

การศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าโดยการเติมสารลงในตำแหน่ง  
A-site ของ  $\text{BaCeO}_3$  ที่ใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์  
สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

นางสาวศิริวรรณ โชคคำ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี  
ปีการศึกษา 2554

**STUDY ON STRUCTURE AND ELECTRICAL  
PROPERTY OF A-SITE DOPED BaCeO<sub>3</sub>  
AS A SOFC ELECTROLYTE**

**Siriwan Chokkha**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the  
Degree of Master of Engineering in Ceramic Engineering  
Suranaree University of Technology  
Academic Year 2011**

การศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าโดยการเติมสารลงในตำแหน่ง A-site  
ของ  $BaCeO_3$  ที่ใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

(ผศ. ดร. สุขเกษม กิ่งวานตระกูล)

ประธานกรรมการ

(รศ. ดร. สุทิน กุหาเรืองรอง)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

(ผศ. ดร. สุธรรม ศรีหล่มสัก)

กรรมการ

(อ. ดร. วีระยุทธ ลอประยูร)

กรรมการ

(ศ. ดร. ชูกิจ ลิ้มปิจำนงค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ

(รศ. น.อ. ดร. วรพจน์ ขำพิศ)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ศิริวรรณ โชคคำ: การศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าโดยการเติมสารลงในตำแหน่ง A-site ของ  $BaCeO_3$  ที่ใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (STUDY ON STRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTY OF A-SITE DOPED  $BaCeO_3$  AS A SOFC ELECTROLYTE) อาจารย์ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร.สุทิน กุหาเรืองรอง 166 หน้า.

$BaCeO_3$  เป็นสารประกอบที่น่าสนใจ นำมาใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ โดยสามารถนำไฟฟ้าด้วยโปรตอนและทำงานได้ที่อุณหภูมิ 400 - 700°C สำหรับงานวิจัยครั้งนี้มุ่งเน้นเพื่อศึกษาสภาวะอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบสารประกอบ  $Ba_xA_{1-x}CeO_3$  ( $A = Li Na K Ca Ni Mn Sr$  และ  $x = 0 - 0.5$ ) และ  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$  ( $y = 0 0.1 0.2$ ) ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel และ solid state reaction และเผาศึกษาที่อุณหภูมิ 1300 - 1450°C ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารเจือ จากนั้นทำการศึกษาวงจรภาค โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้า โดยใช้เครื่อง วัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ Solartron impedance analyzer ตามลำดับ

ผลการวิเคราะห์จุลภาคด้วย เครื่อง วัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบเพื่อให้ได้วงจภาคเดี่ยวของสารประกอบ  $BaCeO_3$  ที่เจือด้วย K Ca Ni Sr และ Sr-Y ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel คือ 950 - 1000°C ส่วนสารประกอบที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction จะต้องใช้อุณหภูมิในการเคลือบเท่ากับ 200 - 1250°C แต่สำหรับสารประกอบ  $BaCeO_3$  ที่เจือด้วย Li Na และ Mn ในปริมาณ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ปรากฏเฟสอื่นของ  $CeO_2$   $BaO_2$  และ  $BaCO_3$  อยู่ด้วย

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าชิ้นงาน  $BaCeO_3$  มีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 4 - 6  $\mu m$  และมีความหนาแน่น 74 - 79% เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี โดยชิ้นงานที่เจือด้วย Ca Sr และ Sr-Y ปริมาณ 10 โมลเปอร์เซ็นต์มีความหนาแน่นที่สูงขึ้น และขนาดเกรนเล็กลง แต่เมื่อเพิ่มปริมาณมากขึ้น ทำให้เกรนมีแนวโน้มขนาดใหญ่ขึ้นด้วย สำหรับ  $BaCeO_3$  ที่เจือด้วย Li และ Mn ต้องใช้อุณหภูมิในการเผาศึกษาที่สูงจะทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นดีขึ้น

$Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction หลังผ่านการเผาศึกษาที่อุณหภูมิ 1350°C มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าชิ้นงานอื่นๆ โดยมีค่าเท่ากับ  $2.13 \times 10^{-3} S/cm$  ที่อุณหภูมิ 700°C และนอกจากนี้ยังพบว่า การเติมสารเจือระหว่าง Sr และ Y ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel มีแนวโน้มทำให้ขนาดเกรนเล็กลงและค่าการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนสูงขึ้นด้วย งานวิจัยครั้งนี้พบว่า  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$  ที่เผาศึกษาที่อุณหภูมิ 1300°C จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนสูงสุด ซึ่งเท่ากับ  $9.34 \times 10^{-3} S/cm$  ที่อุณหภูมิ 700°C

สาขาวิชา วิศวกรรมเซรามิก

ปีการศึกษา 2554

ลายมือชื่อนักศึกษา \_\_\_\_\_

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา \_\_\_\_\_

SIRIWAN CHOKKHA : STUDY ON STRUCTURE AND ELECTRICAL  
PROPERTY OF A-SITE DOPED BaCeO<sub>3</sub> AS A SOFC ELECTROLYTE.

THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUTIN KU HARUANGRONG, Ph.D.,  
166 PP.

SOLID OXIDE FUEL CELL/ELECTROLYTE/ELECTRICAL CONDUCTIVITY/  
CITRATE GEL/BaCeO<sub>3</sub>

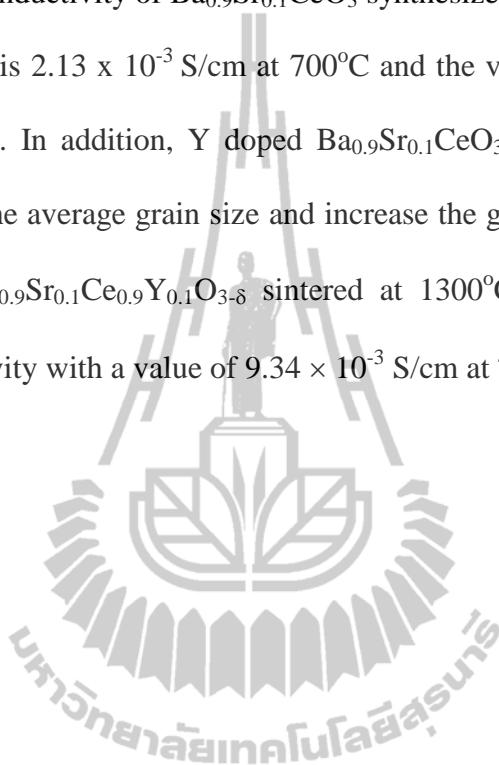
BaCeO<sub>3</sub> has been considered as a candidate for proton conducting electrolyte operating at 400 - 700°C. In this work, Ba<sub>x</sub>A<sub>1-x</sub>CeO<sub>3-δ</sub> (A = Li, Na, K, Ca, Ni, Mn, Sr and x = 0 - 0.5) and Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ce<sub>1-y</sub>Y<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (y = 0, 0.1, 0.2) have been prepared by citrate gel and solid state reaction to determine the optimum synthesized condition to obtain a single phase. The sintering temperature of these compositions is 1300 - 1450°C depending on the dopant. In addition, the effects of these dopants on the phase, microstructure and electrical conductivity are investigated using XRD, SEM and Solartron impedance analyzer, respectively.

The XRD results show the optimum condition to obtain a single phase for K, Ca, Ni, Sr and Sr-Y doped BaCeO<sub>3</sub> is calcination at 950 - 1000°C for powder synthesized from citrate gel and higher temperature at 1200 - 1250°C for solid state reaction. However, a single phase could not be achieved for 20 mol% of Li, Na and Mn doped BaCeO<sub>3</sub> synthesized by citrate gel. The other phases of CeO<sub>2</sub>, BaO<sub>2</sub> and BaCO<sub>3</sub> as indentified by JCPDS database appear in these compositions.

SEM results show the average grain size of BaCeO<sub>3</sub> is 4 - 6 μm and the bulk density is around 74 - 79% as compared to the theoretical density. In this work, a high density can be achieved in the compositions of 10 mol% Ca, Sr, Sr-Y doped BaCeO<sub>3</sub>

and the average grain size with these dopants decreases. However, further increasing amount of these dopants tends to increase the average grain size. For Li and Mn dopants, a higher sintering temperature is required to obtain a higher density.

The total conductivity of  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  synthesized by solid state reaction and sintered at  $1350^\circ\text{C}$  is  $2.13 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  at  $700^\circ\text{C}$  and the value is higher than those of other compositions. In addition, Y doped  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  synthesized by citrate gel tends to decrease the average grain size and increase the grain boundary conductivity. For this work,  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  sintered at  $1300^\circ\text{C}$  shows the highest grain boundary conductivity with a value of  $9.34 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  at  $700^\circ\text{C}$



School of Ceramic Engineering

Academic year 2011

Student's Signature\_\_\_\_\_

Advisor's Signature\_\_\_\_\_

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลืออย่างดียิ่ง ทั้งด้านวิชาการและด้านดำเนินงานวิจัย จากผู้มีพระคุณทุกท่าน ดังต่อไปนี้

คุณชอบ และ คุณจรุง โชคคำ บิดา มารดา ผู้ให้การดูแล เลี้ยงดู สนับสนุนและเปิดโอกาสทางการศึกษาตลอดมา รวมทั้งคุณธีระชัยและ คุณลัดดา โชคคำ ที่สั่งสอน อบรม เลี้ยงดู และสนับสนุนทางการศึกษา

รองศาสตราจารย์ ดร .สุทิน คุณหาเรื่องรอง อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้โอกาสทางการศึกษาให้คำปรึกษา คำแนะนำ พร้อมทั้งช่วยแก้ปัญหา และให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด รวมทั้งช่วยตรวจทาน ผลงานวิจัยที่ได้นำเสนอในงานประชุมวิชาการและวิทยานิพนธ์เล่มนี้

คณาจารย์ทุกท่านในสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ความเมตตาและให้ความรู้กับผู้วิจัยมาโดยตลอดรวมทั้งครูอาจารย์ในอดีตทุกท่าน ที่สั่งสอน อบรม และให้ความรู้กับผู้วิจัย

คุณพันทิพา นำสว่างรุ่งเรือง ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและประสานงานทางด้านเอกสารตลอดระยะเวลาที่ศึกษารวมทั้งเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้คำแนะนำและช่วยอำนวยความสะดวกทางด้านเครื่องมือวิจัย

คุณวิศยามน สิงห์คะ คุณวิฑูรย์ เทพสุวรรณ คุณอนุชิต เรืองวิทยานนท์ และเพื่อนร่วมเรียนบัณฑิตศึกษาทุกท่านที่ให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือในด้านต่างๆ มาโดยตลอด

ขอขอบคุณ โครงการสร้างขีดความสามารถทางการวิจัยและ พัฒนา และการแข่งขัน ของภาคอุตสาหกรรม(U-IRC) ของสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติที่มอบทุนการศึกษา ระดับบัณฑิตศึกษา รวมทั้งได้มอบ โอกาสทางการศึกษา และทำให้การวิจัยนี้ประสบผลสำเร็จได้

ขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้เปิดโอกาสทางการศึกษา และให้การช่วยเหลือทางด้านเครื่องมือและอุปกรณ์วิทยาศาสตร์

สำหรับคุณประโยชน์อันใดที่เกิดจากงานวิจัยในครั้งนี้ ย่อมเป็นผลมาจากความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวมาข้างต้นรวมทั้งผู้ช่วยเหลือและให้กำลังใจที่มีได้เอื้อนามจนผู้วิจัยสามารถดำเนินการวิจัยจนสำเร็จลุล่วงได้ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่งขอขอบพระคุณอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ศิริวรรณ โชคคำ

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ง
สารบัญ.....	จ
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ฐ
<b>บทที่</b>	
<b>1 บทนำ</b> .....	<b>1</b>
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา.....	2
1.3 ขอบเขตของการศึกษา.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
<b>2 ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b> .....	<b>4</b>
2.1 เซลล์เชื้อเพลิง.....	4
2.2 ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิง.....	5
2.3 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง.....	6
2.3.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC).....	6
2.3.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC).....	7
2.3.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC).....	8
2.3.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC).....	9
2.3.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC).....	10



## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.4	ส่วนประกอบหลักของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง	12
2.4.1	แอโนด	12
2.4.2	แคโทด	12
2.4.3	อิเล็กโทรไลต์	13
2.4.4	ตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์	14
2.4.5	วัสดุเชื่อมปิดรอยต่อ	14
2.5	การพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง	15
2.4.1	วัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด $ZrO_2$ -based	15
	วัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด $CeO_2$ -based	16
2.4.3	วัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด $LaGaO_3$ -based	17
2.6	วัสดุอิเล็กโทรไลต์แบบเรียมซีเรียมออกไซด์ (barium cerium oxide, $BaCeO_3$ )	18
2.6.1	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	18
<b>3</b>	<b>บทนำ</b>	<b>24</b>
3.1	อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	24
3.2	วิธีการทดลอง	27
3.2.1	การเตรียมผงตัวอย่าง	29
3.2.1.1	การสังเคราะห์สารด้วยวิธี citrate gel	29
3.2.1.2	การสังเคราะห์สารด้วยวิธี solid state reaction	29
3.2.2	การตรวจสอบคุณสมบัติที่เหมาะสมในการเคลือบผงตัวอย่าง	30
3.2.3	การตรวจสอบวัฏภาคของผงตัวอย่างหลังผ่านการเคลือบ	30
3.2.4	การขึ้นรูป	31
3.2.4.1	การขึ้นรูปด้วยการอัดแห้ง	31
3.2.4.2	การขึ้นรูปแบบใบให้ความดันที่เท่ากันทุกทิศทาง	31
3.2.5	การเผาผนึก	32
3.2.5.1	การเผาผนึกชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel	32

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.2.5.2	การเผาผนึกชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction.....	32
3.2.6	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน.....	32
3.2.7	การตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน.....	34
4	ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผล.....	36
4.1	การศึกษาอนุกรมวิธานที่เหมาะสมในการแคลไซน์สารประกอบพื้นฐาน $BaCeO_3$ โดยการวิเคราะห์เชิงความร้อน.....	36
4.1.1	สารประกอบพื้นฐาน $BaCeO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel.....	36
4.1.2	สารประกอบพื้นฐาน $BaCeO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction.....	37
4.2	การวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบหลังผ่านการแคลไซน์.....	39
4.2.1	สารประกอบที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel.....	39
4.2.1.1	สารประกอบพื้นฐาน $BaCeO_3$ .....	39
4.2.1.2	สารประกอบ $Ba_{1-x}Li_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	40
4.2.1.3	สารประกอบ $Ba_{1-x}Na_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	41
4.2.1.4	สารประกอบ $Ba_{1-x}Ca_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	42
4.2.1.5	สารประกอบ $Ba_{1-x}Ni_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	43
4.2.1.6	สารประกอบ $Ba_{1-x}Mn_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	44
4.2.1.7	สารประกอบ $Ba_{1-x}Sr_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ $0.2$ $0.3$ $0.4$ และ $0.5$ .....	45
4.2.1.8	สารประกอบ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ เมื่อ $y = 0.1$ และ $0.2$ .....	46
4.2.2	สารประกอบที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction.....	47
4.2.2.1	สารประกอบพื้นฐาน $BaCeO_3$ .....	47
4.2.2.2	สารประกอบ $Ba_{1-x}Li_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	48

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.2.2.3	สารประกอบ $Ba_{1-x}K_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	49
4.2.2.4	สารประกอบ $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1, 0.2$ และ $0.3$ .....	50
4.3	การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานหลังผ่านการเผา.....	53
4.3.1	สารประกอบที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel.....	53
4.3.1.1	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบพื้นฐาน $BaCeO_3$ .....	53
4.3.1.2	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $Ba_{1-x}Li_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	54
4.3.1.3	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $Ba_{1-x}Na_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	56
4.3.1.4	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $Ba_{1-x}Ca_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	58
4.3.1.5	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $Ba_{1-x}Ni_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	61
4.3.1.6	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $Ba_{1-x}Mn_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	63
4.3.1.7	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $Ba_{1-x}Sr_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ และ $0.5$ .....	64
4.3.1.8	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ เมื่อ $y = 0.1$ และ $0.2$ .....	70
4.3.2	สารประกอบที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction.....	73
4.3.2.1	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบพื้นฐาน $BaCeO_3$ .....	73
4.3.2.2	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $Ba_{1-x}Li_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	74
4.3.2.3	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $Ba_{1-x}K_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	76
4.3.2.4	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1, 0.2$ และ $0.3$ .....	77

