลองพบว่า PB_xCO จะมี Good chemical compatibility กับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ (GDC) ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส นอกจากนี้การเติม Ba ยังส่งผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น และการขยายตัวทางความร้อนของวัสดุลดลงอีกด้วย

F. Jin และคณะ (2015) ได้ทำการเตรียมสาร Double perovskites ที่มีสูตรทางเคมีคือ $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (NBCFC) โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธี EDTA-citric acid complexation method และนำไปศึกษาด้วย XRD พบว่า ผงตัวอย่างจะแสดงวัฏภาคเดี่ยว และมีโครงสร้างแบบ tetragonal structure นอกจากนี้การเติมสารเจือชนิด Fe และ Cu เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Co จะส่งผลทำให้ค่าการขยายตัวทางความร้อนลดลง และมี Good chemical compatibility กับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ (GCO) และ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM)

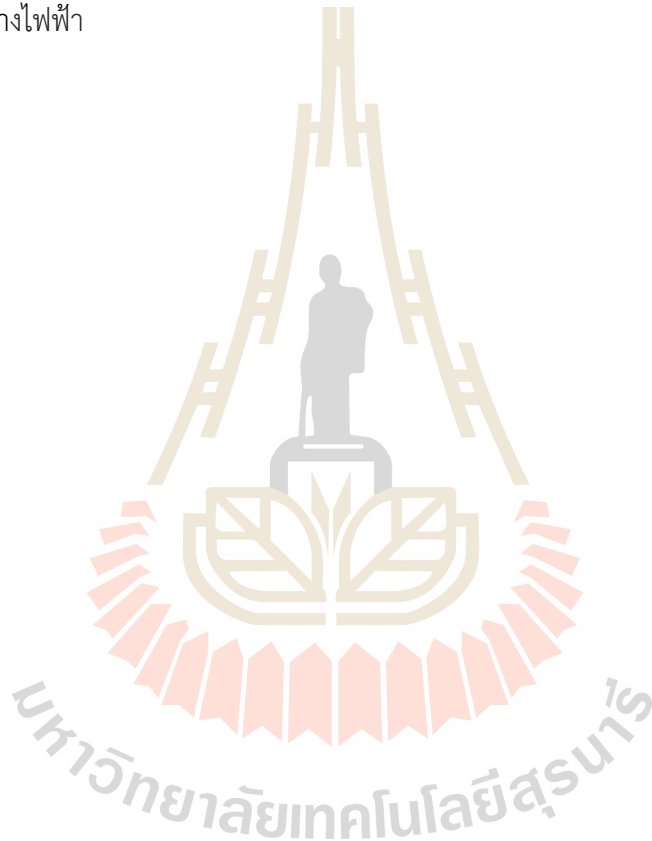
X. Huang และคณะ (2018) ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.5, 1$) เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำมาใช้เป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงของแข็งออกไซด์ที่อุณหภูมิปานกลาง พบว่า การแทนที่ Mn เข้าไปที่ตำแหน่ง Co ในปริมาณที่มากขึ้น จะมีผลทำให้โครงสร้างเปลี่ยนแปลงจาก Tetragonal ($x = 0$) ไปเป็นเป็น Cubic ($x = 0.5$ และ 1.0) นอกจากนี้การแทนที่ Mn ในปริมาณที่มากขึ้น ยังทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนจะลดลง ในขณะที่ประสิทธิภาพของ Cathode เพิ่มขึ้น ซึ่งการแทนที่ Mn ในปริมาณ $x = 0.5$ จะแสดงค่า Powder density ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เท่ากับ 0.638 W/cm^2 ซึ่งสูงกว่าอีกสองตัวอย่างที่มี $x = 0$ (0.474 W/cm^2) และ $x = 1.0$ (0.371 W/cm^2)

F. Jin และคณะ (2018) ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{PrBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{5+\delta}$ (PBCFM2) ด้วยวิธีโซลเจล เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำมาใช้เป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงของแข็งออกไซด์ที่อุณหภูมิปานกลาง พบว่ามีความเสถียรทางความร้อนที่ดีและความเข้ากันได้ทางเคมีที่อุณหภูมิสูง การทดแทน Mn และ Fe เข้าไปใน Co จะลดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (TEC) ที่ช่วงอุณหภูมิ 30 – 1000 องศาเซลเซียส จาก $21.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ สำหรับ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ เป็น $17.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ สำหรับ PBCFM2 นอกจากนี้ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดของ PBCFM2 คือ 72 S/cm ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

A. Olszewska และคณะ (2019) ได้สังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้าง Double perovskite มีสูตรเคมีคือ $\text{SmBaCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{5+\delta}$ และมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิช่วง 300–900 องศาเซลเซียส เท่ากับ $18.70 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ และเมื่อทดสอบตำแหน่งว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancies) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ $\delta = 0.16$ และค่าการนำไฟฟ้าสูงถึง 33 S/cm

จากตัวอย่างงานวิจัยข้างต้น สังเกตได้ว่าสารประกอบ $AA'B_2O_{5+\delta}$ ที่ใช้เป็นสารหลักในการสังเคราะห์เป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง มีความน่าสนใจในการศึกษาเกี่ยวกับสารตัวเติมที่เติมลงในตำแหน่งต่าง ๆ ของอะตอมในโครงสร้าง และศึกษาหาปริมาณการเติมที่เหมาะสมที่ทำให้ได้สมบัติเฉพาะทางสำหรับการใช้งานด้านเซลล์เชื้อเพลิง ข้อมูลที่ได้ต่างๆ นั้นเมื่อนำไปวิเคราะห์ต่อจะทำให้สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าได้

งานวิจัยที่พบส่วนใหญ่เป็นการใส่สารตัวเติมเข้าไปแทนที่ใน Co Fe และ Mn ที่ตำแหน่ง B-site ในสารประกอบพื้นฐานคือ $AA'B_2O_{5+\delta}$ ซึ่งในปัจจุบันไม่พบงานวิจัยเกี่ยวกับการใส่สารตัวเติมชนิด Ni เข้าไปแทนที่ตำแหน่ง B-site เลย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นในการเติมสารตัวเติมชนิด Ni เข้าไปแทนที่ตำแหน่ง B-site และเติมสารตัวเติมบางชนิดเข้าไปแทนที่ตำแหน่ง A-site ในสารประกอบพื้นฐานคือ $ABaNi_2O_{5+\delta}$ เพื่อลดอุณหภูมิการเผาผลาญ และปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้า



บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงข้อมูลของเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการทดลอง

อุปกรณ์	ผู้ผลิต	แบบ/รุ่น
Hydraulic Press	Carver	2702
Differential Thermal Analyzer (DTA)	Perkin Elmer	DTA7
X-Ray Diffractometer (XRD)	Bruker	D2 Phaser
Scanning Electron Microscope (SEM)	JEOL	JSM-6010LV
Ion sputtering	JEOL	JFC-1100E
Vernier caliper	Mitutoyo	CD-20CPX
เครื่องชั่ง	Denver Instrument	TC-254
pH Meter	Sartorius	Docu-pH Meter
Hot plate และ Magnetic stirrer	PMC	-
DC power supply	Agilent	E3620A
Multimeter (วัดอุณหภูมิ)	Hewlett Packard	HP 937A
Multimeter (วัดกระแส)	Agilent	3458A
Multimeter (วัดความต่างศักย์)	Fluke	189

สำหรับงานวิจัยนี้ ทำการศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ โดยการเติมสารลงในตำแหน่ง A-site ของสารประกอบพื้นฐานคือ $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5+\delta}$ เพื่อใช้เป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง โดยทำการสังเคราะห์สารประกอบด้วยวิธี Citrate gel ซึ่งสารเคมีที่ใช้สำหรับการทดลองแสดงได้ดังตารางที่ 3.2

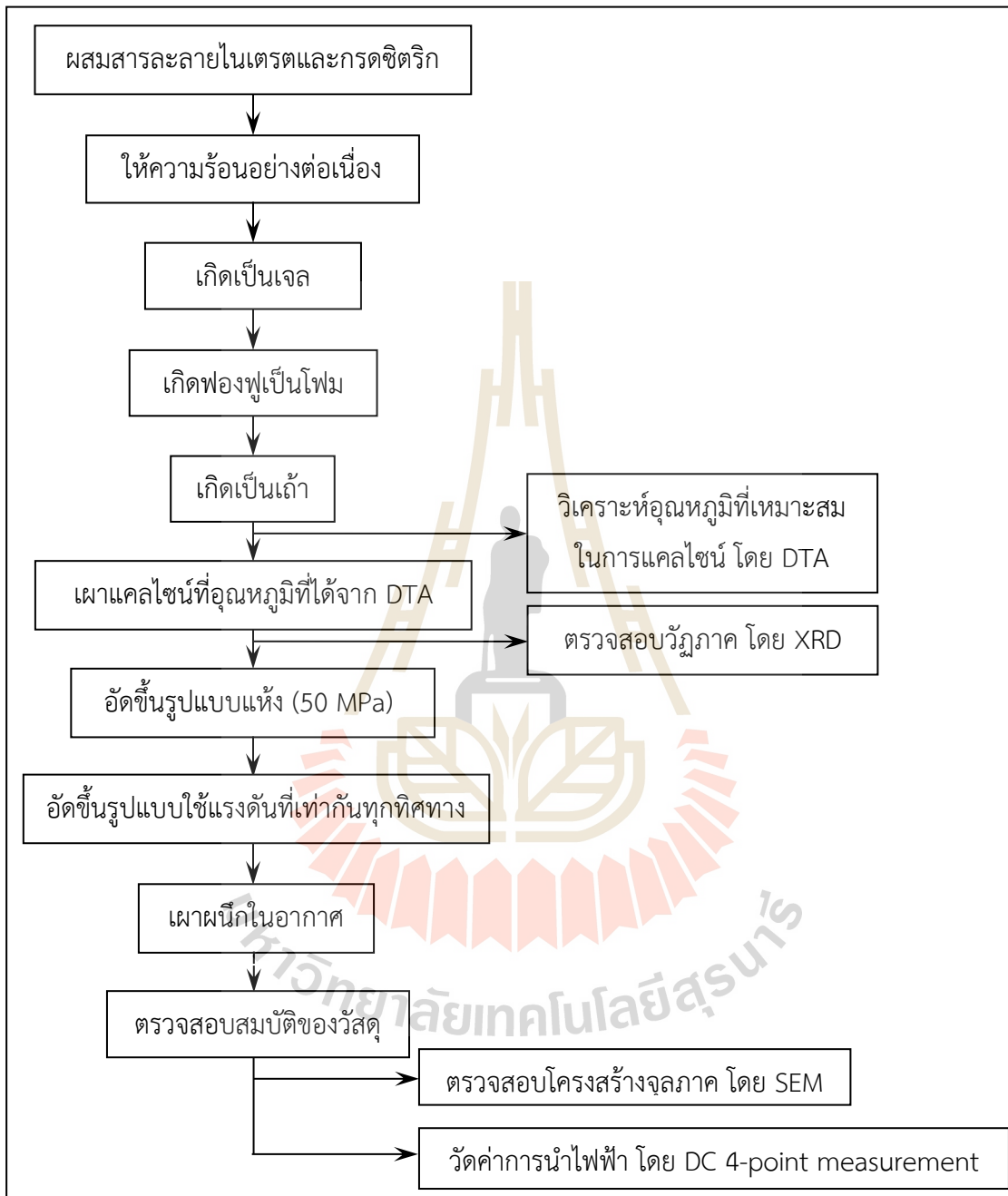
ตารางที่ 3.2 แสดงข้อมูลของสารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สารด้วยวิธี Citrate gel