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.4	การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบหลังผ่านการเผาผลาญ.....	83
4.4.1	สารประกอบที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel.....	85
4.4.1.1	ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบพื้นฐาน $BaCeO_3$ .....	85
4.4.1.2	ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $Ba_{1-x}Li_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	86
4.4.1.3	ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $Ba_{1-x}Na_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	88
4.4.1.4	ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $Ba_{1-x}Ca_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	90
4.4.1.5	ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $Ba_{1-x}Ni_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	96
4.4.1.6	ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $Ba_{1-x}Mn_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	97
4.4.1.7	ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $Ba_{1-x}Sr_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ และ $0.5$ .....	100
4.4.1.8	ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ เมื่อ $y = 0.1$ และ $0.2$ .....	105
4.4.2	สารประกอบที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction.....	110
4.4.2.1	ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบพื้นฐาน $BaCeO_3$ .....	110
4.4.2.2	ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $Ba_{1-x}Li_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	111
4.4.2.3	ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $Ba_{1-x}K_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$ .....	113
4.4.2.4	ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1, 0.2$ และ $0.3$ .....	115

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
5 บทสรุป.....	125
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	125
5.1.1 สภาวะการสังเคราะห์สาร .....	125
5.1.2 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน .....	126
5.1.3 ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน.....	126
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	127
รายการอ้างอิง.....	128
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก. JCPDS.....	132
ภาคผนวก ข. ตัวอย่างการคำนวณค่าความเก็บประจุ.....	137
ภาคผนวก ค. ตัวอย่างการคำนวณค่าการนำไฟฟ้า .....	147
ภาคผนวก ง. บทความวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างศึกษา .....	151
ประวัติผู้เขียน.....	166

## สารบัญตาราง

### ตารางที่      หน้า

2.1	แสดงลักษณะเฉพาะของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด.....	11
3.1	แสดงข้อมูลของเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการทดลอง.....	24
3.2	แสดงข้อมูลของสารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สาร ด้วยวิธี citrate gel.....	25
3.3	แสดงข้อมูลของสารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สาร ด้วยวิธี solid state reaction.....	26
4.1	แสดงปริมาณและชนิดของสารเจือที่มีผลต่อวัฏภาคของสารประกอบ $Ba_{1-x}A_xCeO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel.....	51
4.2	แสดงปริมาณและชนิดของสารเจือที่มีผลต่อวัฏภาคของสารประกอบ $Ba_{1-x}A_xCeO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction.....	52
4.3	แสดงค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนเฉลี่ยของสารประกอบที่สังเคราะห์ ด้วยวิธี citrate gel หลังจากผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิที่ต่างกัน.....	81
4.3	แสดงค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนเฉลี่ยของสารประกอบที่สังเคราะห์ ด้วยวิธี citrate gel หลังจากผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิที่ต่างกัน (ต่อ).....	82
4.4	แสดงค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนเฉลี่ยของสารประกอบที่สังเคราะห์ ด้วยวิธี solid state reaction หลังจากผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิที่ต่างกัน.....	82
4.5	ค่าการนำไฟฟ้าของเกรน (grain conductivity, $\sigma_g$ ) ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700°C ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel.....	120
4.6	ค่าการนำไฟฟ้าของเกรน (grain conductivity, $\sigma_g$ ) ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700°C ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction.....	121
4.7	ค่าการนำไฟฟ้าของเกรน (grain boundary conductivity, $\sigma_{gb}$ ) ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700°C ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel.....	122
4.8	ค่าการนำไฟฟ้าของเกรน (grain boundary conductivity, $\sigma_{gb}$ ) ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700°C ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction.....	123

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่      หน้า

4.9	ค่าการนำไฟฟ้าของเกรน (total conductivity, $\sigma_T$ ) ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700°C ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel.....	124
4.10	ค่าการนำไฟฟ้าของเกรน (total conductivity, $\sigma_T$ ) ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700°C ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction.....	124



## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	เซลล์เชื้อเพลิงจำนวนหนึ่งยูนิตเซลล์สำหรับประกอบเป็น stack..... 5
2.2	แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์..... 6
2.3	แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเชื้อแลกเปลี่ยนโปรตอน..... 7
2.4	แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก..... 8
2.5	แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอนเดอหลอม..... 9
2.6	แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง..... 10
3.1	แผนภาพแสดงขั้นตอนและวิธีการทดลองด้วยการสังเคราะห์แบบ citrate gel..... 27
3.2	แผนภาพแสดงขั้นตอนและวิธีการทดลองด้วยการสังเคราะห์แบบ solid state reaction..... 28
3.3	เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D5005..... 30
3.4	เครื่องอัดไฮดรอลิก สำหรับอัดขึ้นรูปชิ้นงาน..... 31
3.5	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ JEOL..... 33
3.6	เครื่อง ion sputtering สำหรับใช้เคลือบผิวชิ้นงานด้วยทอง..... 33
3.7	เครื่องวัดค่าอิมพีแดนซ์..... 34
3.8	ลักษณะของการใส่ชิ้นงานลงใน sample holder..... 34
3.9	แสดงการติดตั้งและเชื่อมต่ออุปกรณ์การวัดค่าอิมพีแดนซ์..... 35
4.1	แสดงผลการวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบพื้นฐาน BaCeO <sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel..... 36
4.2	แสดงผลการวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบพื้นฐาน BaCeO <sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction..... 38
4.3	แสดงผลเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบพื้นฐาน BaCeO <sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... 39
4.4	แสดงผลเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ Ba <sub>1-x</sub> Li <sub>x</sub> CeO <sub>3-δ</sub> เมื่อ x = 0.1 และ 0.2 หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 40



## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.5	แสดงผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ $Ba_{1-x}Na_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ 0.2 หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1000^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 41
4.6	แสดงผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ $Ba_{1-x}Ca_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ 0.2 หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $950^\circ C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... 42
4.7	แสดงผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ $Ba_{1-x}Ni_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ 0.2 หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $950^\circ C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และ $1000^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ..... 43
4.8	แสดงผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ $Ba_{1-x}Mn_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ 0.2 หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1000^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 44
4.9	แสดงผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $950^\circ C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... 45
4.10	แสดงผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ เมื่อ $y = 0.1$ และ 0.2 หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $950^\circ C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... 46
4.11	แสดงผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบพื้นฐาน $BaCeO_3$ หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1200^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 47
4.12	แสดงผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ $Ba_{1-x}Li_xCeO_{3-\delta}$ โดยที่ $x = 0.1$ และ 0.2 หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1250^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 48
4.13	แสดงผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ $Ba_{1-x}K_xCeO_{3-\delta}$ โดยที่ $x = 0.1$ และ 0.2 หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1250^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 49
4.14	แสดงผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ 0.2 และ 0.3 หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1200^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 50
4.15	โครงสร้างจุลภาคของ $BaCeO_3$ เสาชนิกที่อุณหภูมิ $1300^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 53
4.16	โครงสร้างจุลภาคของ $BaCeO_3$ เสาชนิกที่อุณหภูมิ $1350^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 54

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.17	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.9}Li_{0.1}CeO_{3-\delta}$ เฝื่อนิกที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 55
4.18	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.8}Li_{0.2}CeO_{3-\delta}$ เฝื่อนิกที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 55
4.19	แสดงผลเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ $Ba_{0.8}Na_{0.2}CeO_{3-\delta}$ หลังผ่านการเฝื่อนิกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 56
4.20	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.9}Na_{0.1}CeO_{3-\delta}$ เฝื่อนิกที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 57
4.21	แสดงผลเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ $Ba_{0.8}Na_{0.2}CeO_{3-\delta}$ หลังผ่านการเฝื่อนิกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 57
4.22	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.8}Na_{0.2}CeO_{3-\delta}$ เฝื่อนิกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 58
4.23	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.9}Ca_{0.1}CeO_3$ เฝื่อนิกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 59
4.24	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.8}Ca_{0.2}CeO_3$ เฝื่อนิกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 59
4.25	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.9}Ca_{0.1}CeO_3$ เฝื่อนิกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 60
4.26	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.8}Ca_{0.2}CeO_3$ เฝื่อนิกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 60
4.27	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.9}Ni_{0.1}CeO_3$ เฝื่อนิกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 61
4.28	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.8}Ni_{0.2}CeO_3$ เฝื่อนิกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 62
4.29	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.9}Mn_{0.1}CeO_3$ เฝื่อนิกที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 63

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.30	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.8}Mn_{0.2}CeO_3$ เผาพูนที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 64
4.31	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$ เผาพูนที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 65
4.32	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.8}Sr_{0.2}CeO_3$ เผาพูนที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 65
4.33	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.7}Sr_{0.3}CeO_3$ เผาพูนที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 66
4.34	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.6}Sr_{0.4}CeO_3$ เผาพูนที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 66
4.35	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.5}Sr_{0.5}CeO_3$ เผาพูนที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 67
4.36	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$ เผาพูนที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 68
4.37	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.8}Sr_{0.2}CeO_3$ เผาพูนที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 68
4.38	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.7}Sr_{0.3}CeO_3$ เผาพูนที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 69
4.39	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.6}Sr_{0.4}CeO_3$ เผาพูนที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 69
4.40	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.5}Sr_{0.5}CeO_3$ เผาพูนที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 70
4.41	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ เผาพูนที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 71
4.42	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ เผาพูนที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 71

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.43	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ เฝ้าผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 72
4.44	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ เฝ้าผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 72
4.45	โครงสร้างจุลภาคของ $BaCeO_3$ เฝ้าผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 73
4.46	โครงสร้างจุลภาคของ $BaCeO_3$ เฝ้าผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 74
4.47	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.9}Li_{0.1}CeO_{3-\delta}$ เฝ้าผนึกที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 75
4.48	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.8}Li_{0.2}CeO_{3-\delta}$ เฝ้าผนึกที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 75
4.49	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.9}K_{0.1}CeO_{3-\delta}$ เฝ้าผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 76
4.50	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.8}K_{0.2}CeO_{3-\delta}$ เฝ้าผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 76
4.51	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$ เฝ้าผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 78
4.52	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.8}Sr_{0.2}CeO_3$ เฝ้าผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 78
4.53	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.7}Sr_{0.3}CeO_3$ เฝ้าผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 79
4.54	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$ เฝ้าผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 79
4.55	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.8}Sr_{0.2}CeO_3$ เฝ้าผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 80

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.56	โครงสร้างจุลภาคของ $Ba_{0.7}Sr_{0.3}CeO_3$ เฝื่อนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 80
4.57	รูปที่ 4.57 ลักษณะของ impedance spectra โดยทั่วไป..... 83
4.58	Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน $BaCeO_3$ ที่ผ่านการเฝื่อนึกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 85
4.59	Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน $BaCeO_3$ และ $Ba_{1-x}Li_xCeO_{3-\delta}$ ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเฝื่อนึกที่อุณหภูมิ 1350 และ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ..... 86
4.60	Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชิ้นงาน $BaCeO_3$ และ $Ba_{1-x}Li_xCeO_{3-\delta}$ ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเฝื่อนึกที่อุณหภูมิ 1350 และ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ..... 87
4.61	Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน $BaCeO_3$ และ $Ba_{1-x}Na_xCeO_{3-\delta}$ ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเฝื่อนึกที่อุณหภูมิ 1350 1450 และ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ..... 88
4.62	Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชิ้นงาน $BaCeO_3$ และ $Ba_{1-x}Na_xCeO_{3-\delta}$ ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเฝื่อนึกที่อุณหภูมิ 1350 1450 และ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ..... 89
4.63	Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน $BaCeO_3$ และ $Ba_{1-x}Ca_xCeO_3$ ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเฝื่อนึกที่อุณหภูมิ 1300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 90
4.64	Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชิ้นงาน $BaCeO_3$ และ $Ba_{1-x}Ca_xCeO_3$ ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเฝื่อนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 91
4.65	Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนของชิ้นงาน $BaCeO_3$ และ $Ba_{1-x}Ca_xCeO_3$ ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเฝื่อนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 92

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.66	Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้ารวมของชิ้นงาน BaCeO <sub>3</sub> และ Ba <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> CeO <sub>3</sub> (x = 0.1 - 0.2) ที่ผ่านการเผาผนึก ที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....
93	
4.67	Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน BaCeO <sub>3</sub> และ Ba <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> CeO <sub>3</sub> (x = 0.1 - 0.2) ที่ผ่านการเผาผนึก ที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....
94	
4.68	Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนของชิ้นงาน BaCeO <sub>3</sub> และ Ba <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> CeO <sub>3</sub> (x = 0.1 - 0.2) ที่ผ่านการเผาผนึก ที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....
95	
4.69	Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน BaCeO <sub>3</sub> และ Ba <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> CeO <sub>3</sub> (x = 0.1 - 0.2) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....
96	
4.70	Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชิ้นงาน BaCeO <sub>3</sub> และ Ba <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> CeO <sub>3</sub> (x = 0.1 - 0.2) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....
97	
4.71	Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน BaCeO <sub>3</sub> และ Ba <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> CeO <sub>3</sub> (x = 0.1 - 0.2) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350 และ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงตามลำดับ.....
98	
4.72	Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชิ้นงาน BaCeO <sub>3</sub> และ Ba <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> CeO <sub>3</sub> (x = 0.1 - 0.2) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350 และ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ.....
99	
4.73	Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน BaCeO <sub>3</sub> และ Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CeO <sub>3</sub> (x = 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5) ที่ผ่านการเผาผนึก ที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....
100	

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.74	Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชิ้นงาน $\text{BaCeO}_3$ และ $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeO}_3$ ( $x = 0.1$ $0.2$ $0.3$ $0.4$ และ $0.5$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1300^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	101
4.75	Impedance spectra ที่อุณหภูมิ $400^\circ\text{C}$ ของชิ้นงาน $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeO}_3$ ( $x = 0.1$ $0.2$ $0.3$ $0.4$ และ $0.5$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1350^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	102
4.76	Impedance spectra ที่อุณหภูมิ $400^\circ\text{C}$ ของชิ้นงาน $\text{BaCeO}_3$ และ $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CeO}_3$ ( $x = 0.5$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1350^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	103
4.77	Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชิ้นงาน $\text{BaCeO}_3$ และ $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeO}_3$ ( $x = 0.1$ $0.2$ $0.3$ $0.4$ และ $0.5$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1350^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	104
4.78	Impedance spectra ที่อุณหภูมิ $400^\circ\text{C}$ ของชิ้นงาน $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ ( $y = 0.1$ และ $0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1300^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	105
4.79	Impedance spectra ที่อุณหภูมิ $400^\circ\text{C}$ ของชิ้นงาน $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$ และ $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1300^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	106
4.80	Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนของชิ้นงาน $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$ และ $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ ( $y = 0.1$ และ $0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1300^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	107
4.81	Impedance spectra ที่อุณหภูมิ $400^\circ\text{C}$ ของชิ้นงาน $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ ( $y = 0.1$ และ $0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1350^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	108
4.82	Impedance spectra ที่อุณหภูมิ $400^\circ\text{C}$ ของชิ้นงาน $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$ และ $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1350^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	108

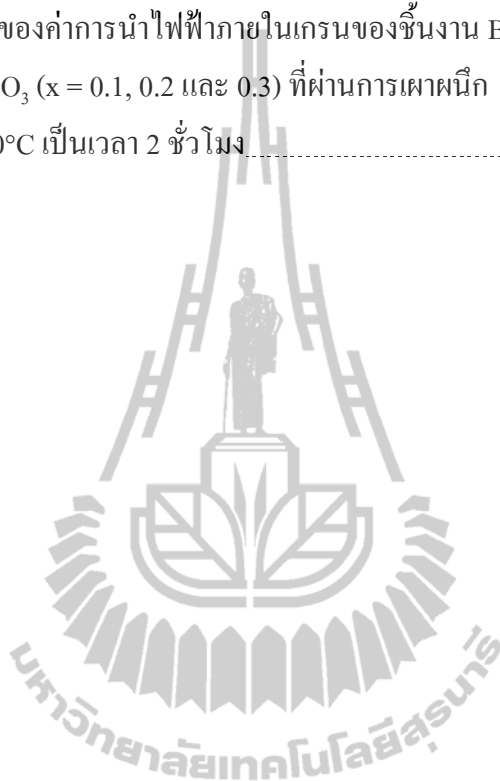
## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.83	Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนของชิ้นงาน $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$ และ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ ( $y = 0.1$ และ $0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึก ที่อุณหภูมิ $1350^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	109
4.84	Impedance spectra ที่อุณหภูมิ $400^\circ C$ ของชิ้นงาน $BaCeO_3$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1350$ และ $1400^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	110
4.85	Impedance spectra ที่อุณหภูมิ $400^\circ C$ ของชิ้นงาน $BaCeO_3$ และ $Ba_{1-x}Li_xCeO_{3-\delta}$ ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1400$ และ $1450^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ.....	111
4.86	Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชิ้นงาน $BaCeO_3$ และ $Ba_{1-x}Li_xCeO_{3-\delta}$ ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1400$ และ $1450^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ.....	112
4.87	Impedance spectra ที่อุณหภูมิ $400^\circ C$ ของชิ้นงาน $BaCeO_3$ และ $Ba_{1-x}K_xCeO_{3-\delta}$ ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึก ที่อุณหภูมิ $1400^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	113
4.88	Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้ารวมของชิ้นงาน $BaCeO_3$ และ $Ba_{1-x}K_xCeO_{3-\delta}$ ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึก ที่อุณหภูมิ $1400^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	114
4.89	Impedance spectra ที่อุณหภูมิ $400^\circ C$ ของชิ้นงาน $BaCeO_3$ และ $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1350^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	115
4.90	Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชิ้นงาน $BaCeO_3$ และ $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$ ( $x = 0.1$ $0.2$ และ $0.3$ ) ที่ผ่านการเผาผนึก ที่อุณหภูมิ $1350^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	116
4.91	Impedance spectra ที่อุณหภูมิ $400^\circ C$ ของชิ้นงาน $BaCeO_3$ และ $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1400^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	117



## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.92	Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชิ้นงาน $\text{BaCeO}_3$ และ $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeO}_3$ ( $x = 0.1, 0.2$ และ $0.3$ ) ที่ผ่านการเผาผนึก ที่อุณหภูมิ $1400^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....118



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ปัจจุบันการเพิ่มขึ้นของประชากร และการขยายตัวทางด้านเศรษฐกิจและอุตสาหกรรม เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่งผลทำให้ความต้องการทางด้านพลังงานไฟฟ้ามีปริมาณที่มากขึ้น โดยทั่วไป พลังงานไฟฟ้าเกิดจากกระบวนการเผาไหม้ของเชื้อเพลิง เช่น น้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ หรือ ถ่านหิน เป็นต้น ประกอบกับเชื้อเพลิงส่วนใหญ่ได้มาจากธรรมชาติและมีอยู่อย่างจำกัด อาจส่งผลให้เกิดการขาดแคลนขึ้นได้ในอนาคต นอกจากนี้การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงยังอาจทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นสาเหตุทำให้บรรยากาศของโลกมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น หรือที่เรียกกันว่าปรากฏการณ์เรือนกระจก (greenhouse effect) ทำให้มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและมาตรฐานคุณภาพชีวิตของมนุษย์รวมถึงสิ่งมีชีวิตบนโลก ปัจจุบันจึงได้มีการวิจัยเพื่อหาแหล่งพลังงานทดแทน ซึ่งแหล่งพลังงานทดแทนที่ได้รับความนิยมสูง และมีการตื่นตัวในกลุ่มนักวิจัยมากคือ แหล่งพลังงานที่ปราศจากการสันดาป เช่น ในกรณีของเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) ซึ่งการใช้พลังงานจากเซลล์เชื้อเพลิงนี้จะก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับการใช้พลังงานจากแหล่งอื่น

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) ถือเป็นทางเลือกหนึ่งของแหล่งพลังงานทดแทน ซึ่งสามารถผลิตไฟฟ้าได้จากการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (electrochemical reaction) ภายในเซลล์ได้โดยตรง ประกอบกับสามารถใช้เชื้อเพลิงประเภทไฮโดรคาร์บอน เช่น แก๊สธรรมชาติ มีเทน เอทานอล ได้โดยไม่ต้องใช้อุปกรณ์ภายนอกเพื่อเปลี่ยนให้เป็นแก๊สไฮโดรเจน โดยอาศัยกระบวนการรีฟอร์มมิง (reforming process) ก่อนเหมือนเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น เนื่องจากอุณหภูมิในการเกิดรีฟอร์มมิงเป็นช่วงอุณหภูมิเดียวกับการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง แต่เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งมีข้อเสียตรงที่ต้องใช้งานที่อุณหภูมิสูงมากกว่า  $900^{\circ}\text{C}$  เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า จึงมักพบปัญหาที่ตามมาคือ ความเสียหายภายในเซลล์ที่เกิดขึ้นจากความแตกต่างกันของค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของส่วนประกอบภายในเซลล์ การสึกกร่อน และการเสื่อมประสิทธิภาพเนื่องจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างส่วนประกอบภายในเซลล์ และต้องใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความร้อนสูงซึ่งมีราคาแพง โดยทั่วไปวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในอดีตคือ yttria stabilized zirconia (YSZ) แต่เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์ดังกล่าวจะสามารถทำงานได้ดีที่อุณหภูมิที่สูงกว่า  $800^{\circ}\text{C}$  ดังนั้นงานวิจัยส่วนใหญ่จึง

มุ่งเน้นที่จะลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งให้ต่ำลงมาอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 500 - 700°C โดยที่ยังคงมีประสิทธิภาพในการทำงานไม่ต่างจากเดิม เพื่อยืดอายุการใช้งานและลดต้นทุนในการผลิต โดยทั่วไปวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับใช้งานที่อุณหภูมิปานกลางซึ่งพัฒนาขึ้นเพื่อใช้แทน YSZ ได้แก่ doped-ceria และ doped lanthanum gallate (LSGM) โดยวัสดุอิเล็กโทรไลต์ทั้งสองให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ดี และสามารถทำงานได้ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่า YSZ แต่ก็พบปัญหาที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการทำงานที่ต่างกัน โดย doped-ceria มีการนำไฟฟ้าแบบผสมระหว่างไอออนและอิเล็กตรอนที่อุณหภูมิสูงหรืออยู่ในสภาวะที่มีความดันของออกซิเจนต่ำ (low oxygen partial pressure) นอกจากนี้ยังต้องใช้อุณหภูมิสูงในการเผาผนึกเพื่อให้สารมีความหนาแน่นที่ดีด้วย สำหรับวัสดุ doped-lanthanum gallate มีข้อเสียคือ เมื่อประกอบวัสดุอิเล็กโทรไลต์ ชนิด doped-lanthanum gallate เข้ากับวัสดุแอโนด จะเกิดการทำปฏิกิริยากัน ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์ต่ำลง ดังนั้นในปัจจุบันจึงได้มีการพัฒนาเพื่อหาวัสดุอิเล็กโทรไลต์ใหม่ ๆ เพื่อมาทดแทน ซึ่งวัสดุที่กำลังเป็นที่น่าสนใจสำหรับใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ คือ  $BaCeO_3$  ซึ่งวัสดุชนิดนี้มีความเสถียร และมีค่าการนำไฟฟ้าสูงแบบโปรตอน และมีรายงานว่าสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า YSZ นั่นคือสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิ 500 - 600°C สำหรับงานวิจัยนี้มุ่งเน้นในการเติมสารลงที่ตำแหน่ง A-site ของ  $BaCeO_3$  เพื่อลดอุณหภูมิการเผาผนึกและปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งจะทำให้สารมีสมบัติที่ดีเหมาะกับการนำไปใช้งานต่อไป

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

1.2.1 ศึกษาชนิดของสารตัวเติมที่เข้าไปแทนที่ Ba ที่ตำแหน่ง A-site ในสารประกอบพื้นฐานคือ  $Ba_{1-x}A_xCeO_3$  ซึ่งมีโครงสร้างแบบ perovskite

1.2.2 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบพื้นฐาน  $Ba_{1-x}A_xCeO_3$  (A คือ Li, Na และอื่น ๆ) โดยที่  $0 \leq x \leq 0.5$  และอุณหภูมิในการเผาผนึกเพื่อให้ได้ความหนาแน่นที่เหมาะสม

1.2.3 ศึกษาเปรียบเทียบการเปลี่ยนวัฏภาคและการนำไฟฟ้าของวัสดุเมื่อโดปด้วย Li, Na และอื่น ๆ

## 1.3 ขอบเขตของการศึกษา

1.3.1 ชนิดของสารตัวเติม และสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบพื้นฐาน  $Ba_{1-x}A_xCeO_3$  (A คือ Li, Na และอื่น ๆ) โดยที่  $0 \leq x \leq 0.5$

1.3.2 ศึกษาลักษณะเฉพาะ ได้แก่ ขนาดและลักษณะอนุภาคของสารที่ได้จากการเตรียม และโครงสร้างจุลภาคของวัสดุหลังเผาผนึก

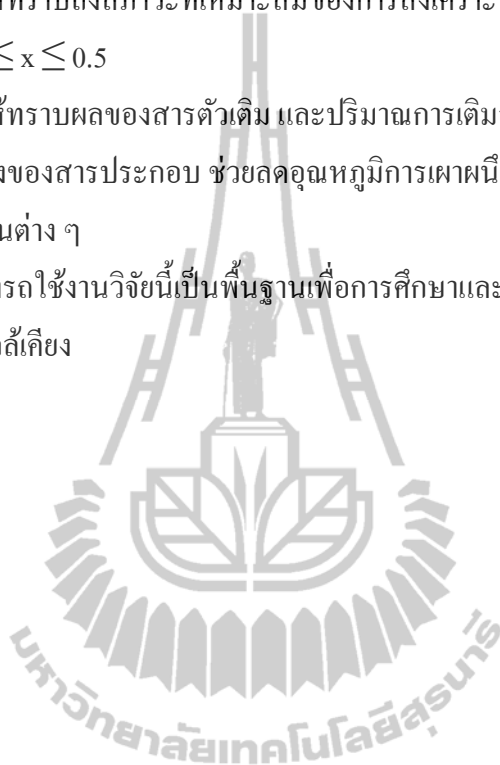
1.3.3 ศึกษาเปรียบเทียบสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุเมื่อโคปด้วย Li, Na และสารตัวอื่น ๆ จากอุณหภูมิ 300°C โดยเพิ่มอุณหภูมิครั้งละ 50°C จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายคือ 800°C

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ทำให้ทราบถึงสถานะที่เหมาะสมของการสังเคราะห์  $Ba_{1-x}A_xCeO_3$  (A คือ Li, Na และอื่น ๆ) โดยที่  $0.0 \leq x \leq 0.5$

1.4.2 ทำให้ทราบผลของสารตัวเติม และปริมาณการเติมสารตัวเติมที่ทำให้เกิดความแตกต่างของโครงสร้างของสารประกอบ ช่วยลดอุณหภูมิการเผาพูน และเป็นผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติด้านต่าง ๆ

1.4.3 สามารถใช้งานวิจัยนี้เป็นพื้นฐานเพื่อการศึกษาและปรับปรุงสารประกอบที่จัดอยู่ในกลุ่มนี้และกลุ่มที่ใกล้เคียง



## บทที่ 2

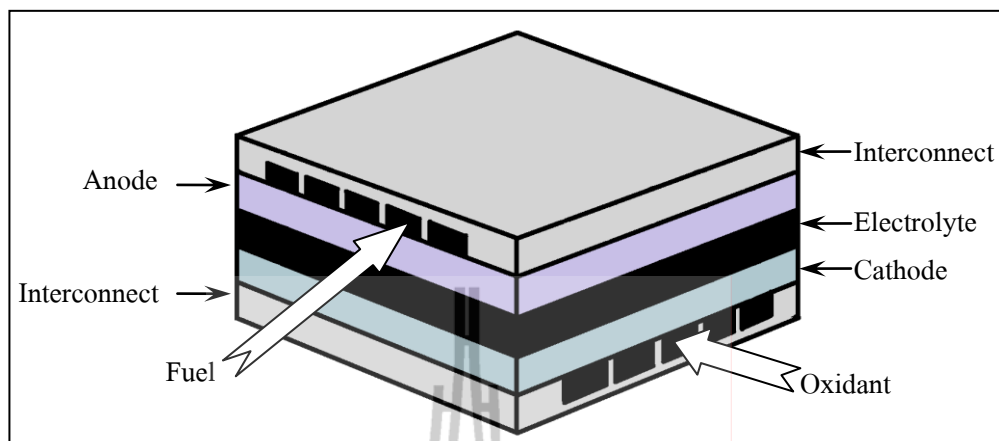
### ปรัทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) เป็นเซลล์เคมีไฟฟ้าอย่างหนึ่ง ซึ่งมีการทำงาน คล้ายกับ แบตเตอรี่ แต่แตกต่างกันที่เซลล์เชื้อเพลิงนั้นออกแบบมาเพื่อให้มีการเติมสารตั้งต้นเข้าสู่ระบบตลอดเวลา นั่นคือการเติม ไฮโดรเจน และ ออกซิเจน ตลอดเวลา และสามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าด้วยการ แปลงพลังงานจากปฏิกิริยาเคมีระหว่างเชื้อเพลิง (fuel) กับสารออกซิแดนต์ (oxidant) ได้โดยตรง โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาไหม้ ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงจึงถือเป็นตัวเลือกที่ดีสำหรับการให้พลังงานที่มีประสิทธิภาพสูงและปราศจากมลพิษ ทำให้เครื่องยนต์ที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงนี้ไม่ก่อมลภาวะทางอากาศ ส่วนแบตเตอรี่คืออุปกรณ์สำหรับกักเก็บพลังงานและนำมาใช้ในรูปของไฟฟ้าได้

ส่วนประกอบพื้นฐานภายใน เซลล์เชื้อเพลิงจะประกอบ ไปด้วยชั้นของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) จะ อยู่ตรงกลางระหว่าง ขั้วไฟฟ้า (electrode) ทั้งสอง นั่นคือแอโนด (anode) และ แคโทด (cathode) ซึ่งเป็นวัสดุที่มี ความ พอรุน ตัว โดยเชื้อเพลิงจะถูกส่งเข้าไปยัง แอโนดและ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้น และปล่อยอิเล็กตรอนออกสู่วงจรภายนอกเซลล์ ในขณะที่สารออกซิแดนต์ จะถูกส่งเข้าไปยังแคโทดและรับอิเล็กตรอนที่ส่งมาจากวงจรภายนอก ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน กระแสไฟฟ้าตรงเกิดขึ้นจากการไหลของอิเล็กตรอนจากขั้วแอโนดไปยังแคโทด นอกจากนี้ยังมีความร้อนเกิดขึ้น ด้วย ส่วนอิเล็กโทรไลต์ จะมีหน้าที่หลักคือ เป็นตัวนำพาไอออนผ่านระหว่างอิเล็กโทรดทั้งสองแต่จะไม่ใช่เป็นตัวนำอิเล็กตรอน

ปกติเมื่อมีการใช้งานเซลล์เชื้อเพลิง จะต้องมีการประกอบกันหลายยูนิต แสดงได้ดังรูปที่ 2.1 โดยการต่อแบบอนุกรมกันเป็นชั้น (stack) ซึ่งจะมีตัวเชื่อมต่อ (interconnect) ระหว่างขั้วแอโนดของยูนิตเซลล์หนึ่งกับขั้วแคโทดของอีกยูนิตเซลล์เชื้อเพลิงชุดถัดไป และจำนวนชั้นจะขึ้นอยู่กับปริมาณของโวลต์ทั้งหมดที่ต้องการ ซึ่งพื้นที่ผิวของแต่ละชั้นจะเป็นตัวกำหนดปริมาณกระแสทั้งหมด โดยผลคูณ ที่เกิดระหว่าง ปริมาณของโวลต์และกระแส จะเป็นตัวบ่งบอกถึงกำลังไฟฟ้าที่ เซลล์เชื้อเพลิงจะสามารถผลิตขึ้นได้



รูปที่ 2.1 เซลล์เชื้อเพลิงจำนวนหนึ่งยูนิตเซลล์สำหรับประกอบเป็น stack (Pham, Q., 2002)