ประเภทของสาร	ชื่อสารเคมี	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
สารตั้งต้น	Lanthanum (III) nitrate Hexahydrate	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.99%	Kanto
	Nickel (II) nitrate hexahydrate	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.0%	AnalaR
	Strontium (II) nitrate	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99.5%	Kanto
	Barium nitrate	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	99%	Sigma-Aldrich
	Praseodymium (III) nitrate Hexahydrate	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.9%	Sigma-Aldrich
สารเชื้อเพลิง	Citric Acid	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99.7%	AnalaR
ตัวทำละลาย	Deionized Water	H_2O		



3.2 วิธีการทดลอง

ขั้นตอนและวิธีการทดลอง แสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนและวิธีการทดลองด้วยการสังเคราะห์แบบ Citrate gel

3.2.1 การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5+\delta}$

การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5+\delta}$ (เมื่อ A = La Pr และ Sr) ด้วยวิธี Citrate gel ถือเป็นวิธีการสังเคราะห์สารตัวอย่างทางเซรามิกโดยอาศัยวิธีทางเคมี การสังเคราะห์สารด้วยวิธีนี้ จะใช้สารประกอบไนเตรตเป็นสารตั้งต้น ซึ่งผงอนุภาคที่ได้จะมีขนาดเล็กและมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมผงอนุภาคของสารตามสูตรเคมีคือ $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5+\delta}$ (เมื่อ A = La Pr และ Sr) โดยชั่งสารเคมีตามสัดส่วนต่าง ๆ และทำการละลายในน้ำที่ปราศจากไอออน (Deionized water) พร้อมทั้งทำการกวนผสมด้วยแท่งแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นให้ความร้อนกับสารละลายด้วยแผ่นความร้อน (Hot plate) เพื่อระเหยตัวทำละลายออกไป ซึ่งสารที่ได้จะมีลักษณะคล้ายเจล (Gel) เมื่อทำการให้ความร้อนอย่างต่อเนื่อง สารที่ได้จะเริ่มแห้งและเกิดฟองฟูเป็นโฟม (Foam) หลังจากนั้นจะเกิดการเผาไหม้ด้วยตนเอง (Self-combustion หรือ Auto ignition) จนได้ผงอนุภาคที่มีลักษณะคล้ายเถ้าสีเทา (Gray ash) จากนั้นจึงนำไปวิเคราะห์เชิงความร้อนเพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ต่อไป

3.2.2 การตรวจสอบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์

ผงอนุภาคของสารประกอบ $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5+\delta}$ (เมื่อ A = La Pr และ Sr) ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel นำไปวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยเครื่อง DTA (Differential thermal analyzer) เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ ก่อนนำผงตัวอย่างเข้าเครื่องวิเคราะห์ต้องใส่ผงตัวอย่างลงในถ้วยที่ทำจากอะลูมินา (Alumina crucible) พร้อมกับใส่สารมาตรฐานคือผงอะลูมินาลงในถ้วยใส่ผงตัวอย่างอีกถ้วยหนึ่ง จากนั้นจึงนำถ้วยทั้งสองเข้าไปวางบนแท่นวางที่อยู่ภายในเครื่องวิเคราะห์ โดยทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 50 - 1100°C โดยใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10°C ต่อนาที ทดสอบภายใต้บรรยากาศปกติ

3.2.3 การตรวจสอบวิภาคของผงตัวอย่างหลังผ่านการแคลไซน์

ผงตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์แล้ว นำไปตรวจสอบวิภาคก่อนการวัดสมบัติทางไฟฟ้า โดยใช้เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer: XRD) แสดงได้ดังรูปที่ 3.2 เพื่อทดสอบความเป็นวิภาคเดี่ยวก่อนนำไปทดสอบตามขั้นตอนต่อไป สำหรับขั้นตอนการวิเคราะห์วิภาค จะต้องนำผงตัวอย่างใส่ลงในกล่องใส่ผงตัวอย่าง (Sample holder) แล้วใช้กระจกที่มีความเรียบกดผงตัวอย่างให้เรียบและแน่นเสมอกับกล่องใส่ผงตัวอย่าง หลังจากนั้นนำเข้าเครื่องวิเคราะห์พร้อมกับทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้รังสี $\text{CuK}\alpha$ และทดสอบในช่วง 2θ ที่ $20^\circ - 60^\circ$ ด้วยอัตราการเพิ่ม 0.02° ต่อ 0.5 วินาที โดยจะใช้แรงดันไฟฟ้าเท่ากับ 10 kV และค่ากระแส 30 mA



รูปที่ 3.2 เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D2 Phaser

3.2.4 การขึ้นรูปชิ้นงาน

การขึ้นรูปด้วยการอัดแท่ง ด้วยการชั่งน้ำหนักผงตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์และได้วัฏภาคเดียว บรรจุลงในแม่แบบสำหรับอัดชิ้นงานเป็นแบบแท่งสี่เหลี่ยมขนาดกว้าง 6.5 มิลลิเมตร และยาว 30 มิลลิเมตร จากนั้นอัดขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic press) โดยใช้แรงดัน 50 MPa เป็นเวลา 20 วินาที แสดงดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 เครื่องอัดไฮดรอลิก สำหรับอัดขึ้นรูปชิ้นงาน

การขึ้นรูปแบบให้ความดันที่เท่ากันทุกทิศทาง ด้วยการนำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแบบแห้งมาอัดขึ้นรูปด้วยเครื่อง CIP อีกครั้ง เพื่อเพิ่มความหนาแน่นและความแข็งแรงให้กับชิ้นงาน โดยอาศัยหลักการให้ความดันที่เท่ากันทุกทิศทาง (Cold isostatic press: CIP) โดยก่อนนำชิ้นงานเข้าเครื่อง CIP จะต้องนำชิ้นงานมาทอหุ้มด้วยถุงยางอนามัย และใช้ปั๊มดูดอากาศออกจากถุงยางอนามัยก่อนรัดปิดให้สนิท เพื่อป้องกันไม่ให้ชิ้นงานถูกปนเปื้อนจากของเหลวที่อยู่ภายในเครื่อง CIP หลังจากนั้นจึงนำเข้าเครื่องโดยใช้แรงดัน 300 MPa เป็นเวลา 20 นาที

3.2.5 การเผาผนึก

นำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแบบใช้แรงดันที่เท่ากันทุกทิศทางในข้อ 3.2.4.2 ไปทำการเผาผนึกด้วยเตาเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5°C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศปกติ ก่อนนำชิ้นงานไปตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและวัดค่าการนำไฟฟ้าตามลำดับ

3.2.6 การตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน

ก่อนการทดสอบค่าทางไฟฟ้าจะต้องนำชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกแล้วมาวัดขนาดหน้าตัด แล้วจึงนำชิ้นงานมาวัดค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุด้วยวิธี DC 4-point measurement หลังจากนั้นนำชิ้นงานที่ต้องการตรวจสอบมาพันติดกับลวดแพลทินัมที่อยู่บนฐานวางตัวอย่าง (Sample holder) ซึ่ง Sample holder จะประกอบไปด้วยตัววัดอุณหภูมิ (Thermocouple) และลวดแพลทินัมจำนวน 4 เส้น สำหรับเชื่อมต่อไปยังเครื่องจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (DC power supply) และมัลติมิเตอร์ (Multimeter) หลังจากนั้นจึงนำ Sample holder ไปวางในเตาไฟฟ้าแบบท่อ (Tube furnace) โดยวางให้ชิ้นงานอยู่บริเวณส่วนกลางของเตาแล้วทำการเชื่อมต่ออุปกรณ์และเครื่องวัด ดังแสดงในรูปที่ 3.4 จากนั้นจ่ายค่าแรงดันไฟฟ้า 1.5 V ให้กับชิ้นงาน พร้อมกับให้ความร้อนกับชิ้นงานด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียส ต่อนาที โดยจะวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (Voltage: V) และค่ากระแสไฟฟ้า (Current: I) ทุกๆ 5 นาที ตั้งแต่อุณหภูมิห้องไปจนถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จากนั้นจึงนำค่า A L V และ I ที่ได้มาคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้า ตามสมการที่ 3.1

$$\sigma = (I \times L) / (V \times A) \quad (3.1)$$

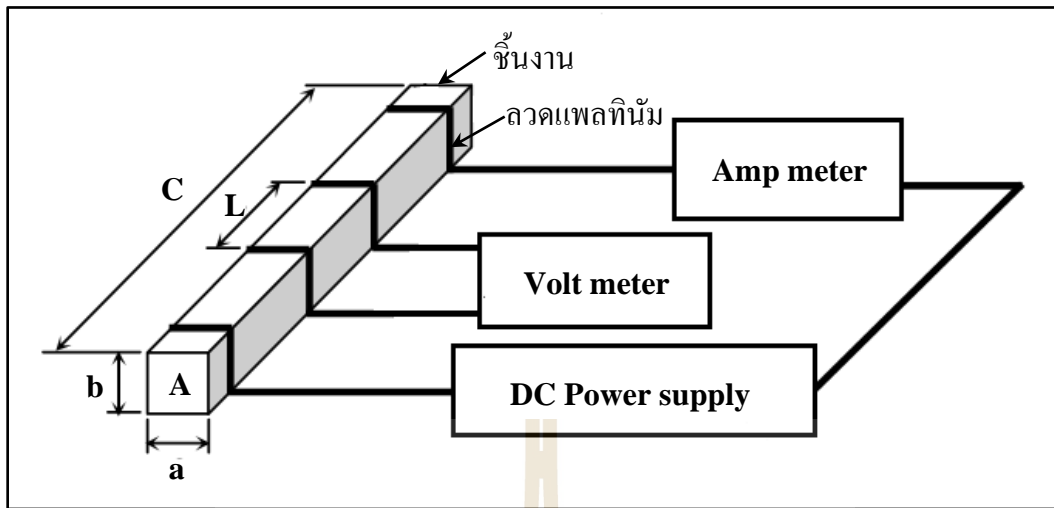
เมื่อ σ = ค่าการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) มีหน่วยเป็น Siemens/ Centimeter (S/cm)

I = กระแสไฟฟ้า (Current) มีหน่วยเป็น Ampere (A)

L = ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า (ระยะระหว่างลวดแพลทินัมคู่ด้านใน) มีหน่วยเป็น Centimeter (cm)

V = ความต่างศักย์ไฟฟ้า (Voltage) มีหน่วยเป็น Volt (V)

A = พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานตัวอย่าง (Area) มีหน่วยเป็น ตารางเซนติเมตร (cm²)



รูปที่ 3.4 การต่อวงจรวัดค่าการนำไฟฟ้าแบบ DC 4-point measurement

3.2.7 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชั้นงาน

นำชั้นงานที่ผ่านการเผาผนึกและทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าแล้ว มาตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) แสดงดังรูปที่ 3.5 โดยก่อนนำชั้นงานไปตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค ต้องเตรียมชั้นงานโดยการหักตามขวาง หลังจากนั้นจึงนำชั้นงานมาเคลือบทองด้วยเครื่อง Ion sputtering แสดงดังรูปที่ 3.6 ก่อนนำชั้นงานเข้าเครื่องวิเคราะห์ สำหรับการทดสอบนี้จะใช้แรงดันไฟฟ้าที่ 20 kV ภายใต้สุญญากาศ และทำการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 5000 และ 10000 เท่า



รูปที่ 3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ JEOL

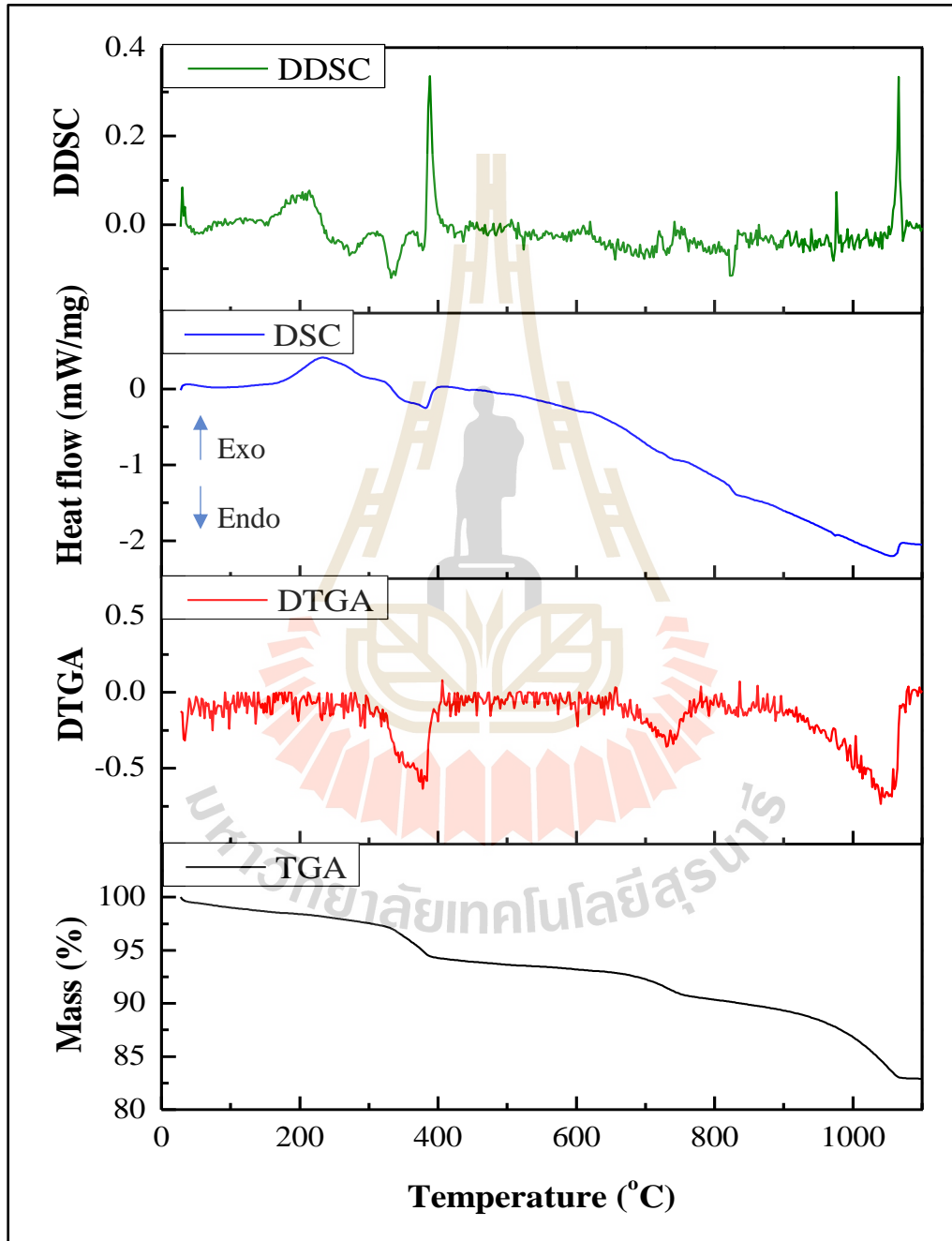


รูปที่ 3.6 เครื่อง Ion sputtering สำหรับใช้เคลือบผิวชิ้นงานด้วยทอง

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

4.1 การศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบพื้นฐาน $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$



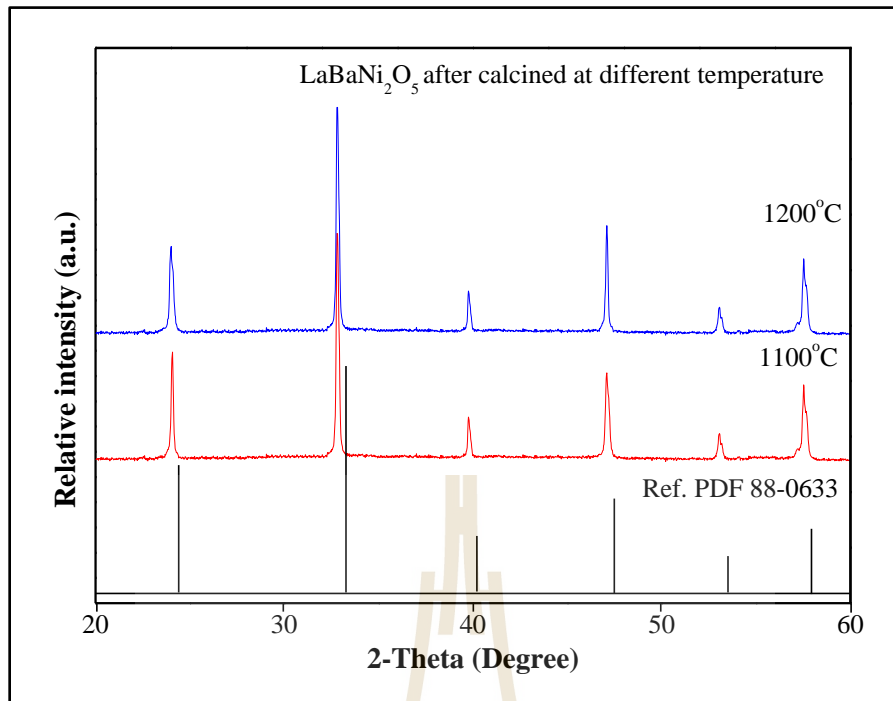
รูปที่ 4.1 ผลวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของ $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$

การศึกษาอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบพื้นฐาน $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ (เมื่อ $A = \text{La, Pr}$ และ Sr) โดยการวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยเครื่อง DTA เมื่อพิจารณาในรูปที่ 4.1 พบว่าสารประกอบพื้นฐาน $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel ในขณะให้อุณหภูมิอย่างต่อเนื่อง พบปฏิกิริยาเกิดขึ้น 3 จุด โดยเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 380 730 และ 1020 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนเพื่อสลายพันธะของสารตั้งต้น ก่อนที่จะสร้างพันธะเคมีเป็นสารประกอบใหม่ ถึงแม้ว่าอุณหภูมิสุดท้ายที่เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบพื้นฐาน $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ คือ 1020 องศาเซลเซียส แต่สำหรับการแคลไซน์สารประกอบพื้นฐาน $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ เพื่อให้เกิดเป็นวัฏภาคเดี่ยว จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 1100 - 1200 องศาเซลเซียส และเผาแช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทั้งนี้เนื่องจากการวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาด้วยเครื่อง DTA จะใช้สารตัวอย่างในปริมาณเพียงเล็กน้อย ประกอบกับใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่สูงถึง 10 องศาเซลเซียส ต่อนาที แตกต่างจากการแคลไซน์สารประกอบในห้องปฏิบัติการโดยใช้เตาเผา (Furnace) ซึ่งการแคลไซน์ในแต่ละครั้งจะใช้สารประกอบในปริมาณมาก จึงจำเป็นต้องลดอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิลงมาที่ 2-5 องศาเซลเซียส ต่อนาที และใช้อุณหภูมิเผาที่สูงขึ้น 50 - 100 องศาเซลเซียส เพื่อให้สารตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาเป็นวัฏภาคเดี่ยวของสารประกอบพื้นฐาน $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ (เมื่อ $A = \text{La, Sr}$ และ Pr) อย่างสมบูรณ์ที่สุด