## 2.2 ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิง

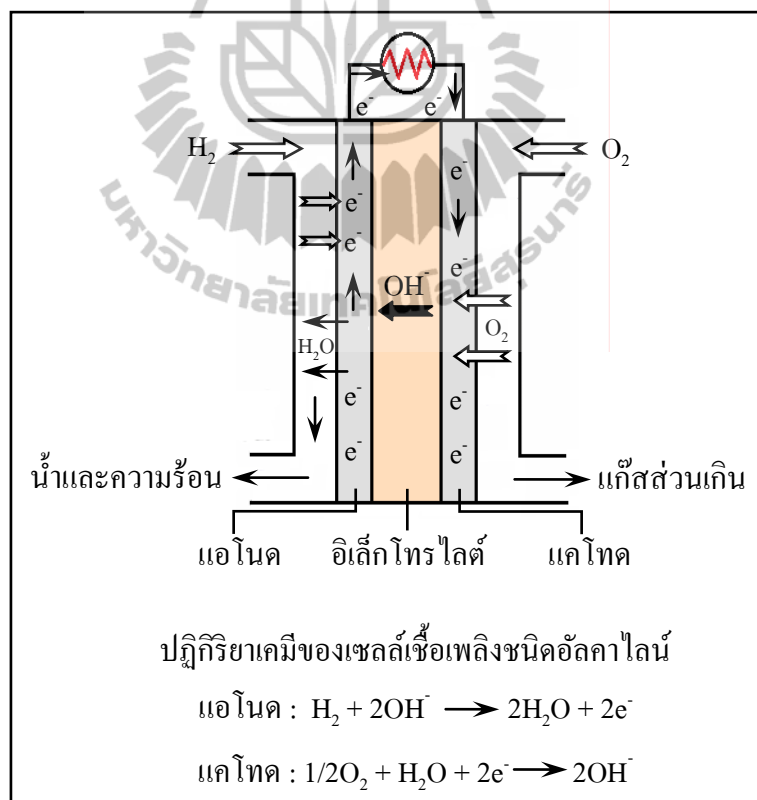
1. ประสิทธิภาพสูง : เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงสามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงผ่านกระบวนการไฟฟ้าเคมี ดังนั้นการสูญเสียพลังงานระหว่างกระบวนการผลิตไฟฟ้าจึงเกิดขึ้นน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการผลิตไฟฟ้าแบบดั้งเดิมที่มีการเปลี่ยนรูปของพลังงาน เป็นผลให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพในการผลิตพลังงานไฟฟ้าสูง
2. มีมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมในปริมาณต่ำ : พลังงานไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงเป็นพลังงานที่ปราศจากการสันดาป ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาเคมีภายในเซลล์โดยตรง จึงมีการปล่อยก๊าซเสีย เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) รวมถึงอนุภาคอื่น ๆ ที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมในปริมาณต่ำ ประกอบกับเชื้อเพลิงที่ใช้คือไฮโดรคาร์บอน ดังนั้นผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงจะเป็นน้ำบริสุทธิ์ ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่ามลพิษต่อสิ่งแวดล้อมมีค่าเป็นศูนย์
3. สามารถกำหนดขนาดให้เหมาะสมกับการใช้งาน : ระบบเซลล์เชื้อเพลิงสามารถเพิ่มหรือลดขนาดได้ ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณไฟฟ้าที่ต้องการ ทำให้สามารถติดตั้งตามสถานที่ต่าง ๆ ได้ไม่จำกัด
4. ความเงียบ : การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงมีความเงียบ เนื่องจากไม่มีการสั่นของส่วนประกอบ ภายในเซลล์เหมือนกับเครื่องกำเนิดไฟฟ้าโดยทั่วไป จึงสามารถติดตั้งตามแหล่งชุมชนทั่วไปได้
5. สามารถเลือกใช้เชื้อเพลิงได้หลายชนิด : เช่น แก๊สธรรมชาติ แก๊สไฮโดรเจน แก๊สชีวภาพ แก๊สโพรเพน หรือเมทานอล ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

## 2.3 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งตามประเภทของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ได้ดังต่อไปนี้

### 2.3.1. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์จัดเป็น เซลล์เชื้อเพลิงที่มีการพัฒนา ขึ้นในรุ่นแรก ๆ และประสบความสำเร็จอย่างมาก เมื่อองค์การบริหารการบินและอวกาศแห่งชาติสหรัฐอเมริกา หรือ รู้จักกันในนาม องค์การนาซา (NASA) ได้นำมาใช้งานทางด้านอวกาศเช่น ยานอวกาศอพอลโลและบน กระสวยอวกาศ เป็นต้น โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ จะใช้ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นสาร อิเล็กโทรไลต์ โดยสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิ 100 - 250°C เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีประสิทธิภาพสูง ที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น เนื่องจากในกระบวนการทำงานจะ ต้องใช้แก๊ส ออกซิเจนและแก๊สไฮโดรเจนที่บริสุทธิ์สูง ดังนั้นจึงส่งผลให้ต้นทุนการผลิตมีราคาที่สูงขึ้นด้วย โดย แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ แสดงได้ดังรูปที่ 2.2

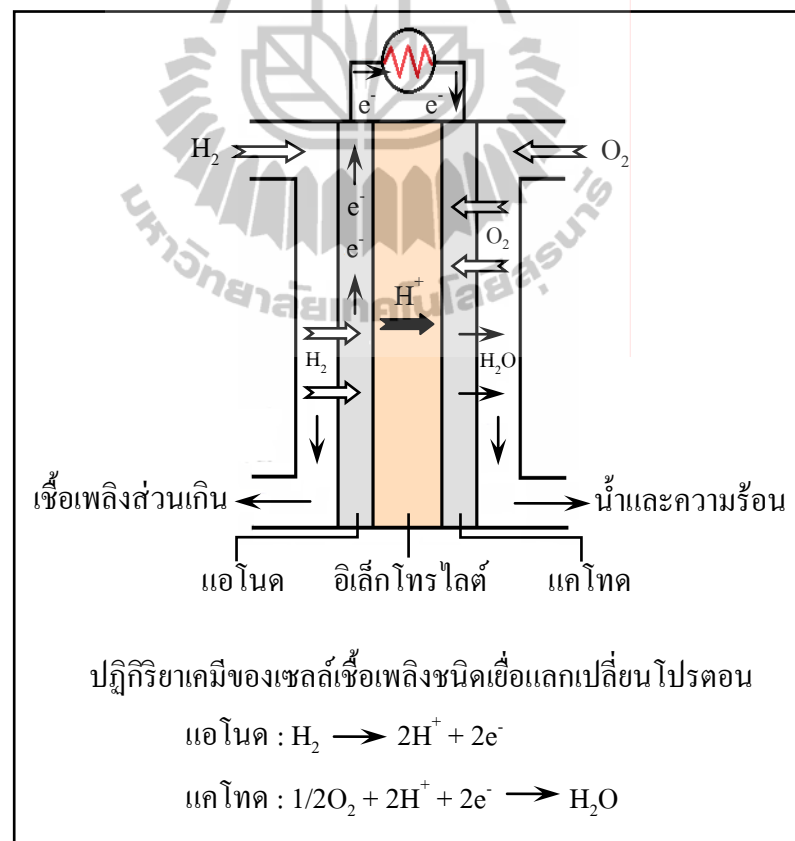


รูปที่ 2.2 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์

### 2.3.2. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน

#### (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะประกอบด้วยเมมเบรนพอลิเมอร์ของแข็ง เช่น ซัลโฟเนท โพลีเตตระฟลูออโรเอธิลีน (sulphonated polytetrafluoroethylene, Nafion) ซึ่งทำหน้าที่เป็นสาร อิเล็กโทรไลต์ โดยชั้นของเมมเบรนพอลิเมอร์จะถูกประกบด้วยขั้วแอโนดและแคโทด ซึ่งขั้วไฟฟ้า ทั้งสองจะทำมาจากโลหะแพลตินัมหรือโลหะผสมของแพลตินัม ซึ่งมีราคาแพง ทำให้ต้นทุนในการผลิตสูงชัน เนื่องจาก PEMFC เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดที่ใช้พอลิเมอร์เมมเบรนเป็นอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้น จึงไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการ รั่วซึมและการ กัดกร่อนของอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของเหลว แต่แก๊ส เชื้อเพลิงที่ใช้ต้องเป็นแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่มี CO ไม่เกิน 10 ppm และไม่มีกำมะถันเจือปน เซลล์ เชื้อเพลิงชนิดนี้ จึงเหมาะกับการใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกิน 120°C โดยแผนภาพการทำงานของเซลล์ เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนแสดงดังรูปที่ 2.3

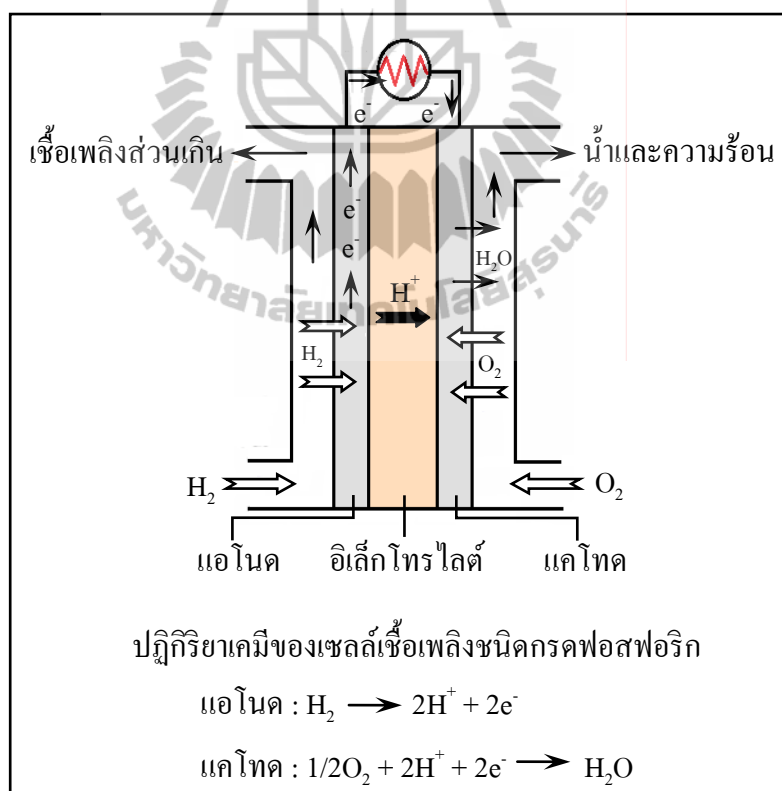


รูปที่ 2.3 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน



### 2.3.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)

เซลล์เชื้อเพลิง ชนิดกรดฟอสฟอริก จะใช้ของเหลวที่เป็นกรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ และใช้โลหะผสมของแพลตินัมเป็นวัสดุแอโนดและแคโทด เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ถูกพิจารณาให้เป็นรุ่นแรก (first generation) ของเซลล์เชื้อเพลิงสมัยใหม่ และเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีใช้งานมานานที่สุดและเป็นชนิดแรกในการนำมาใช้งานเชิงธุรกิจซึ่งมีมากกว่า 200 แห่ง ในปัจจุบัน โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะใช้ในสถานีผลิตกำลังไฟฟ้า (power generation) รวมไปถึงการใช้งานในระบบยานยนต์ขนาดใหญ่อย่างรถประจำทาง เป็นต้น นอกจากนี้ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ยังสามารถใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจน ที่มีสารอื่นเจือปนได้มากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ อุณหภูมิการใช้งานอยู่ที่ประมาณ  $160 - 220^\circ\text{C}$  แต่มักพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ จะมีประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าต่ำลง และเกิดการกัดกร่อนของกรดที่อุณหภูมิใช้งาน โดยแผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริกแสดงดังรูปที่ 2.4

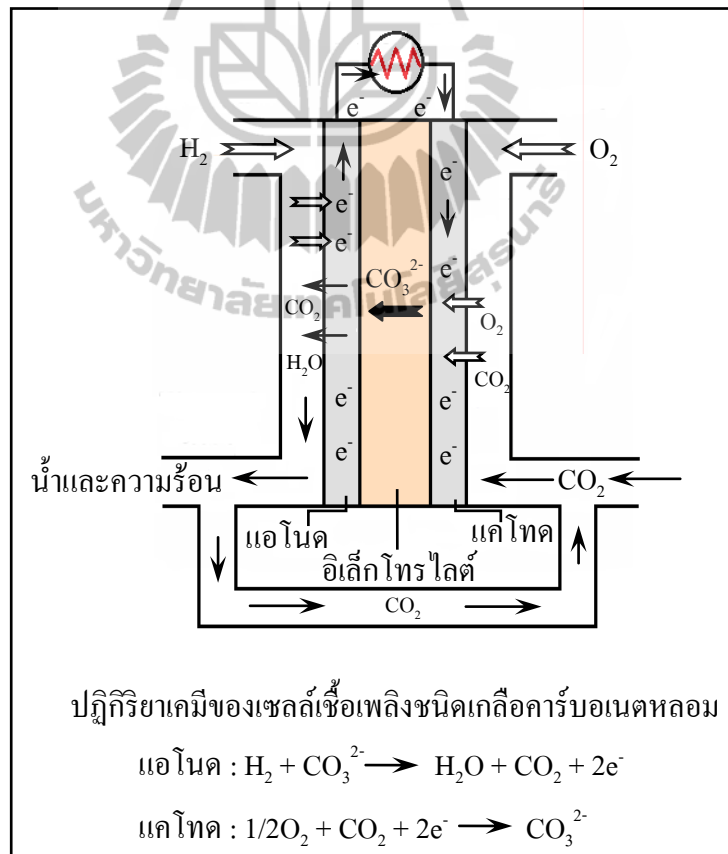


รูปที่ 2.4 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก

### 2.3.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม

#### (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)

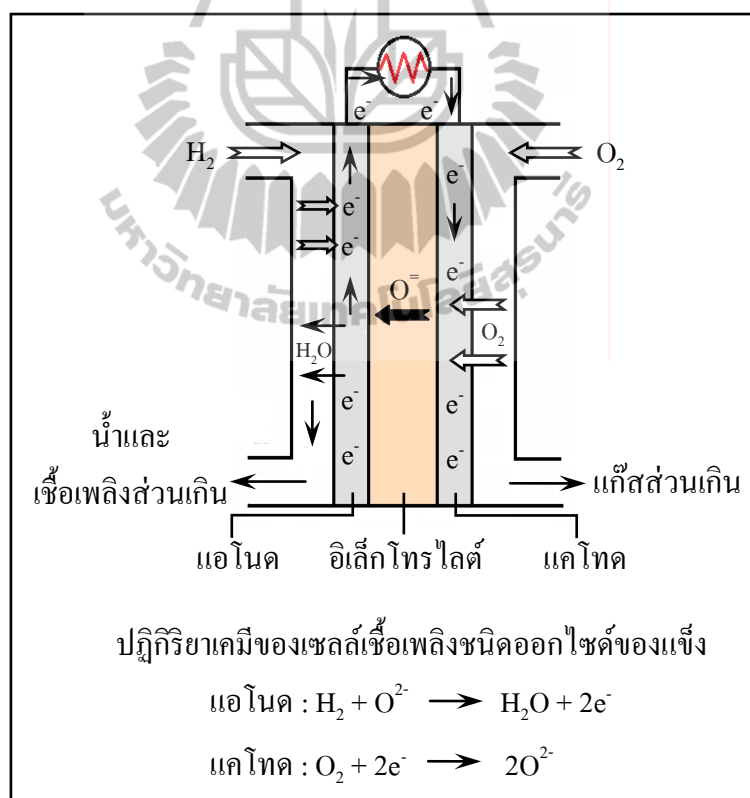
สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้สารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ คือ สารลิเทียมคาร์บอเนต ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) ผสมกับโปแตสเซียมคาร์บอเนต ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) หรือ โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) โดยใช้ นิกเกิลออกไซด์ ( $\text{NiO}$ ) เป็นวัสดุแคโทดและโลหะนิกเกิลนำมาใช้เป็นวัสดุแอโนด โดยอุณหภูมิที่ใช้งานจะอยู่ที่ประมาณ  $650^\circ\text{C}$  ในปัจจุบัน ได้มีการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม ให้ใช้กับก๊าซธรรมชาติ และถ่านหินสำหรับโรงไฟฟ้า เพื่อผลิตไฟฟ้าจ่ายให้กับบ้านเรือน และใช้ในหน่วยงานทหาร โดยสามารถประยุกต์ใช้แก๊สเชื้อเพลิงได้หลายชนิด เช่น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นต้น ปัญหาสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้ คือ การกัดกร่อนเนื่องจากอิเล็กโทรไลต์เป็นของเหลว ทำให้ประสิทธิภาพและอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง โดยแผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม แสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม

### 2.3.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

SOFC เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เซรามิกเป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งวัสดุที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายในอดีต คือ สารประกอบของเซอร์โคเนียออกไซด์ ( $ZrO_2$ ) ที่เจือด้วย yttrium เล็กน้อย โดยมีช่วงอุณหภูมิการใช้งานอยู่ที่  $650 - 1000^{\circ}C$  ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับกระบวนการออกแบบและสารที่ใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ด้วย เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีข้อดีคือ สามารถใช้กับเชื้อเพลิงได้หลายประเภท โดยเฉพาะเชื้อเพลิงประเภทไฮโดรคาร์บอน เช่น แก๊สธรรมชาติ เอทานอล เมทานอล และไม่จำเป็นต้องใช้แพลตตินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ยังให้ประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าสูง ถึง 60 - 70% เมื่อสามารถนำความร้อนที่ได้จากการผลิตไฟฟ้าภายในเซลล์มาใช้ร่วมกับพลังงานไฟฟ้าที่ผลิตได้ แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง แสดงดังรูปที่ 2.6 นอกจากนี้ลักษณะเฉพาะและการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด แสดงไว้ในตารางที่ 2.1