4.2 การวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบหลังผ่านการแคลไซน์

4.2.1 วัฏภาคของสารประกอบพื้นฐาน $\text{LaBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$

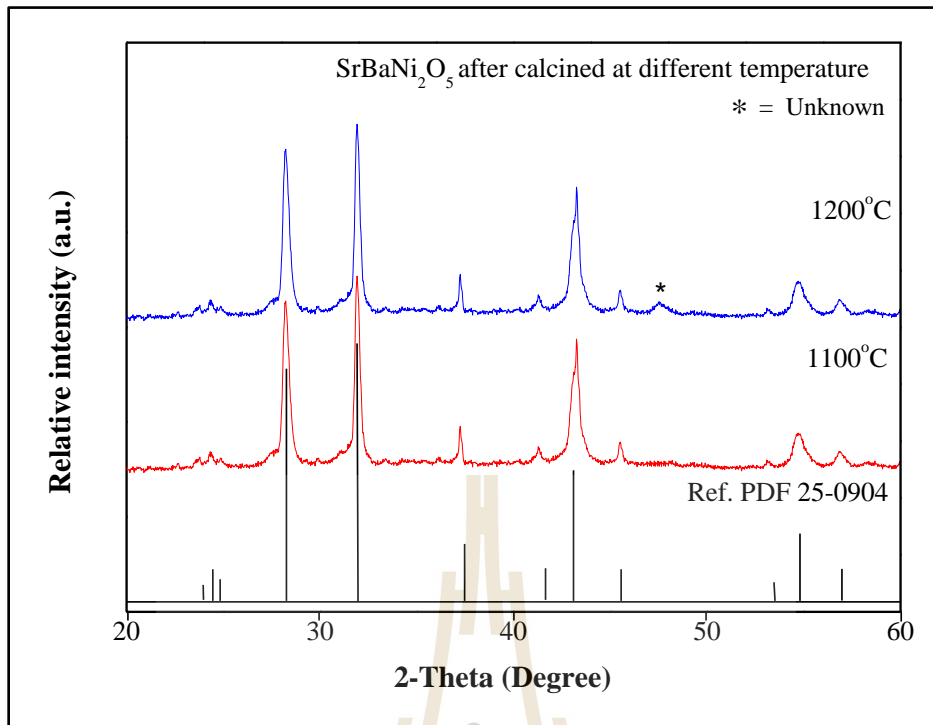
ผลการวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ของสารประกอบพื้นฐาน $\text{LaBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 - 1200 องศาเซลเซียส และเผาแช่ที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อทำการตรวจสอบวัฏภาคของสารประกอบด้วยเทคนิค XRD ที่อุณหภูมิห้อง แสดงดังรูปที่ 4.2 พบว่าสารประกอบพื้นฐาน $\text{LaBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ จะแสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยว ซึ่งมี $a = 5.46 \text{ \AA}$ $b = 5.46 \text{ \AA}$ และ $c = 13.16 \text{ \AA}$ โดยมีพีคเกิดขึ้นที่ $2\theta = 20 - 60^\circ$ สอดคล้องกับ Lanthanum nickel oxide (LaNiO_3) JCPDS No. 88-0633 โดยโครงสร้างผลึกดังกล่าวเป็นโครงสร้างดับเบิลเพอโรฟสไกต์ของ LaNiO_3 ซึ่งหมายความว่า การเติม Barium (Ba) เข้าไปจะไม่ทำให้โครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลงจนแตกตัวหรือสลายตัวเป็นสารประกอบใหม่ แต่การเติม Ba จะพบการเปลี่ยนแปลงของพีคเลื่อนไปเกิดในตำแหน่ง 2θ ที่ต่ำลง ซึ่งเป็นผลมาจากรัศมีของอะตอม Ba มีขนาดใหญ่กว่า La ดังนั้นจึงทำให้โครงสร้างผลึกมีการขยายตัว อย่างไรก็ตามถึงแม้โครงสร้างผลึกจะขยายตัว แต่โครงสร้างไม่ได้สลายตัว ดังนั้นวัสดุดังกล่าวจะแสดงโครงสร้างดับเบิลเพอโรฟสไกต์แบบ $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{NiO}_3$ แต่มีโครงสร้างผลึกเหมือน LaNiO_3 และการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้น (1200 องศาเซลเซียส) ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้าง



รูปที่ 4.2 แสดงผลเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบพื้นฐาน $\text{LaBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4.2.2 วัฏภาคของสารประกอบพื้นฐาน $\text{SrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$

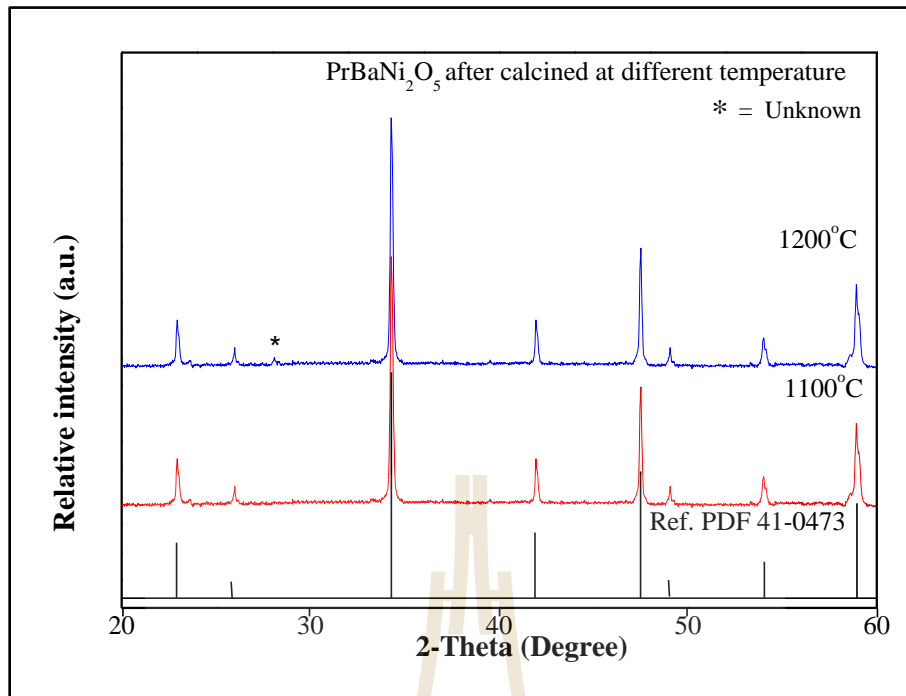
ผลการวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ของสารประกอบพื้นฐาน $\text{SrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 – 1200 องศาเซลเซียส และเผาแช่ที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อทำการตรวจสอบวัฏภาคของสารประกอบด้วยเทคนิค XRD ที่อุณหภูมิห้อง แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าสารประกอบพื้นฐาน $\text{SrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ จะแสดงความเป็นวัฏภาคเดียวที่มีโครงสร้างแบบ Hexagonal structure ซึ่งมี $a = 5.36 \text{ \AA}$ และ $c = 4.86 \text{ \AA}$ โดยมีพีคเกิดขึ้นที่ $2\theta = 20 - 60^\circ$ สอดคล้องและคล้ายกับ Strontium nickel oxide (SrNiO_3) JCPDS No. 25-0904 โดยโครงสร้างผลึกดังกล่าวเป็นโครงสร้างดับเบิลเพอโรฟสไกต์ของ SrNiO_3 ซึ่งหมายความว่า การเติม Barium (Ba) เข้าไปจะไม่ทำให้โครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลง เพราะตำแหน่งของพีคเกิดในตำแหน่งเดียวกันกับที่โครงสร้างของ SrNiO_3 ที่ใช้ในการอ้างอิง ทั้งนี้เนื่องจากรัศมีของอะตอม Sr และ Ba มีขนาดใกล้เคียงกัน ทำให้ดับเบิลเพอโรฟสไกต์ที่เกิดขึ้นเป็นแบบ $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{NiO}_3$ แต่มีโครงสร้างผลึกเหมือน SrNiO_3 อย่างไรก็ตาม การเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้น (1200 องศาเซลเซียส) ทำให้พบ Unknown peak เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง $2\theta = 48^\circ$ ซึ่งเป็นผลมาจากการเผาผนึกที่สูงขึ้นทำให้สารประกอบเกิดการแตกตัวอีกครั้ง Unknown peak ดังกล่าวจะส่งผลกระทบต่อสมบัติของวัสดุที่ใช้งานทางไฟฟ้า



รูปที่ 4.3 แสดงผลเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบพื้นฐาน SrBaNi₂O_{5±δ} หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4.2.3 วัฏภาคของสารประกอบพื้นฐาน PrBaNi₂O_{5±δ}

ผลการวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ของสารประกอบพื้นฐาน PrBaNi₂O_{5±δ} ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 – 1200 องศาเซลเซียส และเผาแช่ที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อทำการตรวจสอบวัฏภาคของสารประกอบด้วยเทคนิค XRD ที่อุณหภูมิห้อง แสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่าสารประกอบพื้นฐาน PrBaNi₂O_{5±δ} จะแสดงความเป็นวัฏภาคเดียวที่มีโครงสร้างแบบ Orthorhombic structure ซึ่งมี $a = 5.41 \text{ \AA}$ $b = 5.38 \text{ \AA}$ และ $c = 7.62 \text{ \AA}$ ซึ่งมี Space group คือ Pbnm no.62 โดยมีพีคเกิดขึ้นที่ $2\theta = 20 - 60^\circ$ สอดคล้องและคล้ายกับ Praseodymium nickel oxide (PrNiO₃) JCPDS No. 41-0473 โดยโครงสร้างผลึกดังกล่าวเป็นโครงสร้างดับเบิลเฟอร์รอสไทด์ของ PrNiO₃ ซึ่งหมายความว่า การเติม Barium (Ba) เข้าไปจะไม่ทำให้โครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลง เพราะไม่พบการเปลี่ยนแปลงของพีคเลื่อนไปเกิดในตำแหน่งที่ไม่เหมือนกับโครงสร้างของ PrNiO₃ ที่ใช้ในการอ้างอิง ทำให้ดับเบิลเฟอร์รอสไทด์ที่เกิดขึ้นเป็นแบบ Pr_{0.5}Ba_{0.5}NiO₃ แต่มีโครงสร้างผลึกเหมือน PrNiO₃ แต่เมื่อเผาผืนิกขึ้นงานที่อุณหภูมิสูงขึ้น (1200 องศาเซลเซียส) พบ Unknown peak เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง $2\theta = 28.6^\circ$ ซึ่งเป็นผลมาจากการเผาผืนิกที่สูงขึ้นทำให้สารประกอบเกิดการแตกตัวอีกครั้ง ซึ่ง Unknown peak ดังกล่าวเป็นเฟสที่ไม่ต้องการ เนื่องจากจะส่งผลต่อสมบัติของวัสดุที่ใช้งานทางไฟฟ้า