รูปที่ 2.6 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

ตารางที่ 2.1 แสดงลักษณะเฉพาะของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด

	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
อิเล็กโทรไลต์	KOH	โพลีเมอร์แข็ง หรือ ฟลูออโรซัลโฟนิก	กรดฟอสฟอริก	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> หลอมผสมกับ K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	เซอร์โคเนียที่โด๊ปด้วย ยิบเทรีย
อุณหภูมิที่ทำงาน	100 - 250°C	50 - 100°C	150 - 200°C	600 - 700°C	600 - 1000°C
Output ของระบบ	10 - 100kW	<1kW - 250kW	50kW - 1MW	<1kW - 1MW	5kW - 3MW
ประสิทธิภาพ	45 - 60%	40 - 50%	40 - 50%	50 - 60%	50 - 65%
การใช้งาน	- ทางทหาร - ยานอวกาศ	- กำลังไฟฟ้าสำรอง - ยานพาหนะ - อุปกรณ์ไฟฟ้าแบบพกพา	- โรงไฟฟ้าขนาดใหญ่ - ยานพาหนะขนาดใหญ่	- โรงไฟฟ้าขนาดใหญ่	- โรงไฟฟ้าขนาดใหญ่
ข้อดี	- ประสิทธิภาพสูงเนื่องจาก แคลโทดทำปฏิกิริยาได้เร็ว - ใช้ตัวเร่งที่เกรดไม่สูงมาก	- เกิดการกักความร้อนน้อย - ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ - เริ่มทำงานได้เร็ว	- ประสิทธิภาพสูง - ใช้ไฮโดรเจนที่ไม่ บริสุทธิ์ได้	- ประสิทธิภาพสูง - ใช้เชื้อเพลิงได้หลายชนิด - ใช้สารเร่งได้หลากหลาย	- ประสิทธิภาพสูง - ใช้เชื้อเพลิงได้หลายชนิด - เกิดการกักความร้อนน้อย
ข้อเสีย	- ตอบสนองต่อ CO <sub>2</sub> เร็ว - ทำให้อายุการใช้งานสั้น - ต้นทุนเพิ่มเนื่องจากต้อง ทำให้ H <sub>2</sub> และ O <sub>2</sub> บริสุทธิ์	- สารเร่งมีราคาแพง - ตอบสนองต่อสารที่ไม่บริสุทธิ์ได้เร็ว	- สารเร่งมีราคาสูง - ขนาดใหญ่ น้ำหนักมาก - ประสิทธิภาพต่ำ	- เกิดการกักความร้อนได้ง่าย - อายุการใช้งานสั้น - ส่วนประกอบชำรุดง่าย - เริ่มทำงานได้ช้า	- ส่วนประกอบชำรุดง่าย - เริ่มทำงานได้ช้า

## 2.4 ส่วนประกอบหลักของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

### 2.4.1 แอโนด

แอโนดเป็นส่วนที่แก๊สเชื้อเพลิงเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้น อิเล็กตรอนจะถูกปล่อยออกจากแอโนดไปยังแคโทดโดยวิ่งผ่านวงจรภายนอก ในช่วงเริ่มแรกของการศึกษาได้มีการนำโลหะแพลทตินัม (Pt) และโลหะนิเกิล (Ni) มาใช้เป็นวัสดุแอโนด แต่ก็มักพบปัญหาที่ตามมาหลังจากมีการใช้งาน คือ โลหะแพลทตินัมจะเกิดการหลุดร่อน ส่วนที่อุณหภูมิสูง พบว่าจะเกิดการรวมตัวเป็นก้อนของโลหะนิเกิล ทำให้แก๊สเชื้อเพลิงผ่านเข้าไปในระบบได้น้อยลง จึงได้มีงานวิจัยเพื่อปรับปรุงวัสดุแอโนดขึ้นเป็นจำนวนมาก โดย สารที่เหมาะสมในการนำมาทำเป็น วัสดุแอโนดควรมีสมบัติดังต่อไปนี้

1. ทนสภาพรีดิวส์ได้
2. มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางเคมี รูปร่างและขนาดไม่เปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารที่ใช้ทำเป็นแอโนดในขณะที่ทำการเผาหลังจากขึ้นรูปแล้วหรือแม้แต่ในขณะที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูง
3. สัมประสิทธิ์การขยายตัว และการหดตัวเมื่อได้รับความร้อนต้องเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง
4. มีการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอน (electron conductivity)
5. มีความพรุนตัวที่เหมาะสม เพื่อยอมให้แก๊สเชื้อเพลิงผ่านเข้าไปถึงบริเวณรอยต่อของแอโนดและอิเล็กโทรไลต์เพื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้น
6. ต้องมีความเป็นคาตาลิซท์ที่ไวเพียงพอ

### 2.4.2 แคโทด

แคโทดเป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าขึ้นในบรรยากาศของออกซิเจน หรืออากาศ และทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนขึ้น ออกซิเจนในสถานะแก๊สถูกรีดิวส์เป็นไอออนของออกซิเจน โดยการรับอิเล็กตรอนจากภายนอกของเซลล์ โดยทั่วไปวัสดุที่นิยมนำมาเป็นแคโทด ได้แก่ doped lanthanum manganite ( $\text{LaMnO}_3$ ) และสารเจือที่นิยมใช้มาก คือ Sr แต่การใช้ Sr เป็นสารเจือก็มักพบทั้งข้อดีและข้อเสียต่อการใช้งาน เนื่องจากทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุดีขึ้น แต่ขณะเดียวกันก็ส่งผลให้สัมประสิทธิ์การขยายตัวของวัสดุมากขึ้นด้วย จึงได้มีการศึกษาหาสารอื่นทดแทน เช่น La-Sr-Cobaltite ซึ่งสามารถนำไฟฟ้าได้ดีกว่า Sr doped lanthanum manganite แต่ก็เกิดปัญหาด้านสัมประสิทธิ์การขยายตัวและความไม่เสถียรภาพของวัสดุ ดังนั้นในปัจจุบันจึงได้มีงานวิจัยเพื่อหาสารประกอบใหม่ ๆ เพื่อใช้เป็นวัสดุแคโทด โดยสารประกอบที่จะนำมาใช้เป็นวัสดุแคโทดต้องคำนึงถึงสมบัติดังต่อไปนี้

1. มีค่าการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอนสูง
2. ทนต่อสภาวะออกซิไดส์ได้
3. มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางเคมี รูปร่าง และขนาดไม่เปลี่ยนแปลงในสภาวะอุณหภูมิและบรรยากาศขณะใช้งานรวมถึงการเผาหลังขึ้นรูปเช่นเดียวกับวัสดุแอโนด
4. สัมประสิทธิ์การขยายตัวและหดตัวเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปจะต้องเหมาะสมเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่นของเซลล์เชื้อเพลิง
5. ความพรุนตัวต้องมีพอให้ออกซิเจนหรืออากาศที่เป็นสารออกซิเดนต์ผ่านเข้าไปได้ถึงบริเวณที่ต่อกันระหว่างแคโทดและอิเล็กโทรไลต์

### 2.4.3 อิเล็กโทรไลต์

อิเล็กโทรไลต์เป็นส่วนที่อยู่ระหว่างขั้วแอโนดและแคโทด ทำหน้าที่นำไอออนจากขั้วหนึ่งไปยังอีกขั้วหนึ่ง ขึ้นอยู่กับชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง ทั้งยังเป็นตัวกั้นแยกระหว่างแก๊สเชื้อเพลิงกับตัวออกซิเดนต์ในเซลล์เชื้อเพลิงอีกด้วย สารที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางเพื่อทำเป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง คือ yttria stabilized ZrO<sub>2</sub> (YSZ) แต่เนื่องจาก YSZ จะให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ดีเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 800°C จึงได้มีการศึกษาสารประกอบอื่น ๆ ที่จะใช้แทน YSZ สารที่นักวิจัยกำลังให้ความสนใจในปัจจุบันคือ CeO<sub>2</sub> LaGaO<sub>3</sub> LAMOX และ BaCeO<sub>3</sub> เป็นต้น โดยสารประกอบที่เหมาะสมกับการนำมาทำเป็น วัสดุอิเล็กโทรไลต์ต้องคำนึงถึงสมบัติดังต่อไปนี้

1. เป็นตัวนำไอออนแบบ ออกซิเจน (oxygen conductor) หรือ แบบโปรตอน (proton conductor) ที่ดีกล่าวคือ การนำไฟฟ้าของวัสดุเป็นการนำด้วยไอออน (ionic conductivity) และไม่ยอมให้อิเล็กตรอนวิ่งผ่านอิเล็กโทรไลต์ เพื่อให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุด
2. สามารถทนการเปลี่ยนแปลงทางด้านเคมี ขนาดและรูปร่างได้ทั้งในสภาวะรีดิวส์และออกซิไดส์
3. มีความหนาแน่นสูงเพื่อป้องกันแก๊สเชื้อเพลิงหรือตัวออกซิเดนต์แพร่ผ่านไปยังอิเล็กโทรดอีกด้านหนึ่งในขณะใช้งาน
4. มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวที่พอเหมาะกับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง ทั้งในช่วงการเผาหลังขึ้นรูปและระหว่างการใช้งาน

#### 2.4.4 ตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์

ตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์ มีหน้าที่หลักคือ เชื่อมระหว่างแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงหนึ่งกับแอโนดของอีกเซลล์เชื้อเพลิงถัดไป และเป็นตัวกั้นระหว่างแก๊สเชื้อเพลิงกับสารออกซิเดนต์ของแต่ละเซลล์โดยวัสดุที่มีการศึกษาเพื่อเป็นตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์มีทั้งวัสดุทางเซรามิกและโลหะผสม ดังนั้นสารที่เหมาะสมกับการนำมาทำเป็นตัวเชื่อมต่อต้องมีสมบัติดังนี้

1. มีการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอน เพื่อให้อิเล็กตรอนจากแอโนดวิ่งผ่านเข้าไปสู่แคโทดของอีกเซลล์หนึ่งได้
2. ทนได้ทั้งสภาวะรีดิวซ์และออกซิไดส์
3. มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางด้านเคมี รูปร่างและขนาดไม่เปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร ทั้งในขณะที่ทำการเผาหลังจากขึ้นรูปแล้วและในขณะใช้งานที่อุณหภูมิสูง
4. สัมประสิทธิ์การขยายตัวและหดตัวเมื่อได้รับความร้อนต้องเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง
5. มีความหนาแน่นสูงเพื่อป้องกันไม่ให้แก๊สวิ่งผ่านตัวเชื่อมต่อ
6. มีความแข็งแรงเชิงกลสูงในระหว่างที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูง

#### 2.4.5 วัสดุเชื่อมปิดรอยต่อ

วัสดุเชื่อมปิดรอยต่อ ทำหน้าที่ปิดรอยต่อระหว่างเซลล์ เพื่อป้องกันการรั่วซึมของแก๊สเชื้อเพลิงเข้าสู่เซลล์ หรือ ออกจากเซลล์ ซึ่งวัสดุเชื่อมปิดรอยต่อที่ใช้ในปัจจุบัน ได้แก่ แก้วที่สามารถทนต่ออุณหภูมิที่สูงขึ้น และกลาสเซรามิก (glass-ceramic) ดังนั้นสารที่เหมาะสมสำหรับทำเป็นวัสดุเชื่อมปิดรอยต่อควรมีสมบัติดังต่อไปนี้

1. ปราศจากรูพรุนเพื่อป้องกันการรั่วซึมเข้าหากันของแก๊สเชื้อเพลิงและอากาศ
2. เป็นฉนวนไฟฟ้าเพื่อป้องกันการลัดวงจร
3. มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ภายในเซลล์
4. มีความเสถียรทางเคมี นั่นคือไม่ทำปฏิกิริยากับส่วนประกอบอื่น ๆ ภายในเซลล์
5. มีความเสถียรทางขนาดและรูปทรงในอุณหภูมิและสภาวะการทำงาน
6. สามารถทนต่อสภาวะรีดิวซ์และออกซิไดส์ได้ดี
7. สามารถทนต่อการขึ้นลงของอุณหภูมิในระหว่างการทำงานได้หลายครั้ง

## 2.5 การพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

### 2.5.1 วัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด $ZrO_2$ -based

$ZrO_2$  ถือเป็นวัสดุทางเซรามิกชนิดหนึ่งที่มีความเหนียวในตัวเมื่อเทียบกับวัสดุทางเซรามิกประเภทอื่นที่มีความแข็งแต่เปราะ โดยความเหนียวของ  $ZrO_2$  มาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเมื่อได้รับความร้อน โดยเกิดการเปลี่ยนเฟสจากโมโนคลินิก (monoclinic) ไปเป็นเฟสแบบเตตระโกนอล (tetragonal) ที่อุณหภูมิ  $1170^\circ C$  จะมีการหดตัวของปริมาตรสูงประมาณ 3 - 5% และจะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นคิวบิกที่อุณหภูมิประมาณ  $2370^\circ C$  ซึ่งโครงสร้างที่เหมาะสมสำหรับการนำไฟฟ้าแบบออกไซด์ไอออนคือ โครงสร้างแบบคิวบิก ดังนั้นการที่จะทำให้โครงสร้างคิวบิกมีความเสถียรที่อุณหภูมิห้องนั้น จะสามารถทำได้โดยการแทนที่สารเจือบางส่วนใน Zr

สารเจือที่ใช้ในการแทนที่ลงใน Zr ได้แก่ ธาตุอัลคาไลน์เอิร์ท (alkaline earth element) เช่น ธาตุ Ca Mg และ Sr หรือธาตุแรร์เอิร์ท (rare-earth element) เช่น Sc และ Y เป็นต้น นอกจากนี้ การเติมสารเจือด้วยไอออนบวกที่มีประจุ +2 และ +3 แทนที่ในตำแหน่งของ  $Zr^{4+}$  จะช่วยทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) ซึ่งเป็น ผลทำให้ค่าการ นำไฟฟ้า ของสารประกอบสูงขึ้นด้วย

ดังนั้นสารที่นิยมใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในปัจจุบันคือ  $ZrO_2$  ที่โด๊ป  $Y_2O_3$  เรียกว่า YSZ และเมื่อทำการวัดสมบัติทางไฟฟ้าที่อุณหภูมิ  $1000^\circ C$  พบว่าวัสดุ YSZ มีค่าการนำ ไฟฟ้าสูงสุดเมื่อเติมสารเจือ  $Y_2O_3$  ในปริมาณ 8 โมลเปอร์เซ็นต์ และเมื่อเพิ่มปริมาณ การเติมสารเจือ มากขึ้น จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง ถึงแม้ว่าวัสดุ ScSZ (scandia stabilized zirconia) จะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า ส่วนผสม อื่น (Nomura, K., Mizutani, Y., Kawai, M., Nakamura, Y., and Yamamoto, O., 2000) แต่นักวิจัยพัฒนาส่วนใหญ่ยังไม่ให้ความสนใจกับ ScSZ มากนัก ซึ่งเป็นเพราะ สารเจือชนิด Sc มีราคาสูง หาได้ยากและเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานานจะเกิดการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างไปเป็นเตตระโกนอล ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าต่ำลงมากกว่า YSZ



### 2.5.2 วัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด CeO<sub>2</sub>-based

สาร CeO<sub>2</sub> เป็นวัสดุที่มีผู้ศึกษาวิจัยเพื่อใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิต่ำลงมา แต่เนื่องจาก pure CeO<sub>2</sub> จะมีการเปลี่ยนแปลงของ oxygen stoichiometry ที่ขึ้นกับอุณหภูมิและบรรยากาศของออกซิเจน จึงอาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง ประจุแคทไอออน นั่นคือ เกิดการเปลี่ยนแปลงจาก Ce<sup>4+</sup> ไปเป็น Ce<sup>3+</sup> ได้อย่างง่ายดาย ภายใต้บรรยากาศแบบรีดิวซ์ จึงทำให้วัสดุชนิดนี้แสดงค่าการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอน ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าแบบไอออนลดลง โดยทั่วไป จึงไม่นิยมนำสาร pure CeO<sub>2</sub> มาใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง เนื่องจากค่าการนำไฟฟ้าแบบไอออนของ pure CeO<sub>2</sub> จะมีค่าต่ำเช่นเดียวกับอิเล็กโทรไลต์ชนิด ZrO<sub>2</sub> ดังนั้นเพื่อปรับปรุงความเสถียรภาพและค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ CeO<sub>2</sub> ให้ดีขึ้น จึงต้อง ทำการแทนที่ ตำแหน่งแคทไอออนของ CeO<sub>2</sub> ด้วยประจุบวกของ ธาตุอัลคาไลน์เอิร์ท หรือธาตุแรร์เอิร์ท ซึ่งจะสามารถทำให้ โครงสร้างแบบ ฟลูออไรท์คิวบิกมีความ เสถียรที่อุณหภูมิห้อง และที่สำคัญการเติมสารเจือจะช่วยเพิ่มช่องว่างของออกซิเจน ส่งผลให้ค่าการ นำไฟฟ้าดีขึ้น

สำหรับสารประกอบออกไซด์ที่นิยมศึกษาเพื่อนำมาใช้เป็นสารเจือใน CeO<sub>2</sub> ได้แก่ สารประกอบออกไซด์จำพวก แลนทานัม (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) สมารียม (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ยิทเทรียม (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) และ กาดอลิเมียม (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ซึ่งสารเจือดังกล่าวจะมีประจุบวก 3 ส่วนสารประกอบออกไซด์ของ แคทไอออนที่มีประจุบวก 2 และนิยมศึกษานำมาเป็นสารเจือใน CeO<sub>2</sub> ได้แก่ แคลเซียม (CaO) และ สตรอนเทียม (SrO) เป็นต้น ทั้งนี้การเติมสารเจือลงไปใน CeO<sub>2</sub> จะช่วยปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าให้สูง กว่าวัสดุ ZrO<sub>2</sub>-based โดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำ แต่ปัญหาที่มักพบสำหรับการเลือกใช้ CeO<sub>2</sub> เป็น วัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งก็คือ เมื่อวัดค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุที่ อุณหภูมิสูงมากกว่า 600°C จะมีค่าการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอน ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของ เซลล์เชื้อเพลิงลดลงจากเดิม (Dalslet, B., et al., 2006) แต่การนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอนจะเกิดได้ น้อยมาก เมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600°C วัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้จึงเหมาะกับการใช้งาน สำหรับรถยนต์ เพราะจะทำให้ประสิทธิภาพการทำงานที่สูงกว่าการใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเชื้อ แลกเปลี่ยนโปรตอน

### 2.5.3 วัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด $\text{LaGaO}_3$ -based

สารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite,  $\text{ABO}_3$ ) ได้เริ่มมีการศึกษาเพื่อนำมาใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง เนื่องจากสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $850^\circ\text{C}$  โดยสารประกอบที่มีผู้ให้ความสนใจกันอย่างแพร่หลายตัวหนึ่งก็คือ แลนทานัม แกลเลท (lanthanum gallate,  $\text{LaGaO}_3$ )

สารประกอบ  $\text{LaGaO}_3$  จะแสดงโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $145^\circ\text{C}$  และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า  $145^\circ\text{C}$  จะมีโครงสร้างแบบบรอมโบอีทรอล และเพื่อปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ  $\text{LaGaO}_3$  ให้ดีขึ้น จึงได้มีการเติมสารเจือลงในตำแหน่ง A หรือ B ของโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์  $\text{ABO}_3$  ซึ่งประโยชน์ของการเติมสารเจือคือ จะช่วยทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนที่เพิ่มขึ้น (oxygen vacancy) ซึ่งจะส่งผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุเพิ่มขึ้นด้วย ทั้งนี้ต้องขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของแก๊สไอออนที่เป็นสารเจือด้วย

โดยตัวอย่างของสารเจือที่เติมลงในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์คือ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$  (LSMG) และเมื่อทำการเปรียบเทียบ ค่าการนำไฟฟ้าแบบออกไซด์ไอออนของสาร LSMG กับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดอื่น พบว่าวัสดุ LSMG จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าสารอิเล็กโทรไลต์ชนิดอื่น เมื่อวัดค่าการนำไฟฟ้าที่ ช่วงอุณหภูมิ  $650 - 1000^\circ\text{C}$  ถึงแม้ว่าสารประกอบ LSMG จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีก็ตาม แต่ก็มักพบข้อเสียคือ เมื่ออยู่ในสภาวะบรรยากาศแบบรีดิวส์ จะเกิดการรีดิวส์ของ Ga ซึ่งทำให้เกิดการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอน และเมื่อประกอบเข้าภายในยูนิตเซลล์ จะเกิดปฏิกิริยากับส่วนประกอบอื่นภายในเซลล์ จึงอาจทำให้เกิดความเสียหายของเซลล์และลดอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงให้ลดลง

## 2.6 วัสดุอิเล็กโทรไลต์แบเรียมซีเรียมออกไซด์ (barium cerium oxide, BaCeO<sub>3</sub>)

แบเรียมซีเรียมออกไซด์ (BaCeO<sub>3</sub>) เป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ และถูกนำมาใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง เนื่องจากมีการนำไฟฟ้าด้วยโปรตอน (proton conductor) ซึ่งแตกต่างจากวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดอื่นที่มีการนำไฟฟ้าด้วยไอออนของออกซิเจน (oxygen ion conductor) แต่เนื่องจาก BaCeO<sub>3</sub> จะต้องใช้อุณหภูมิในการเผาผลาญที่สูงและค่าการนำไฟฟ้าที่ไม่ค่อยดีนัก จึงได้มีงานวิจัยศึกษาเกี่ยวกับผลของการเติมสารเจือเข้าไป เพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้า และลดอุณหภูมิการเผาผลาญของวัสดุ ซึ่งจะทำให้สารมีสมบัติที่ติดเหมาะกับการนำไปใช้งานต่อไป

### 2.6.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ohzeki, T., Hasegawa, S., Shimizu, M., and Hashimoyo, T. (2009) ได้การศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารประกอบ BaCeO<sub>3</sub> ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ด้วยเทคนิค thermal analysis และ high temperature X-ray diffraction โดยการสังเคราะห์สารด้วยวิธี solid state reaction พร้อมกับขึ้นรูปชิ้นงานด้วย uni-axial pressing โดยใช้แรงดันเท่ากับ 30 MPa จากนั้นทำการเผาผลาญที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง และนำไปทำการศึกษาวงศาของสารด้วยเทคนิค X-ray diffraction (50 kV 250mA) พบว่าสารประกอบพื้นฐาน BaCeO<sub>3</sub> มีโครงสร้างแบบ orthorhombic ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งมี lattice parameter คือ a = 8.784 Å b = 6.220 Å c = 6.239 Å และเป็น primitive lattice ที่มี space group คือ Pmnb No.62 (เมื่อ m คือ mirror plane n คือ diagonal glide plane b คือ axial glide plane และ No.62 คือ space group หมายเลข 62 ของ crystal 3 มิติ) หลังจากนั้นทำการศึกษากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่อุณหภูมิต่าง ๆ ด้วยเทคนิค DSC dilatometer และ high temperature X-ray diffraction พบว่า BaCeO<sub>3</sub> มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่อุณหภูมิ 260 385 และ 895°C เป็น body centered (Imma) rhombohedral distorted (R3c) และ cubic (Pm3m) ตามลำดับ

Yan, R., Chen, G., Wang, F., Wang, Q., and Huang, W. (2009) ได้ทำการ ศึกษาเกี่ยวกับ สารประกอบ Ba<sub>0.95</sub>K<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.04</sub>O<sub>3</sub> และ BaCe<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.04</sub>O<sub>3</sub> โดยการสังเคราะห์สารด้วยวิธีเคมีแบบ pechini Method พร้อมกับนำผงตัวอย่างที่ผ่านการสังเคราะห์แล้วมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำผงตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์แล้วไปศึกษาวงศาและความเสถียรภาพทางเคมี ด้วยเทคนิค XRD และ TGA ตามลำดับ จากการศึกษาวงศา พบว่าผงตัวอย่างทั้งสองมี peak เกิดขึ้นที่ 2 theta และ intensity ที่เหมือนกัน และตรงตามโครงสร้างของสารประกอบพื้นฐาน BaCeO<sub>3</sub> ซึ่งมีโครงสร้างแบบคิวบิก นั้นแสดงว่าสารประกอบทั้งสองมีความเป็นวงศาเดี่ยว (single phase) หลังจากนั้นจึงนำผงตัวอย่างทั้งสองไปทดสอบ

เกี่ยวกับความเสถียรภาพทางเคมีที่อุณหภูมิห้องจนถึง  $800^{\circ}\text{C}$  ในบรรยากาศแบบคาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ พบว่าผงตัวอย่างทั้งสองมีความเสถียรภาพทางเคมีที่ดีที่อุณหภูมิที่เหมาะสมกับการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบอุณหภูมิปานกลาง (IT-SOFC) หลังจากตรวจสอบลักษณะเฉพาะของสารประกอบแล้วจึง นำผงตัวอย่างทั้งสองมาอัดขึ้นรูปโดยใช้แรงดัน 200 MPa พร้อมกับทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1400^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ก่อนนำไปทดสอบความหนาแน่นและค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ โดยค่าความหนาแน่นของวัสดุ  $\text{Ba}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Gd}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_3$  และ  $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Gd}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_3$  มีค่าความหนาแน่นเท่ากับ 98% และ 97.8% ตามลำดับ หลังจากนั้นนำไปทดสอบค่าการนำไฟฟ้าในบรรยากาศแบบไฮโดรเจนที่มีความชื้น (3%  $\text{H}_2\text{O}$ ) ที่อุณหภูมิ  $500 - 800^{\circ}\text{C}$  พบว่า  $\text{Ba}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Gd}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_3$  มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่า  $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Gd}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_3$  ถึงประมาณ 50% โดยที่อุณหภูมิ  $700^{\circ}\text{C}$  จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าที่สูงเท่ากับ 0.014 S/cm

Hung, I.M., Peng, H.W., Zheng, S.L., Lin, C.P., and Wu, J.S. (2009) ได้ทำการศึกษาความเสถียรภาพและค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  ด้วยการสังเคราะห์แบบวิธี solid state reaction หลังจากนั้นได้ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1300^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ และทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1600^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ เพื่อให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นมากกว่า 95% โดยการแบ่งการศึกษาออกเป็นสองส่วน สำหรับการศึกษารายแรกได้ทำการเติมสารเจือลงในสูตร  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  โดยที่  $x = 0 - 0.4$  เพื่อศึกษาวิฤภาค ความเสถียรภาพทางเคมี และวัดค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ พบว่า  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  มีวิฤภาคเดี่ยวตรงกับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก และจะมีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล เมื่อทำการเติมสารเจือ 20 mol% ขึ้นไป หลังจากนั้นได้ทำการวัดค่าการนำไฟฟ้า พบว่าสารประกอบ  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  มีค่าการนำไฟฟ้าที่มากที่สุด โดยค่าการนำไฟฟ้า ที่ได้ที่อุณหภูมิ  $750^{\circ}\text{C}$  มีค่าเท่ากับ 0.026 และ 0.025 S/cm ในบรรยากาศปกติและบรรยากาศแบบคาร์บอนไดออกไซด์ ตามลำดับ แต่  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ไม่เสถียรภาพทางเคมี ซึ่งในส่วนที่สองจึงได้ทำการเติมสารเจือชนิด Sr ลงไปใน  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  โดยที่  $y = 0 - 0.2$  เพื่อปรับปรุงสมบัติด้านความเสถียรภาพของสารประกอบในบรรยากาศการใช้งานจริง จากการทดลองพบว่า  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  มีความเสถียรภาพทางเคมีดีกว่า  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  แต่ค่าการนำไฟฟ้า ที่ได้จะลดลงเหลือ 0.023 S/cm ที่อุณหภูมิ  $750^{\circ}\text{C}$  ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าลดลงประมาณ 11% เมื่อเปรียบเทียบกับสารประกอบสูตร  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

Xie, K., et al. (2009) ได้ศึกษาความเสถียรภาพของสาร  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3$  ที่ใช้ทำเป็นอิเล็กโทรไลต์ สำหรับ เซลล์เชื้อเพลิง ออกไซด์ของแข็ง โดยที่ ( $x = 0, 0.05, 0.1$ ) และสังเคราะห์ ด้วยวิธีดั้งเดิมแบบ solid state reaction และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1300^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24

ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ จากนั้นทำการ ศึกษาวิเคราะห์ ของสารประกอบด้วยเทคนิค XRD ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าผงตัวอย่างทั้งสามมี peak เกิดขึ้นที่ 2 theta และ intensity ที่เหมือนกัน ซึ่งตรงตามสารประกอบพื้นฐาน BaCeO<sub>3</sub> ดังนั้นผงตัวอย่างทั้งสามจึง แสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยว หลังจาก นั้นนำไปทดสอบเกี่ยวกับความเสถียรภาพโดยใช้ XRD DTA ในการวิเคราะห์ พบว่าผงตัวอย่างที่มีการเติม Nb (x = 0.1) จะมีความเสถียรภาพ ในบรรยากาศ CO<sub>2</sub> และน้ำได้ดีกว่าผงตัวอย่างตัวอื่น ๆ เพราะเมื่อนำผงตัวอย่างที่ผ่านการทดลอง ความเสถียรภาพ มาวิเคราะห์ ด้วย XRD ยังคงพบ วัฏภาคแบบ single phase หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ โดยทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 500 - 800°C ในบรรยากาศที่อิ่มตัวด้วยไฮโดรเจน พบว่าชิ้นงาน BaCe<sub>0.7</sub>Nb<sub>0.1</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าที่สูงประมาณ  $2.6 \times 10^{-3}$  S/cm ที่อุณหภูมิ 700°C จึงอาจสรุปได้ว่าชิ้นงาน BaCe<sub>0.7</sub>Nb<sub>0.1</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> ไม่เพียงแต่มีความเสถียรที่ดีแล้ว ค่าการนำไฟฟ้าก็ดีขึ้นเช่นกัน

Zhang, J., et al. (2009) พบว่าการเตรียม Sr(Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>)<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> และเผาที่อุณหภูมิ 1350°C จะให้ค่าความหนาแน่นที่สูงถึง 97% หลังจากนั้นนำไปทดสอบค่า conductivity พบว่าที่อุณหภูมิ 900°C ในบรรยากาศอิ่มตัวด้วย 5% H<sub>2</sub>/Ar จะมีค่า conductivity ซึ่งมีค่าประมาณ  $5.37 \times 10^{-3}$  S/cm

Liou, Y.C., and Yang, S.L. (2008) ได้ทำการศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติทางด้านความหนาแน่น และค่า การนำไฟฟ้าของสารประกอบ Sr<sub>0.995</sub>Ce<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> และ BaCe<sub>0.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction เพื่อใช้เป็น วัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ออกไซด์ของแข็ง พบว่าสารประกอบ Sr<sub>0.995</sub>Ce<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะให้ค่าความหนาแน่นที่สูงถึง 98.4% และนอกจาก นี้เมื่อทำการเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และนำมาวัดค่า การนำไฟฟ้าพบว่ามีค่าประมาณ  $1.42 \times 10^{-3}$  S/cm ที่อุณหภูมิ 900°C ส่วนสารประกอบ BaCe<sub>0.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เมื่อทำวัดค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 900°C จะให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงประมาณ  $11.54 \times 10^{-3}$  S/cm แต่ความหนาแน่นของชิ้นงานมีค่าต่ำมากเมื่อเทียบกับชิ้นงาน Sr<sub>0.995</sub>Ce<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> และเพื่อปรับปรุงสมบัติด้านความหนาแน่นของชิ้นงาน BaCe<sub>0.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> จะต้องใช้อุณหภูมิในการเผาที่ชิ้นงานที่สูงถึง 1500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จึงช่วยเพิ่มความหนาแน่นให้มีค่าสูงเท่ากับ 91.7%

Chiodelli, G., et al. (2009) ศึกษาการเตรียม BaCe<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3</sub> โดยที่ x = 0.0 0.1 0.15 0.2 และทำการสังเคราะห์แบบ solid state reaction พบว่าเมื่อมีการเติมสารตัวเติม x = 0.15 จะทำให้ สารมีความเสถียรภาพในบรรยากาศที่นำไปใช้งาน และพบว่า ให้ค่า conductivity สูง ที่อุณหภูมิ ประมาณ 500°C และยังไม่มีการปล่อยมลพิษออกมาจากกระบวนการ

Azad, A.K., and John, T.S. (2008) ศึกษาและเตรียมสาร BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.35</sub>Sc<sub>0.1</sub>Zn<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> ที่ทำเป็นอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ออกไซด์ของแข็ง พบว่าถ้าทำการเผาสารตัวอย่างโดย

ใช้อุณหภูมิประมาณ  $1350^{\circ}\text{C}$  จะให้ค่าความหนาแน่นประมาณ 96% นำไปศึกษาวัฏภาคโดย XRD ไม่พบ peak ของสิ่งปลอมปน ดังนั้นผงตัวอย่างที่เตรียมได้เป็น single phase หลังจากนั้นนำไปทดสอบค่า conductivity พบว่าที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}\text{C}$  และ  $900^{\circ}\text{C}$  ในบรรยากาศอิมัวด้วย 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  จะมีค่า conductivity ประมาณ  $1.12 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  และ  $3.46 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  ตามลำดับ