รูปที่ 4.4 แสดงผลเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบพื้นฐาน PrBaNi₂O_{5±δ} หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4.3 การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน ABaNi₂O_{5±δ}

การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน ABaNi₂O_{5±δ} (เมื่อ A = La, Pr และ Sr) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เผาแซ่ที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่า

การนำไฟฟ้าของชิ้นงาน LaBaNi₂O_{5±δ} มีพฤติกรรมคล้ายกับการนำไฟฟ้าของวัสดุโลหะ (Metallic conducting behavior) นั่นคือ ณ อุณหภูมิห้อง วัสดุ LaBaNi₂O_{5±δ} แสดงค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด มีค่าเท่ากับ 225 S/cm แต่เมื่อใช้งานวัสดุ LaBaNi₂O_{5±δ} ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุดังกล่าวจะมีค่าลดลงเรื่อยๆ ซึ่งจากการทดสอบที่อุณหภูมิใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง พบการเปลี่ยนแปลงของค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ LaBaNi₂O_{5±δ} โดยจะมีค่าลดลงที่อุณหภูมิการใช้งานที่สูงขึ้น ส่งผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์ที่ลดลง

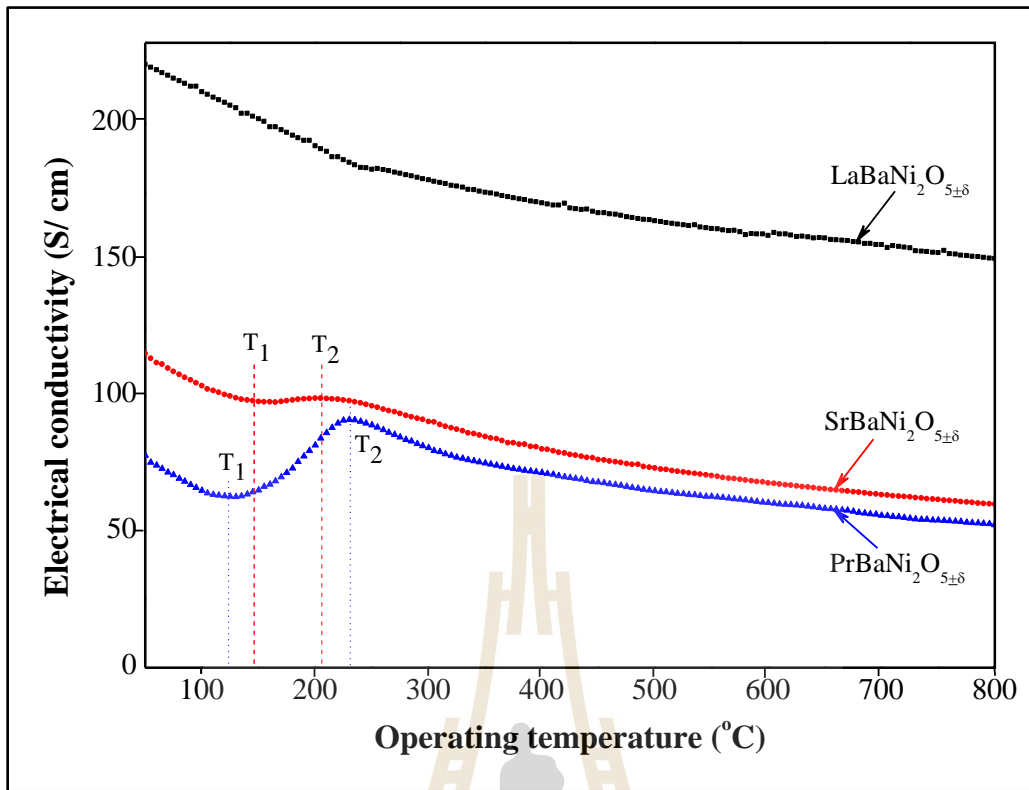
การนำไฟฟ้าของชิ้นงาน SrBaNi₂O_{5±δ} มีพฤติกรรมแบบผสมระหว่างการนำไฟฟ้าของวัสดุโลหะ (Metallic conducting behavior) และการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ (Semi-conducting behavior) โดยที่ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเกิดขึ้นที่อุณหภูมิห้อง มีค่าเท่ากับ 116 S/cm เมื่อใช้งานวัสดุ SrBaNi₂O_{5±δ} ที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น สารประกอบ SrBaNi₂O_{5±δ} มีพฤติกรรมการนำไฟฟ้าในช่วงแรกเป็นแบบโลหะ เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 50 – 165 องศาเซลเซียส จนถึงจุด T₁ (T_{Metal}→Semi) ซึ่งเป็นจุดที่พบการเปลี่ยนแปลงของค่าการนำไฟฟ้า จากการนำไฟฟ้าแบบโลหะไปเป็นสารกึ่งตัวนำ โดยค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ SrBaNi₂O_{5±δ} จากจุด T₁ ที่อุณหภูมิ 165 องศาเซลเซียส ไปจนถึงจุด T₂

($T_{\text{Semi} \rightarrow \text{Metal}}$) ที่อุณหภูมิ 205 องศาเซลเซียส วัสดุดังกล่าวจะแสดงค่าการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำในช่วงอุณหภูมิ 165 – 205 องศาเซลเซียส แล้ววัสดุจะกลับมาแสดงพฤติกรรมกรนำไฟฟ้าแบบโลหะอีกครั้งที่อุณหภูมิ 205 องศาเซลเซียส เรียกจุดเปลี่ยนค่าการนำไฟฟ้าจากสารกึ่งตัวนำไปเป็นค่าการนำไฟฟ้าแบบโลหะว่า จุด T_2 ($T_{\text{Semi} \rightarrow \text{Metal}}$) และเมื่อใช้งานวัสดุ $\text{SrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ ที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นหลังจากจุด T_2 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุดังกล่าวจะมีค่าลดลงเรื่อยๆ แสดงพฤติกรรมค่าการนำไฟฟ้าแบบโลหะอีกครั้งในช่วงอุณหภูมิ 205 – 800 องศาเซลเซียส

การนำไฟฟ้าของชิ้นงาน $\text{PrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ มีพฤติกรรมแบบผสมระหว่างกรนำไฟฟ้าของวัสดุโลหะและการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ เมื่อใช้งานวัสดุ $\text{PrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ ที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น สารประกอบ $\text{PrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ มีพฤติกรรมการนำไฟฟ้าในช่วงแรกเป็นแบบโลหะ เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 50 – 130 องศาเซลเซียส จนถึงจุด T_1 ($T_{\text{Metal} \rightarrow \text{Semi}}$) ซึ่งเป็นจุดที่พบการเปลี่ยนแปลงของค่าการนำไฟฟ้าจากการนำไฟฟ้าแบบโลหะไปเป็นสารกึ่งตัวนำ โดยค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ $\text{PrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ จากจุด T_1 ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส ไปจนถึงจุด T_2 ($T_{\text{Semi} \rightarrow \text{Metal}}$) ที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส วัสดุดังกล่าวจะแสดงค่าการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำในช่วงอุณหภูมิ 130 – 230 องศาเซลเซียส แล้ววัสดุดังกล่าวจะกลับมาแสดงพฤติกรรมกรนำไฟฟ้าแบบโลหะอีกครั้งที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส เรียกจุดเปลี่ยนค่าการนำไฟฟ้าจากสารกึ่งตัวนำไปเป็นค่าการนำไฟฟ้าแบบโลหะว่า จุด T_2 ($T_{\text{Semi} \rightarrow \text{Metal}}$) โดยที่ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ณ จุด T_2 มีค่าเท่ากับ 91 S/cm และเมื่อใช้งานวัสดุ $\text{PrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ ที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นหลังจากจุด T_2 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุดังกล่าวจะมีค่าลดลงเรื่อยๆ และแสดงพฤติกรรมค่าการนำไฟฟ้าแบบโลหะอีกครั้งในช่วงอุณหภูมิ 230 – 800 องศาเซลเซียส ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ (เมื่อ A = La, Pr และ Sr) ที่อุณหภูมิการทำงานในช่วง 50 – 800 องศาเซลเซียส แสดงไว้ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ (เมื่อ A = La, Pr และ Sr)

ชิ้นงาน	ค่าการนำไฟฟ้า (S/cm)						ค่าการนำไฟฟ้าที่ดีที่สุด	
	50°C	T_1	T_2	400°C	600°C	800°C	อุณหภูมิ (°C)	ค่าการนำไฟฟ้า (S/cm)
$\text{LaBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$	225	-	-	171	160	150	50°C	225
$\text{SrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$	116	98	99	80	68	60	50°C	116
$\text{PrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$	78	63	91	72	61	52	$T_2 = 230$ °C	91



รูปที่ 4.5 ค่าการนำไฟฟ้าของชั้นงาน $ABaNi_2O_{5\pm\delta}$ (เมื่อ $A = La, Pr$ และ Sr)