Zunic, M., et al. (2008) ศึกษาการเตรียม  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$  (BCY10) พบว่า มีความเสถียรภาพในบรรยากาศที่นำไปใช้งาน และไม่มีสารพิษออกมาจากกระบวนการ หลังจากนั้นนำไปทดสอบค่า power density พบว่ามีค่า power density ที่สูงประมาณ  $174 \text{ mW cm}^{-2}$  ที่อุณหภูมิประมาณ  $650^{\circ}\text{C}$

Zhong, Z., et al. (2007) ได้ศึกษาและเตรียม  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  เพื่อทดสอบความเสถียรภาพ และค่า conductivity พบว่า  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  มีค่า proton conductivity ที่ดี แต่ส่งผลให้ค่า ความเสถียรภาพ ต่ำลง แต่เมื่อแทนที่ด้วย Zr ลงไปในตำแหน่ง B-site จะได้  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  โดยที่  $0.0 \leq x \leq 0.9$  พบว่าการเติม Zr ลงไปในตำแหน่ง B-site โดยที่  $x = 0.4$  และ  $0.6$  จะมีความเสถียรภาพในบรรยากาศ  $\text{CO}_2$  และ น้ำได้ดีกว่าผงตัวอย่างตัวอื่น ๆ และเมื่อนำผงตัวอย่างที่ผ่านการทดสอบมาวิเคราะห์เพื่อยืนยันโดย XRD พบว่ายังคงมี phase แบบ single phase แต่การเติม Zr ลงไปในตำแหน่ง B-site ในปริมาณที่มากขึ้นจะทำให้ค่า conductivity ลดลง

Katahira, K., et al. (2009) พบว่าการเติม Zr ลงไปในตำแหน่ง B-site ในปริมาณที่มากขึ้นจะทำให้ค่า conductivity ลดลง แต่เมื่อทดสอบ ความเสถียรภาพ พบว่าการเติม Zr ลงไปในตำแหน่ง B-site โดยที่  $x = 0.4$  และ  $0.6$  จะมีความเสถียรภาพ ในบรรยากาศ  $\text{CO}_2$  และน้ำได้ดีกว่าผงตัวอย่างที่ไม่ได้เติม Zr

Peczki, P.S., et al. (2009) ได้ศึกษาสารประกอบ  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  และสารประกอบ  $\text{Ba}_{1-y}\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$  ที่มีโครงสร้าง Perovskite โดยใช้เทคนิค EXAFS ในการวิเคราะห์โครงสร้างรอบ ๆ Ce ion ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าโครงสร้างของสาร มีการบิดเบี้ยวขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่เกิด charge ordering โดยที่ Ti จะเข้าไปอยู่ในช่องว่าง octahedral B-site ของโครงสร้างแบบ perovskite

Su, X.T., Yan, Q.Z., Ma, X.H., Zhang, W.F., and Ge, C.C. (2006) ได้ทำการศึกษาสมบัติของสารประกอบ  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Nd}_{0.2-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  โดยที่  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$  และ  $0.2$  โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีแบบ pechini method และเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1400^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 10 ชั่วโมง เมื่อตรวจสอบโครงสร้างจุลทรรศน์ของสารประกอบ พบว่ามีค่าเฉลี่ยของขนาดของเกรน ประมาณ 1 - 2 ไมโครเมตร จากนั้นทำการ ศึกษาวัฏภาค พบว่า ผงตัวอย่างทั้งหมดมี peak เกิดขึ้นที่ 2 theta และ intensity ที่เหมือนกัน และตรงตามโครงสร้างของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  (PDF no.70-1429) นั่นแสดงว่าสารประกอบ ทุกตัวอย่าง มีความเป็นวัฏภาคเดียว (single phase) และยังใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกที่ต่ำกว่า การสังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction จากนั้นทำการศึกษา

สมบัติทางไฟฟ้าของสารประกอบพร้อมๆกับเปรียบเทียบกับวิธี solid state reaction ซึ่งต้องเผาที่อุณหภูมิ 1600°C พบว่าสารประกอบ  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_{3.5}$  จะมีค่าการนำไฟฟ้าประมาณ  $7.9 \times 10^{-2}$  S/cm ที่อุณหภูมิประมาณ 1073 K ซึ่งมากกว่าค่าการนำไฟฟ้าของ  $\text{BaCe}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{3.5}$  ซึ่งมีค่าประมาณ  $2.9 \times 10^{-2}$  S/cm

Lee, D.W., Won, J.H., and Shim, K.B. (2003) ได้ศึกษาหาวิธีการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{BaCeO}_3$  พบว่าผงตัวอย่างที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีแบบ pechini method จะมีขนาดเล็กระดับนาโนเมตร อีกทั้งยังมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าการสังเคราะห์สารด้วยวิธี solid state reaction โดยสารประกอบที่ได้จากการสังเคราะห์ในครั้งนี้ ใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพียง 900°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะทำให้สารประกอบมีวัฏภาคเดียว

Bi, L., et al. (2009) ได้ทำการศึกษาโดยเติมสารเจือชนิด In ลงไปใน  $\text{BaCeO}_3$  ทั้งนี้เพื่อปรับปรุงสมบัติด้านความเสถียรทางเคมีและสามารถลดอุณหภูมิในการเผาผนึก พบว่า  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{O}_{3.5}$  ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธี pechini method จะให้ค่าความหนาแน่นที่สูงและใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกที่ต่ำลงเมื่อเปรียบเทียบกับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  นั่นคือสามารถใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกเพียง 1100°C อีกทั้งยังพบว่า  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{O}_{3.5}$  ยังมีความเสถียรภาพมากขึ้น ทำให้อายุการใช้งานของเซลล์สูงขึ้นอีกด้วย

Fabrizi, E., Epifanio, A.D., Bartolomeo, E.D., Licoccia, S., and Traversa, E. (2008) ได้ทำการศึกษาความเสถียรภาพทางเคมี วัฏภาค โครงสร้างจุลภาค และค่าการนำไฟฟ้าของ  $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x)\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$  ในช่วง  $0 < x < 0.8$  โดยสารประกอบทั้งหมดได้ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธีการทางเคมีที่เรียกว่า sol gel เพื่อนำมาใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบอุณหภูมิปานกลาง และจากการทดลองพบว่าสารประกอบในแต่ละสูตรจะต้องใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ต่างกันดังนี้คือ  $x = 0$  จะต้องเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C ส่วน  $x = 0.3$  และ  $0.5$  จะใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 1200°C และในส่วนของ  $x = 0.8$  จะใช้ต้องอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 1100°C โดยสารประกอบทุกสูตรจะต้องเผาแซ่ที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าผงตัวอย่างทั้งหมดที่ผ่านการเผาแคลไซน์มาแล้วนั้น จะแสดงความเป็นวัฏภาคเดียวเหมือนกับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  หลังจากนั้นจึงนำผงตัวอย่างไปทดสอบความเสถียรภาพทางเคมีเมื่ออยู่ในสภาวะที่มี  $\text{CO}_2$  โดย flow แก๊ส  $\text{CO}_2$  ที่มีความบริสุทธิ์สูงลงไป พร้อมกับให้ความร้อนไปที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นเมื่อชิ้นงานเย็นตัวลงจึงได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของสารประกอบอีกครั้งด้วยเทคนิค XRD พบว่าการเติมสารเจือ Zr ในปริมาณ  $x > 0.5$  จะช่วยให้สารประกอบมีความเสถียรทางเคมีที่สูงขึ้น นอกจากนี้ การเผาผนึกโดยสารประกอบในแต่ละสูตรจะต้องใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกที่ต่างกันดังนี้คือ  $x = 0$  จะต้องเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C ส่วน  $x = 0.3$  และ  $0.5$  จะใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกที่ 1550°C และในส่วน

ของ  $x = 0.8$  จะต้องใช้อุณหภูมิในการเผาที่  $1600^{\circ}\text{C}$  โดยสารประกอบทุกสูตรจะต้องเผาแค่ที่ อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 8 ชั่วโมง ทั้งนี้เพื่อเป็นการเพิ่มความหนาแน่นของชิ้นงาน เมื่อผ่านการเผา ผนึกแล้ว นำชิ้นงานมาวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และค่าการนำไฟฟ้าตามลำดับ พบว่าการเติม สารเจือลงในปริมาณที่มากขึ้นจะทำให้ชิ้นงานนั้น ๆ มีขนาดของ grain ที่เล็กลงจากเดิม โดยการเติม สารเจือที่  $x = 0.8$  จะให้ค่า grain size ที่เล็กที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานทั้งหมด แต่ปัญหาที่พบก็คือ ค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำลงของสารประกอบเมื่อมีการเติมสารเจือในปริมาณที่มากขึ้น โดย ยกตัวอย่างค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ  $700^{\circ}\text{C}$  พบว่าค่าการนำไฟฟ้าของ  $x = 0$  0.3 0.5 และ 0.8 จะมี ค่าเท่ากับ  $1.47 \times 10^{-2}$   $1.14 \times 10^{-2}$   $7.10 \times 10^{-3}$  และ  $5.68 \times 10^{-3}$  S/cm ตามลำดับ

Wang, W.B., et al. (2010) ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_3$  โดยที่  $x = 0.05$  0.10 0.15 และ 0.20 ด้วยวิธี micro emulsion method จากนั้นเผาเคลือบที่อุณหภูมิ  $1200^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 10 ชั่วโมง แล้วทำการขึ้นรูปด้วยแรงดัน 250 MPa และทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1580^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะทำให้อุณหภูมิในการเคลือบและเผา ผนึกลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมด้วยวิธี solid state reaction ซึ่งต้องเผาที่ อุณหภูมิ  $1650^{\circ}\text{C}$  ผลจากการศึกษาวัฏภาคของสารด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารประกอบ  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_3$  แสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยว ซึ่งมีโครงสร้างแบบ orthorhombic เมื่อศึกษาการนำไฟฟ้าของวัสดุที่ อุณหภูมิช่วง  $300 - 600^{\circ}\text{C}$  โดยที่  $x = 0.15$  จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด ซึ่งเท่ากับ  $9.3 \times 10^{-3}$  S/cm ที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}\text{C}$  ในบรรยากาศที่มี hydrogen



## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินการวิจัย

#### 3.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงข้อมูลของเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการทดลอง

อุปกรณ์	ผู้ผลิต	แบบ/รุ่น
Hydraulic Press	Carver	2702
Cold Isostatic Press (CIP)	Convum Corp	CIP-50x2000
Differential Thermal Analyzer (DTA)	Perkin Elmer	DTA7
X-Ray Diffractometer (XRD)	Bruker	D5005
Scanning Electron Microscope (SEM)	JEOL	JSM-6400
Ion sputtering	JEOL	JFC-1100E
Impedance Analyzer	Solartron	SI 1260
Multimeter	Hewlett Packard	937A
Dilatometer	Netzsch	402
Vernier caliper แบบดิจิตอล	Mizutoyo	CD-20CPX
เครื่องชั่ง	Denver Instrument	TC-254
pH Meter	Sartorius	Docu-pH Meter
Vacuum pump	GAST	DAA-V515A-ED
Hot plate และ Magnetic stirrer	PMC	-

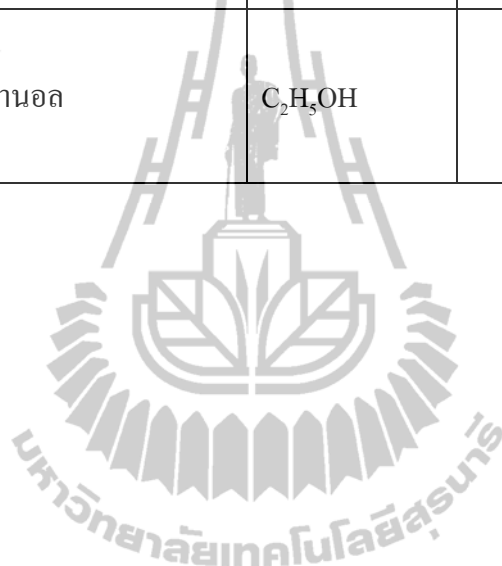
สำหรับงานวิจัยนี้ ทำการศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าโดยการเติมสาร ลงในตำแหน่ง A-site ของ  $\text{BaCeO}_3$  ที่ใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง โดยการสังเคราะห์สารด้วยวิธี citrate gel และวิธี solid state reaction โดยสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง แสดงดังตารางที่ 3.2 และ 3.3 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.2 แสดงข้อมูลของสารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สารด้วยวิธี citrate gel

ประเภทของสาร	ชื่อสารเคมี	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
สารตั้งต้น	Barium Nitrate	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	99.5%	Ajax Finechem
	Cerium (III) Nitrate Hexahydrate	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.0%	Aldrich
	Lithium Hydroxide Monohydrate	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	99.5%	Kanto Chemical
	Sodium Nitrate	$\text{NaNO}_3$	99.0%	Kanto Chemical
	Calcium Nitrate Tetrahydrate	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99.0%	Sigma-Aldrich
	Nickel (II) Nitrate Hexahydrate	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.0%	Carlo Erba
	Manganese (II) Nitrate Tetrahydrate	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	97%	PRS Panreac
	Strontium Nitrate	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99.5%	Kanto Chemical
	Yttrium(III) Nitrate Hexahydrate	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.9%	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	$\text{H}_2\text{O}$		

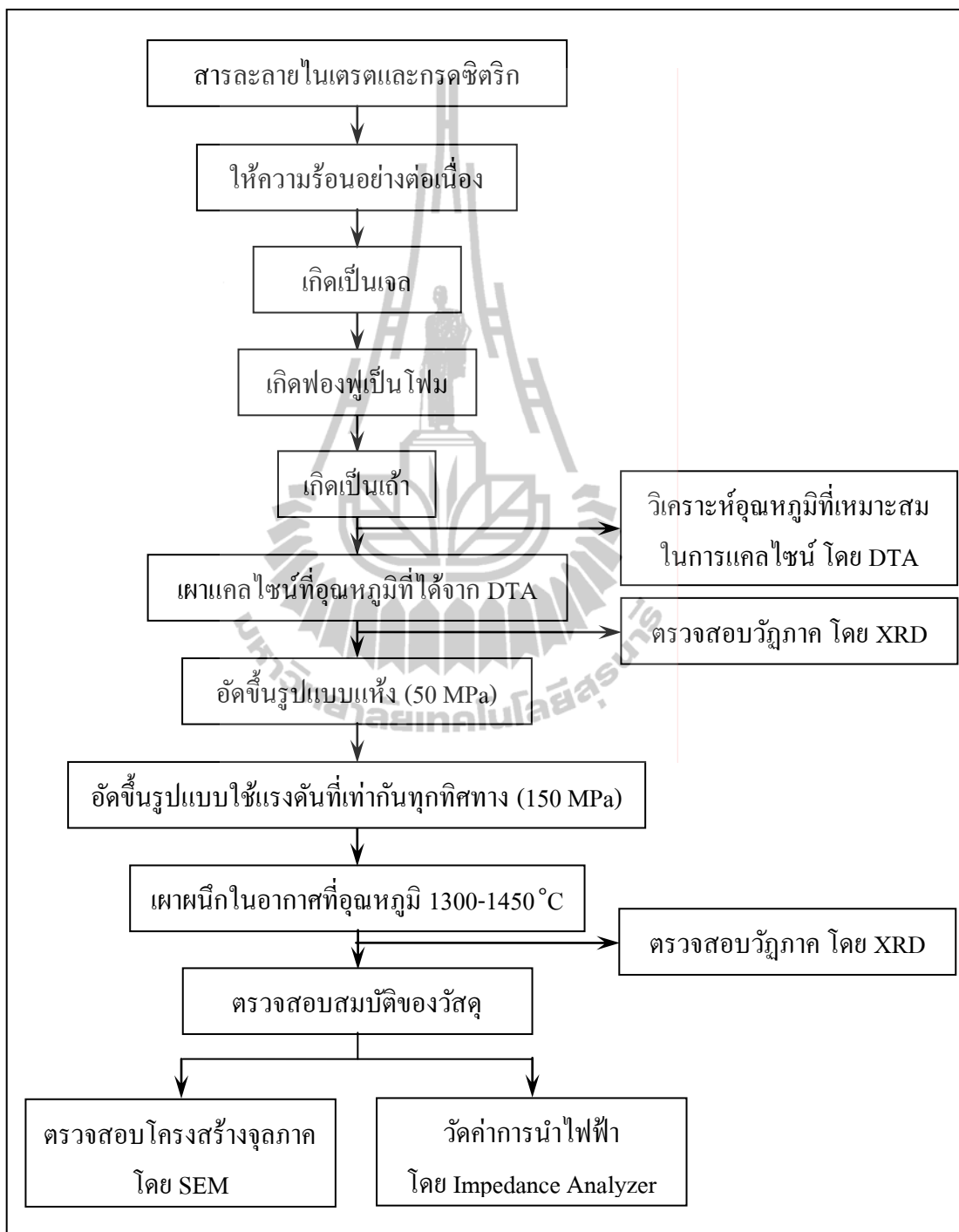
ตารางที่ 3.3 แสดงข้อมูลของสารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สารด้วยวิธี solid state reaction