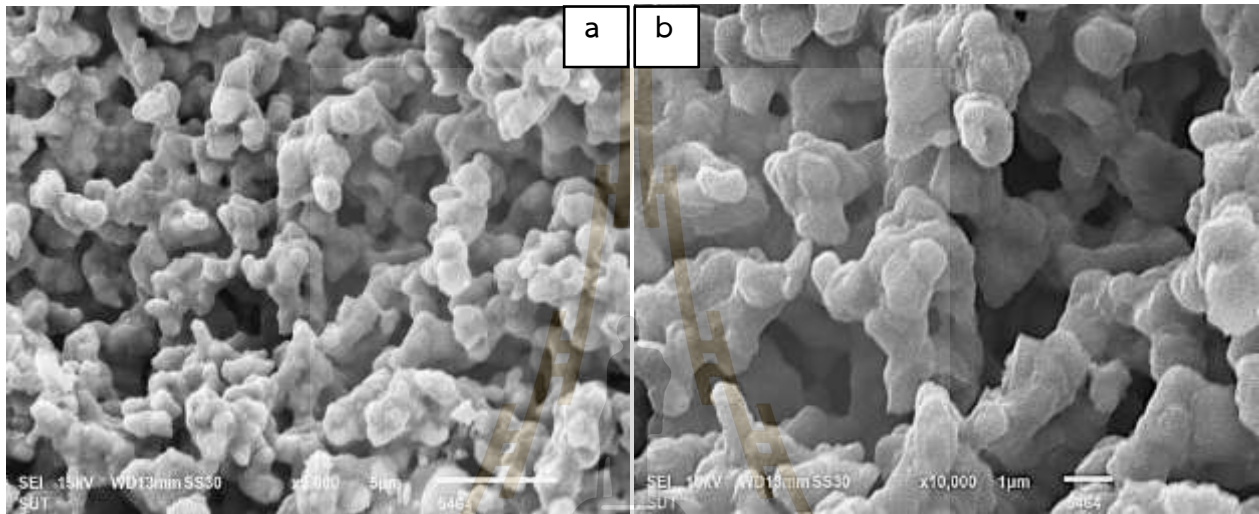
4.4 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $ABaNi_2O_{5\pm\delta}$

การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $ABaNi_2O_{5\pm\delta}$ (เมื่อ $A = La, Sr$ และ Pr) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยใช้กำลังขยาย 5000 และ 10000 เท่า แสดงได้ดังรูปที่ 4.6 – 4.8 โดยสารประกอบ $ABaNi_2O_{5\pm\delta}$ จะถูกนำไปขึ้นรูป และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เผาแช่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากวัดค่าการนำไฟฟ้าแล้ว นำมาศึกษาโครงสร้างจุลภาคที่ส่งผลต่อการนำไฟฟ้าของวัสดุ ดังแสดงในหัวข้อต่อไปนี้

4.4.1 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $LaBaNi_2O_{5\pm\delta}$

การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $LaBaNi_2O_{5\pm\delta}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เผาแช่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงได้ดังรูปที่ 4.6 พบว่า ชั้นงานประกอบไปด้วยเกรนขนาดเล็กและมีความสม่ำเสมอ ไม่พบรอยร้าวในโครงสร้างจุลภาคของชั้นงาน ชั้นงานมีความพรุนตัวสูง มีการกระจายตัวของรูพรุนแบบสม่ำเสมอในลักษณะรูพรุนต่อเนื่อง (Connected pore) ชั้นงานมีความหนาแน่นต่ำ ซึ่งเมื่อหาความหนาแน่นของชั้นงานด้วยหลักการของอาร์คิมิดีส (Archimedes' principle) แล้ว ชั้นงานดังกล่าวมีค่าความหนาแน่นเท่ากับ 55.80% ของความหนาแน่นตามทฤษฎี (Theoretical density) และมีขนาดเกรนเฉลี่ย (Average grain size) ประมาณ 0.8 - 1 ไมครอน (μm) ซึ่งเกรนขนาดเล็กและสม่ำเสมอของ

สารประกอบ $\text{LaBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ จะส่งผลทำให้ชิ้นงานมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูง นอกจากนี้ความพรุนตัวที่สูง และมีลักษณะรูพรุนกระจายตัวแบบสม่ำเสมอ (Homogeneous) ในโครงสร้าง จะส่งผลดีต่อการนำไปใช้งานเป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง เนื่องจากวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง เป็นวัสดุที่ต้องมีความพรุนตัวที่เหมาะสมที่พอจะทำให้ออกซิเจนหรืออากาศซึ่งเป็นสารออกซิแดนซ์ สามารถไหลได้ดี เข้าไปถึงบริเวณรอยต่อ (Interconnect) ระหว่างแคโทดและอิเล็กโทรไลต์ จึงจะทำให้เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งนั้นมีประสิทธิภาพที่สูง

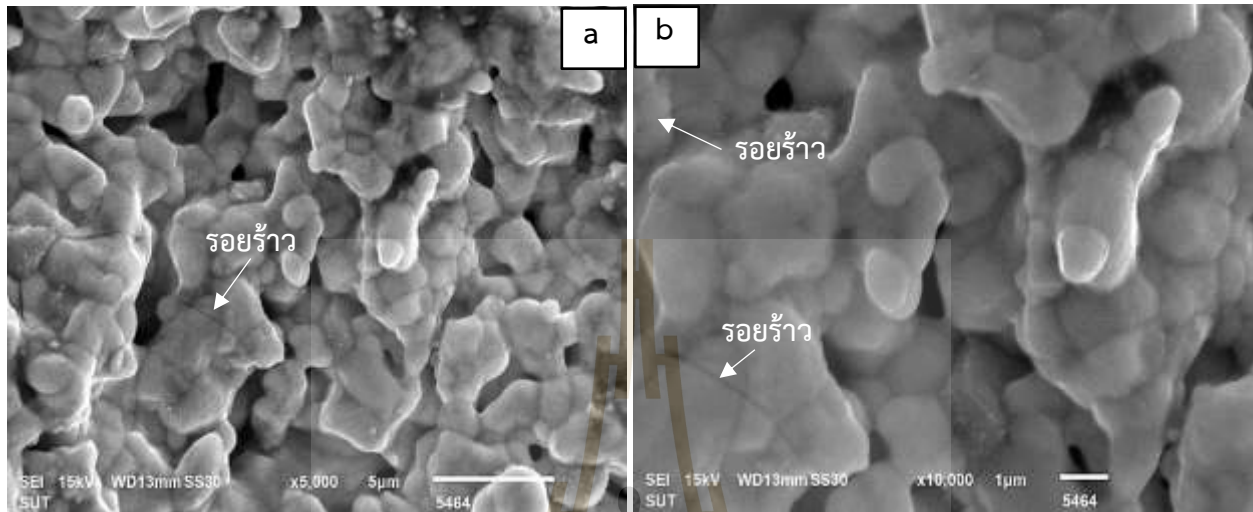


รูปที่ 4.6 โครงสร้างจุลภาคของ $\text{LaBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ เผาที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4.4.2 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{SrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$

การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{SrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1100°C ในอากาศเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงได้ดังรูปที่ 4.7 พบว่า ชิ้นงานประกอบไปด้วยเกรนขนาดเล็กที่เชื่อมต่อกัน อุณหภูมิดังกล่าวส่งผลต่อการขยายตัวของเกรน ซึ่งพบว่าขนาดของเกรนมีหลากหลายขนาดและกระจายตัวแบบไม่ปกติ (Abnormal grain growth) พบรอยร้าวที่เกิดขึ้นในโครงสร้าง มีความพรุนตัวสูง แต่การกระจายตัวของรูพรุนเริ่มไม่สม่ำเสมอและไม่อยู่ในลักษณะรูพรุนต่อเนื่อง ชิ้นงานมีความหนาแน่นต่ำ ซึ่งเมื่อหาความหนาแน่นของชิ้นงานด้วยหลักการของอาร์คิมิดีสแล้ว ชิ้นงานของ $\text{SrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ มีความหนาแน่นเท่ากับ 62.50% ของความหนาแน่นตามทฤษฎี และมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ $0.92 - 2.82 \mu\text{m}$ ซึ่งโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน $\text{SrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ ประกอบไปด้วยเกรนขนาดเล็กและขนาดใหญ่ กระจายตัวอยู่ในโครงสร้างของสารประกอบ $\text{SrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ ขนาดของเกรนที่ต่างกัน ส่งผลทำให้ชิ้นงานมีค่าการนำไฟฟ้าที่ลดลง นอกจากนี้ความพรุนตัวที่ลดลงและเป็นรูพรุนที่ไม่ต่อเนื่อง จะส่งผลต่อการนำไปใช้งานเป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง เนื่องจากมีความพรุนตัวที่ไม่เหมาะสมที่พอจะทำให้ออกซิเจนหรืออากาศซึ่งเป็นสาร

ออกซิเดชันสามารถไหลเข้าไปถึงบริเวณรอยต่อ ระหว่างแคโทดและอิเล็กโทรไลต์ จึงจะทำให้เซลล์เชื้อเพลิง ออกไซด์ของแข็งนั้นมีประสิทธิภาพที่ต่ำลง นอกจากนี้รอยร้าวที่เกิดขึ้นในโครงสร้างยังส่งผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้า ของชิ้นงานลดลง รวมทั้งความแข็งแรงของชิ้นงานลดลงด้วย

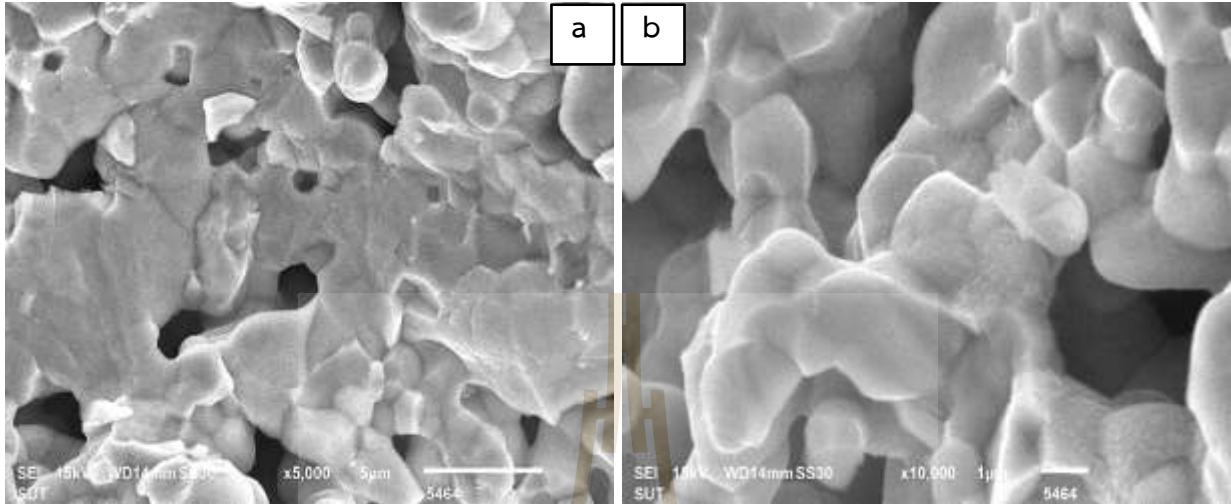


รูปที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคของ $\text{SrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ เฝامنิกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4.4.3 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{PrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$

การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{PrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1100°C องศาเซลเซียส เฝาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงได้ดังรูปที่ 4.8 พบว่า ชิ้นงาน ประกอบไปด้วยเกรนที่หลากหลายขนาด มีทั้งเกรนขนาดเล็กและขนาดใหญ่กระจายตัวอยู่ในโครงสร้าง เกรดดังกล่าวมีลักษณะเชื่อมต่อกันอย่างชัดเจน ทำให้ชิ้นงานของสารประกอบชนิด $\text{PrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ มีความพรุนตัวน้อยมาก เนื่องจากอุณหภูมิดังกล่าวส่งผลทำให้เกรนเกิดการโตที่ผิดปกติ จนปิดรูพรุนในโครงสร้าง แต่ข้อดีของความพรุนตัวน้อยคือ ชิ้นงานจะมีความแข็งแรงมากกว่าและมีความหนาแน่นสูงกว่าสารประกอบชนิด $\text{LaBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ และ $\text{SrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ ซึ่งเมื่อหาความหนาแน่นของชิ้นงานของสารประกอบชนิด $\text{PrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ ด้วยหลักการของอาร์คิมิดีสแล้ว ชิ้นงานของ $\text{PrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ มีค่าความหนาแน่นเท่ากับ 81.30% ของความหนาแน่นตามทฤษฎี และมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ $1 - 3.60 \mu\text{m}$ ซึ่งโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน $\text{PrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ ประกอบไปด้วยเกรนขนาดเล็กและขนาดใหญ่กระจายตัวอยู่ภายในโครงสร้างของสารประกอบ $\text{PrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ ขนาดของเกรนที่ต่างกันอย่างมาก บ่งบอกถึงการโตของเกรนที่ผิดปกติ ซึ่งจะส่งผลทำให้ชิ้นงานมีค่าการนำไฟฟ้าที่ลดลง นอกจากนี้ความพรุนตัวที่ลดลงและเป็นรูพรุนที่ไม่ต่อเนื่องจะส่งผลต่อการนำไปใช้งานเป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ออกไซด์ของแข็ง เนื่องจากมีความพรุนตัวที่ไม่เหมาะสมที่จะทำให้ออกซิเจนหรืออากาศซึ่งเป็นสารออกซิเดชัน

สามารถไหลเข้าไปถึงบริเวณรอยต่อระหว่างแคโทดและอิเล็กโทรไลต์ จึงจะทำให้เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งนั้นมีประสิทธิภาพที่ลดลง



รูปที่ 4.8 โครงสร้างจุลภาคของ $\text{PrBaNi}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ เฝ้านิกที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

ผลของการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและโครงสร้างจุลภาคของวัสดุแคโทด สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งชนิด $ABaNi_2O_{5\pm\delta}$ (เมื่อ $A = La, Pr$ และ Sr) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel ซึ่งสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

5.1.5 อุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบ $ABaNi_2O_{5\pm\delta}$

การศึกษาอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบพื้นฐาน $ABaNi_2O_{5\pm\delta}$ (เมื่อ $A = La, Pr$ และ Sr) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel จะพบปฏิกิริยาเกิดขึ้น 3 จุด โดยเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 380 730 และ 1020 องศาเซลเซียส ถึงแม้ว่าอุณหภูมิสุดท้ายที่เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบพื้นฐาน $ABaNi_2O_{5\pm\delta}$ คือ 1020 องศาเซลเซียส แต่สำหรับการแคลไซน์สารประกอบพื้นฐาน $ABaNi_2O_{5\pm\delta}$ เพื่อให้เกิดเป็นวัฏภาคเดี่ยวอย่างสมบูรณ์ที่สุด จำเป็นต้องใช้ใช้อุณหภูมิสูงถึง 1100 - 1200 องศาเซลเซียส และเผาแช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

5.1.2 สภาวะการสังเคราะห์สารประกอบ $ABaNi_2O_{5\pm\delta}$

สารประกอบ $LaBaNi_2O_{5\pm\delta}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel จะแสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยวได้เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 - 1200 องศาเซลเซียส แต่สำหรับสารประกอบ $SrBaNi_2O_{5\pm\delta}$ และ $PrBaNi_2O_{5\pm\delta}$ จะต้องแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เนื่องจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส จะพบเฟสที่ไม่ต้องการ แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงหรือการสลายตัวของโครงสร้างของสารประกอบ

5.1.3 ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน $ABaNi_2O_{5\pm\delta}$

ชิ้นงาน $LaBaNi_2O_{5\pm\delta}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C จะมีค่าการนำไฟฟ้าแบบโลหะในทุกช่วงอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง โดยค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุดเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 225 S/cm

ชิ้นงาน $SrBaNi_2O_{5\pm\delta}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C จะมีค่าการนำไฟฟ้าแบบผสมระหว่างโลหะและสารกึ่งตัวนำ โดยค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุดเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 116 S/cm

ชิ้นงาน $PrBaNi_2O_{5\pm\delta}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100°C จะมีค่าการนำไฟฟ้าแบบผสมระหว่างโลหะและสารกึ่งตัวนำ โดยค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุดเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส (จุด T_2 ซึ่งเป็นจุดที่แสดงพฤติกรรมการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำเปลี่ยนไปเป็นการนำไฟฟ้าแบบโลหะ) มีค่าเท่ากับ 91 S/cm

5.1.4 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5+\delta}$

เมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5+\delta}$ (เมื่อ A = La Pr และ Sr) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citrate gel พบว่าชิ้นงานจะมีความพรุนตัวสูง โดยมีความหนาแน่นประมาณ 55.80 – 81.30 ของความหนาแน่นตามทฤษฎี และมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 0.80 – 3.60 ไมครอน ขึ้นกับสารที่เติมลงไป ในตำแหน่ง A-site ของโครงสร้าง $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5+\delta}$ โดยที่สารประกอบ $\text{LaBaNi}_2\text{O}_{5+\delta}$ จะมีเกรนขนาดเล็กและสม่ำเสมอ มีความพรุนตัวสูง และมีรูพรุนแบบเชื่อมต่อกัน รวมทั้งไม่พบการขยายตัวของเกรนที่ผิดปกติและไม่พบรอยร้าวในโครงสร้าง ทำให้ส่งผลต่อสมบัติด้านค่าการนำไฟฟ้าที่ดีกว่าสารประกอบ $\text{SrBaNi}_2\text{O}_{5+\delta}$ และ $\text{PrBaNi}_2\text{O}_{5+\delta}$

5.2 ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ สามารถสังเคราะห์สารประกอบ $\text{ABaNi}_2\text{O}_{5+\delta}$ (เมื่อ A = La Pr และ Sr) ด้วยวิธี Citrate gel และได้ค่าการนำไฟฟ้าที่ดีสำหรับนำไปใช้เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าชนิดแคโทด สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง โดยที่ $\text{LaBaNi}_2\text{O}_{5+\delta}$ มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 225 S/cm ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นค่าการนำไฟฟ้าที่สูงเมื่อเทียบกับโครงสร้างต่างๆ เช่น เพอโรฟสไกต์ของสารประกอบ LSM (Basu, 2007) และโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ 2 ชั้น ของ PBCFM2 (Jin, 2018) นอกจากค่าการนำไฟฟ้าที่สูงแล้ว สารประกอบ $\text{LaBaNi}_2\text{O}_{5+\delta}$ ยังมีความพรุนตัวสูงและสม่ำเสมอ เหมาะกับการนำไปทำเป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง เพราะแสดงถึงออกซิเจนหรืออากาศซึ่งเป็นสารออกซิแดนซ์สามารถไหลเข้าไปทำปฏิกิริยาเคมีในเซลล์ได้ดี แต่อย่างไรก็ตาม การนำวัสดุแคโทดสังเคราะห์ไปใช้งานจริง จะต้องทำการศึกษาและปรับปรุงเพิ่มเติม ดังนี้

1. ศึกษาความสัมพันธ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน เมื่อนำไปประกอบกับวัสดุส่วนอื่น
2. ทดสอบความเสถียรภาพทางเคมีที่สภาวะการใช้งานจริง
3. ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน เมื่อทำการเติมสารเจือชนิดอื่น ๆ

เอกสารอ้างอิง

- สุทิน คุหาเรืองรอง (2544). เอกสารประกอบการสอนวิชา 426408 Electronic Ceramic. สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- Bannikov, D. O. and Cherepanov V. A. (2006). Thermodynamic properties of complex oxides in the La–Ni–O system. *Journal of Solid State Chemistry* 179(8): 2721-2727.
- Basu, R.N. (2007). Materials for Solid Oxide Fuel Cells. Chapter 12 in *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*. India: Springer.
- Demina, A.N., Cherepanov, V.A., Petrov, A.N., and Klokova, M.V. (2005). Phase equilibria and crystal structures of mixed oxides in the La-Mn-Ni-O system. *Inorganic Materials*. 41(7): 736-742.
- Grenier, J. C., Bassat, J. M. and Mauvy, F. (2012). 13 - Novel cathodes for solid oxide fuel cells. *Functional Materials for Sustainable Energy Applications*: 402-444.
- Jin, F., Li, L. and He. T. (2015). $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ double perovskite as a novel cathode material for CeO_2 - and LaGaO_3 -based solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 273: 591-599.
- Jin, F., Xu, H., Long, W., Shen, Y. and He. T. (2013). Characterization and evaluation of double perovskites $\text{LnBaCoFeO}_{5+\delta}$ (Ln = Pr and Nd) as intermediate -temperature solid oxide fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources* 243: 10-18.
- Kawada, T. and Mizusaki, J. (2003). Current electrolytes and catalysts. Chapter 70 in *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications Volume 4 Fuel Cell Technology and Applications Part 2*.
- Li, X. (2006). *Principle of Fuel Cells*. New York: Taylor & Francis Group.
- Malkow, T. (2008). SOFC in Brief. Chapter 1 in *Modeling Solid Oxide Fuel cells: Methods, Procedures and Techniques*. Springer.
- Manthiram, A., Prado, F. and Armstrong, T. (2002). Oxygen separation membranes based on intergrowth structures. *Solid State Ionics* 152–153(0): 647-655.
- Pelosato, R., Cordaro, G., Stucchi, D., Cristiani, C. and Dotelli G. (2015). Cobalt based layered perovskites as cathode material for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells: A brief review. *Journal of Power Sources* 298: 46-67.
- Wang, J., Meng, F., Xia, T., Shi, Z., Lian, J., Xu, C., Zhao, H., Bassat, J.M. and Grenier J.C. (2014). Superior electrochemical performance and oxygen reduction kinetics of

- layered perovskite $\text{PrBa}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0.90-1.0$) oxides as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 39: 18392-18404.
- Weng, X., Knowles, J.C., Abrahams, I., Wu, Z. and Darr, J.A. (2011). In situ variable temperature X-ray diffraction studies on the transformations of nano-precursors to La-Ni-O phases. *Journal of Solid State Chemistry* 184(7): 1688-1694.
- Xue, J., Shen, Y. and He, T. (2011). Double-perovskites $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 196 (8): 3729-3735.
- Zhang, Q., Wei, T. and Huang Y.H. (2012). Electrochemical performance of double-perovskite Ba_2MMoO_6 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) anode materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 198: 59-65.
- Huang, X., Feng, J., R.S. Abdellatif, H., Zou, J., Zhang, G. and Ni, C. (2018) Electrochemical evaluation of double perovskite $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.5, 1$) as promising cathodes for IT-SOFCs, *International Journal of Hydrogen Energy* 43(18), 8962-8971.
- Jin, F., Li, Yue J., Xueying Chu, W., Xu, M., Zhai, Y., Zhang, Y., Fang, W., Zou, P. and He, T. (2018). Evaluation of Fe and Mn co-doped layered perovskite $\text{PrBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_{5+\delta}$ as a novel cathode for intermediate-temperature solid-oxide fuel cell, *Ceramics International* 44(18), 22489-22496.
- Olszewska, A., Zhang, Y., Du, Z., Marzec, M., Świerczek, K., Zhao, H. and Dabrowski, B. (2019). Mn-rich $\text{SmBaCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{5+\delta}$ double perovskite cathode material for SOFCs, *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (50): 27587-27599.

ประวัติผู้วิจัย



อาจารย์ ดร. ศิริวรรณ โชคคำ
Assistant Professor Dr.SIRIWAN CHOKKHA

- การศึกษา/คุณวุฒิ :** ปริญญาเอก: Ph.D. Ceramic Engineering
Suranaree University of Technology, Thailand, 2015
- ปริญญาโท: M.Eng. Ceramic Engineering
Suranaree University of Technology, Thailand, 2011
- ปริญญาตรี: B.Eng. Ceramic Engineering
Suranaree University of Technology, Thailand, 2008
- ตำแหน่งปัจจุบัน :** อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก
- ประวัติการทำงาน :** 2014-2015 Ceramic Engineering Staff at Nano TEM Co., Ltd. (Japan)
2015-2015 An Invite Lecturer, School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology
2015-Present Lecturer, School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology

ผลงานทางวิชาการ / ผลงานวิจัย :

- Chokkha, S. (2020). Advanced performance of $\text{LaBaCo}_2\text{O}_5$ double-perovskite type as a low-temperature SOFC cathode materials, Suranaree University of Technology Journal. Vol. 27(2): 010005(1-6).
- Chokkha, S. (2019). The effect of different chemical formulas on the firing temperature of $\text{R}_2\text{O-RO-ZnO-R}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ based crystalline glaze. Suranaree University of Technology Journal. Vol. 26(4): 544-548.
- Chokkha, S. and Traipanya, K. (2017). Effect of Na_2SiO_3 on Compressive Strength of Waste glass reinforced Metakaolin-Based Geopolymer. Suranaree University of Technology Journal. Vol. 24(4):407-414.
- Chokkha, S. (2017). Effect of Fly ash on Compressive strength of Metakaolin based Geopolymer. Applied Mechanics and Materials. Vol. 873: 170-175.
- Nuttapong Phachan, Siriwan Chokkha and Anurat Poowancum (2017), A sustainable cement replacement material from a coal-fired power plant waste, The Asian Conference on Sustainability, Energy & the Environment.
- Chokkha, S., Phetnat, P., Chandadi W. and Srisitthigul, M. (2017). Use of Waste Glass as a Reinforce Material in Calcined-kaolin Based Geopolymer. Key Engineering Materials. Vol. 751: 556-562.
- Chokkha, S. and Kuharuangrong, S. (2014). Effect of Sr doped $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ as a cathode for IT-SOFC. Advanced Materials Research. Vols. 931-932: 116-121.
- Chokkha, S. and Kuharuangrong, S. (2014). Synthesis and characterization of $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ Ruddlesden-Popper structure. Key Engineering Materials. Vol. 608: 264-273.
- Chokkha, S. and Kuharuangrong, S. (2013). Effect of Sr and Y on microstructure and electrical conductivity of BaCeO_3 . Songklanakarin Journal Science and Technology. 35(5): 557-561.
- Chokkha, S. and Kuharuangrong, S. (2010). Conductivity of Sr, Na and Li doped BaCeO_3 . Journal of Metals, Materials and Minerals. Vol. 20 No.3: 55-59.

- Srilomsak, S., Putthongchai, N., Chokkha, S., Kulworawanichpong, T., Phirasaksophon, M. and Laoratanakul, P. (2011). Performance of Hexagonal Ring/Dot Type and Circular Ring/Dot Type Piezoelectric Transformers. *Integrated Ferroelectrics*. 130: 33-38.

สิทธิบัตรและอนุสิทธิบัตร

- ศิริวรรณ โชคคำ และ รัตน์ บริสุทธิ์กุล ยื่นจดอนุสิทธิบัตรเรื่อง สูตรและกรรมวิธีผลิตสี่สแตนจากของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ เลขที่คำขอ 2003000457 ณ วันที่ 20 ก.พ. 63
- ศิริวรรณ โชคคำ, จุฑามาศ จันทะพันธ์, มุจรินทร์ กรรณิกา และ กัญญารัตน์ สาริพันธ์ ยื่นจดอนุสิทธิบัตรเรื่อง สูตรส่วนผสมวัสดุอีโพอกลิเมอร์แบบพอรุน เลขที่คำขอ 1903003245 ณ วันที่ 6 ธ.ค. 62
- ศิริวรรณ โชคคำ, จาริวรรณ คำกิ่ง, ศรารุช พุฒหมื่นไฉ และ พรวิมล วีระพันธ์ ยื่นจดอนุสิทธิบัตรเรื่อง สูตรโซเดียมซิลิเกตจากฟางข้าว เลขที่คำขอ 1903003246 ณ วันที่ 6 ธ.ค. 62

International Conferences:

- Siriwan Chokkha, Synthesis and Utilization of Sodium Silicate from Agricultural Waste as a Deflocculant in Clay-Based Ceramic Slip Production, 22nd LONDON International Conference on “Agricultural, Biological and Environmental Sciences” (LABES-20), April 6-8, 2020, London, United Kingdom.
- Siriwan Chokkha and Jiratchaya Ayawanna, Electrical conductivity and structural stability of Ni-doped $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode material for low-temperature solid oxide fuel cells, *Advanced Nano Materials (ANM 2019)*, July 15-17, 2019, University of Aveiro, Aveiro, Portugal.
- Siriwan Chokkha and Anurat Poowancum, Utilization of NaOH-active SiO_2 Activator System from Rice Ash Base a Natural Waste for Metakaolin-based Geopolymer Synthesis, 2nd International Conference on Bioresource Technology for Bioenergy, Bioproducts & Environmental Sustainability (BIORESTEC), September 16-19, 2018, Sitges, Spain.

- Nuttapon Phachan, Siriwan Chokkha and Anurat Poowancum, A sustainable cement replacement material from a coal-fired power plant waste, The Asian Conference on Sustainability, Energy & the Environment, June 8-11, 2017, Kobe, Japan.
- Siriwan Chokkha, Effect of Fly ash on Compressive strength of Metakaolin based Geopolymer. The 4th International Conference on Advanced Materials, Structures and Mechanical Engineering (ICAMSME 2017), May 19th -21st, 2017, Incheon, South-Korea.
- Siriwan Chokkha, Phiarphin Phetnat, Watthanaphon Chandadi and Maythawee Srisitthigul, Use of Waste Glass as a Reinforce Material in Calcined-kaolin Based Geopolymer, The 9th International Conference on Materials Science and Technology, December 14th - 15th, 2016, Bangkok, Thailand.
- Siriwan Chokkha and Sutin Kuharuangrong, Effect of Sr doped $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ as a cathode for IT-SOFC (Oral presentation), The 5th KKU International Engineering Conference 2014, March 27th to 29th, 2014, Khon Kaen, Thailand.
- Siriwan Chokkha and Sutin Kuharuangrong, Synthesis and characterization of $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ Ruddlesden-Popper structure (Oral presentation), International Conference on Traditional and Advanced Ceramics 2013, September 11-13, 2013, Bangkok, Thailand.
- Siriwan Chokkha and Sutin Kuharuangrong, Effects of Sr on microstructure and conductivity of BaCeO_3 (Oral presentation), Siam Physics Congress 2011, March 23-26, 2011 Pattaya, Thailand.
- Siriwan Chokkha and Sutin Kuharuangrong, Conductivity of Sr doped BaCeO_3 as proton conducting electrolyte (Oral presentation), The 20th Thailand Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference, November 22-23, 2010, Bangkok, Thailand.
- Siriwan Chokkha and Sutin Kuharuangrong, Conductivity of Sr doped BaCeO_3 as proton conducting electrolyte (Oral presentation), The 6th Thailand Materials Science and Technology Conference, August 26-27, 2010, Bangkok, Thailand.