ประเภทของสาร	ชื่อสารเคมี	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
สารตั้งต้น	Barium Carbonate	BaCO <sub>3</sub>	99.0%	Ajax Finechem
	Cerium (IV) Oxide	CeO <sub>2</sub>	99.9%	Alfa Aesar
	Lithium Carbonate	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99.0%	Acros
	Potassium Carbonate	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99.0%	Carlo Erba
	Strontium Carbonate	SrCO <sub>3</sub>	98.0%	Fluka Chemika
ตัวกลาง	เอทานอล	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	99.8%	Liquor Distillery Organization

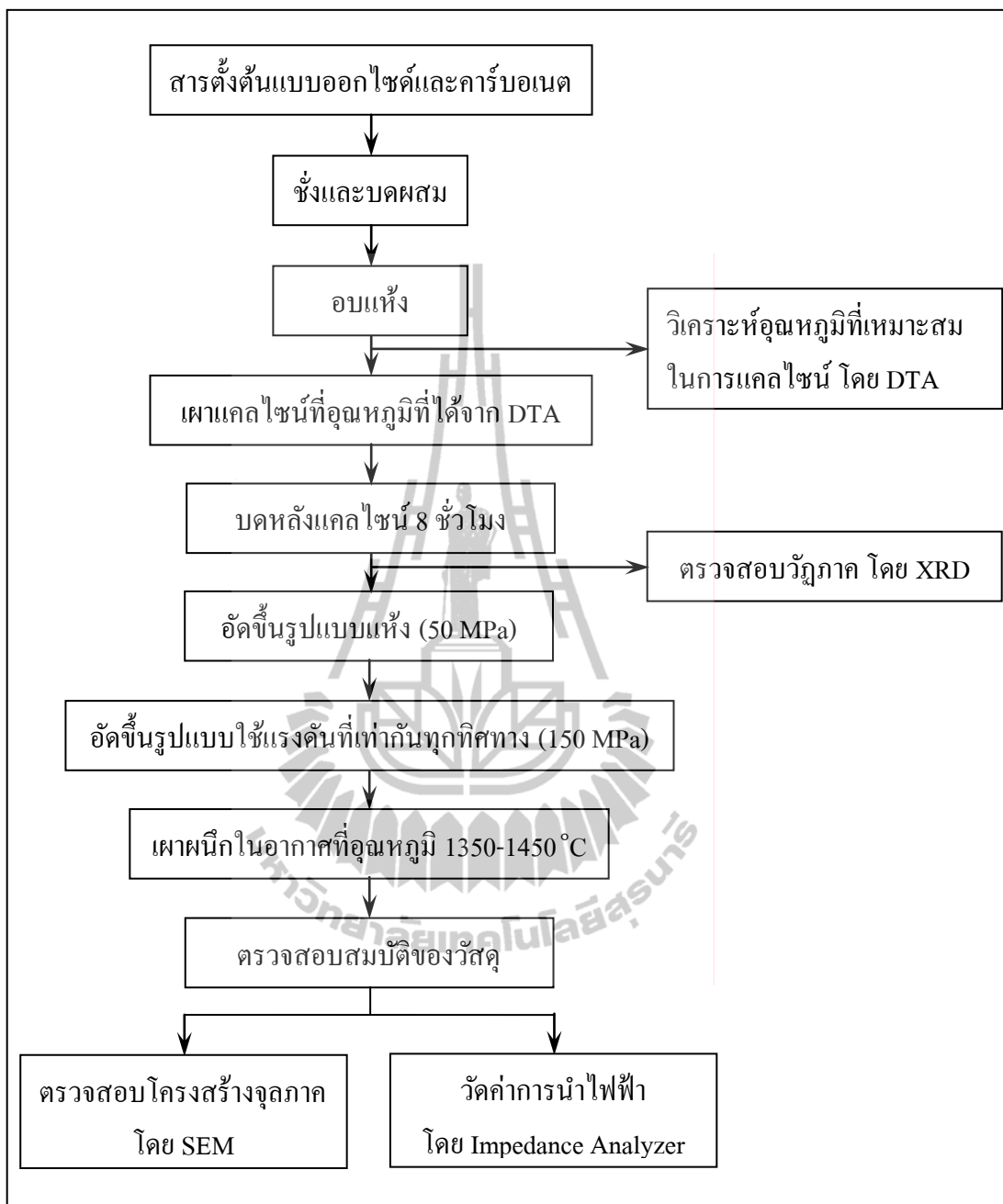


### 3.2 วิธีการทดลอง

ขั้นตอนและวิธีการทดลอง แสดงดังรูปที่ 3.1 และ 3.2



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนและวิธีการทดลองด้วยการสังเคราะห์แบบ citrate gel



รูปที่ 3.2 แผนภาพแสดงขั้นตอนและวิธีการทดลองด้วยการสังเคราะห์แบบ solid state reaction

### 3.2.1 การเตรียมผงตัวอย่าง

จากรูปที่ 3.1 และ 3.2 แสดงแผนภาพขั้นตอนและวิธีการทดลอง โดยการเตรียมสารประกอบของ  $BaCeO_3$  ด้วยวิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน 2 วิธี คือ citrate gel และ solid state reaction ซึ่งได้อธิบายรายละเอียดขั้นตอนการสังเคราะห์สารตัวอย่างดังต่อไปนี้

#### 3.2.1.1 การสังเคราะห์สารด้วยวิธี citrate gel

การสังเคราะห์สารด้วยวิธี citrate gel ถือเป็น การสังเคราะห์สาร ตัวอย่างทางเซรามิกโดยอาศัยวิธีทางเคมี การสังเคราะห์สารด้วยวิธีนี้ สารประกอบที่ได้จะ มีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง และได้อนุภาคขนาดระดับนาโนเมตร โดย จะใช้สารตั้งต้นในรูปของสารประกอบไนเตรต และงานวิจัยนี้ได้ทำการ เตรียมผงอนุภาคของสาร ตามสูตร  $Ba_{1-x}A_xCeO_{3-\delta}$  ( $A = Li Na Ca Ni Mn$  และ  $Sr$ ) โดยที่  $x = 0 0.1$  และ  $0.2$  สำหรับสารตัวเติม  $Li Na Ca$  และ  $Mn$  ส่วนสารตัวเติม  $Sr$  จะใช้  $x = 0 0.1 0.2 0.3 0.4$  และ  $0.5$  โดยชั่งสารตามสัดส่วน ต่าง 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) จนกลายเป็นเถ้าสีเทา (gray ash) จึงนำไปวิเคราะห์เชิงความร้อนเพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ต่อไป

#### 3.2.1.2 การสังเคราะห์สารด้วยวิธี solid state reaction

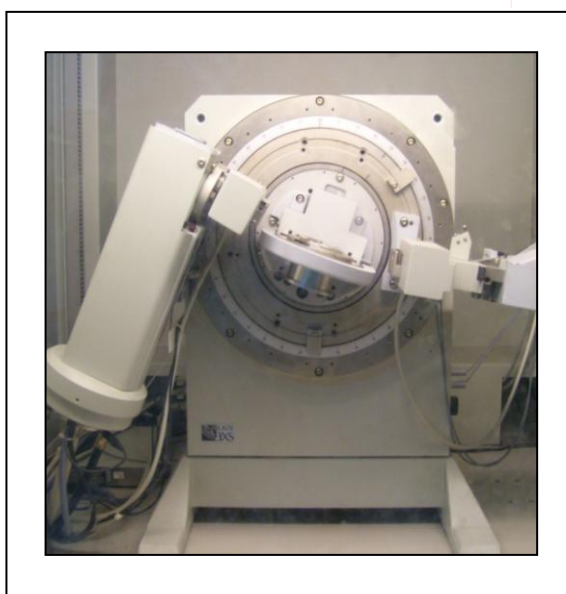
การสังเคราะห์สารประกอบด้วยวิธี solid state reaction ถือเป็น วิธีดั้งเดิมที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการสังเคราะห์สารประกอบทางเซรามิก การเตรียมสารด้วยวิธีนี้ไม่ซับซ้อนเหมือนวิธี citrate gel โดยจะใช้สารตั้งต้นในรูปของสารประกอบออกไซด์ หรือคาร์บอเนต สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการ เตรียมผงอนุภาคของสาร ตามสูตร  $Ba_{1-x}A_xCeO_{3-\delta}$  ( $A = Li K$  และ  $Sr$ ) โดยที่  $x = 0 0.1$  และ  $0.2$  สำหรับสารตัวเติม  $Li$  และ  $K$  ส่วนสารตัวเติม  $Sr$  จะใช้  $x = 0 0.1 0.2$  และ  $0.3$  โดยการชั่งผสมสารตามสัดส่วน ต่าง ๆ พร้อมทั้งทำการ บดผสมกับเอทานอลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในขวดพลาสติก (high density polyethylene) ที่มีลูกบดเซอร์โคเนีย บรรจุอยู่ เพื่อให้ สารมีความเป็นเนื้อเดียวกัน ภายหลังจากบดผสมนำ สารที่ได้ มาอบแห้งที่อุณหภูมิ  $120^\circ C$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำผงตัวอย่างไปวิเคราะห์เชิงความร้อนเพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ตามขั้นตอนต่อไป

### 3.2.2 การตรวจสอบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ผงตัวอย่าง

หลังจากอบแห้งผงตัวอย่างที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธีต่าง ๆ แล้วนำไปวิเคราะห์เชิงความร้อนเพื่อหา อุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ด้วยเครื่อง DTA (differential thermal analyzer) ก่อนนำผงตัวอย่างเข้าเครื่องวิเคราะห์ ต้องใส่ผงตัวอย่างลงในถ้วยที่ทำจากอะลูมินา (alumina crucible) พร้อมกับใส่สารมาตรฐานคือผงอะลูมินาลงในถ้วยใส่ผงตัวอย่างอีกถ้วยหนึ่ง จากนั้นจึงนำถ้วยทั้งสองเข้าไปวางบนแท่นวาง ที่อยู่ภายในเครื่องวิเคราะห์ โดยทำการ ทดสอบ ในช่วงอุณหภูมิ 50 - 1200°C โดยใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10°C ต่อนาทีภายใต้บรรยากาศปกติ และใช้อัตราการไหลของอากาศ 100 มิลลิเมตรต่อนาที

### 3.2.3 การตรวจสอบวัฏภาคของผงตัวอย่างหลังผ่านการแคลไซน์

ทำการบดผงตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์แล้ว ไปตรวจสอบวัฏภาค โดยใช้เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) แสดงได้ดังรูปที่ 3.3 เพื่อทดสอบ ความเป็นวัฏภาคเดี่ยว ก่อนนำไปทดสอบตาม ขั้นตอนต่อไป สำหรับขั้นตอน การวิเคราะห์ วัฏภาค จะต้องนำผงตัวอย่างใส่ลงไปในกรอบใส่ผงตัวอย่าง (sample holder) โดยใช้กระจก กดผงตัวอย่างให้เรียบ และแน่นเสมอกับกรอบใส่ผงตัวอย่าง หลังจากนั้นนำเข้าเครื่องวิเคราะห์ พร้อมกับทำการวิเคราะห์ ที่อุณหภูมิห้องโดยใช้รังสี  $\text{Cu K}\alpha$  และทดสอบในช่วง  $2\theta$  ที่  $20^\circ - 90^\circ$  ด้วยอัตราการเพิ่ม  $0.02^\circ$  ต่อ 0.5 วินาที โดย จะ ใช้แรงดันไฟฟ้าเท่ากับ 40 kV และค่ากระแส 40 mA ในขณะที่ทำการวิเคราะห์ ผง ตัวอย่าง



รูปที่ 3.3 เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D5005

### 3.2.4 การขึ้นรูป

#### 3.2.4.1 การขึ้นรูปด้วยการอัดแห้ง

ซึ่งน้ำหนักผงตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ และได้วัฏภาคเดียว จากนั้นบรรจุผงตัวอย่างลงในแม่แบบสำหรับอัดชิ้นงานเป็นเม็ดกลมแบน (pellet) โดยอัดขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่อง อัดไฮดรอลิก (hydraulic press) แสดงดังรูปที่ 3.4 พร้อมกับใช้ แรงดัน 50 MPa เป็นเวลา 20 วินาที



รูปที่ 3.4 เครื่องอัดไฮดรอลิก สำหรับอัดขึ้นรูปชิ้นงาน

#### 3.2.4.2 การขึ้นรูปแบบให้ความดันที่เท่ากันทุกทิศทาง

นำชิ้นงานที่ผ่าน การอัดขึ้นรูป แบบแห้งใน ข้อ 3.2.4.1 มาอัดขึ้นรูป ด้วยเครื่อง CIP อีกครั้ง โดยอาศัยหลักการให้ ความดัน ที่เท่ากันทุกทิศทาง (cold isostatic press, CIP) ทั้งนี้เพื่อเพิ่มความหนาแน่นและความแข็งแรงให้กับชิ้นงาน โดยก่อนนำ ชิ้นงาน เข้าเครื่อง CIP จะต้องนำชิ้นงานมาห่อหุ้มด้วยถุงยางอนามัยและใช้ปั๊มดูดอากาศออกจากถุงยางอนามัยก่อนรัดปิดให้สนิท เพื่อป้องกันไม่ให้ชิ้นงานถูกปนเปื้อนจากของเหลวที่อยู่ภายในเครื่อง CIP หลังจากนั้นจึงนำเข้าเครื่อง โดยใช้แรงดัน 150 MPa เป็นเวลา 5 นาที



### 3.2.5 การเผาผลาญ

#### 3.2.5.1 การเผาผลาญชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel

นำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป แบบใช้แรงดันที่เท่ากันทุกทิศทางใน ข้อ 3.2.4.2 ไปทำการเผาผลาญด้วยเตาเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1300 1350 และ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 4°C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศปกติ ก่อนนำ ชิ้นงาน ไปตรวจสอบ โครงสร้างจุลภาคและวัดค่าการนำไฟฟ้าตามลำดับ

#### 3.2.5.2 การเผาผลาญชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction

นำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป แบบใช้แรงดันที่เท่ากันทุกทิศทางใน ข้อ 3.2.4.2 ไปทำการเผาผลาญด้วยเตาเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1350 1400 และ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 4°C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศปกติ ก่อนนำ ชิ้นงาน ไปตรวจสอบ โครงสร้างจุลภาคและวัดค่าการนำไฟฟ้าตามลำดับ

### 3.2.6 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน

นำชิ้นงานที่ผ่านการเผาผลาญแล้วมาตรวจสอบลักษณะ โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope : SEM) แสดงดังรูปที่ 3.5 ก่อนนำชิ้นงานไปตรวจสอบ โครงสร้างจุลภาค ควร นำชิ้นงาน ที่ผ่านการเผาผลาญไปขัดผิวหน้าด้วยกระดาษทรายจากเบอร์หยาบไปจนถึงเบอร์ละเอียด ได้แก่ 100 180 360 400 800 1000 และ 1200 ตามลำดับ จากนั้น ทำการขัดผิวหน้าชิ้นงานแบบละเอียดด้วยผงขัดเพชรขนาด 6 3 และ 1  $\mu\text{m}$  โดย จะต้องทำความสะอาดชิ้นงานทุกครั้งที่เปลี่ยนเบอร์กระดาษทรายและผงเพชร ด้วยเครื่อง สั่นสะเทือนคลื่นความถี่สูง (ultrasonic) เพื่อขจัดอนุภาคที่เกาะ ติดอยู่บนผิวหน้า ของชิ้นงาน หลังจาก ขัดผิวชิ้นงานเรียบร้อยแล้วจึงนำชิ้นงานไปทำการกัดผิวหน้าโดยใช้ความร้อน (thermal etching) โดยใช้อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิในการเผาผลาญ 100°C และเผาแช่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 4°C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศปกติ หลังจากนั้นจึงนำชิ้นงานมาเคลือบทอง ด้วยเครื่อง ion sputtering แสดงดังรูปที่ 3.6 ก่อนนำชิ้นงานเข้าเครื่องวิเคราะห์ สำหรับการทดสอบนี้ จะใช้แรงดันไฟฟ้าที่ 20 kV ภายใต้สุญญากาศ และทำการตรวจสอบ โครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 2500 เท่า



รูปที่ 3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ JEOL



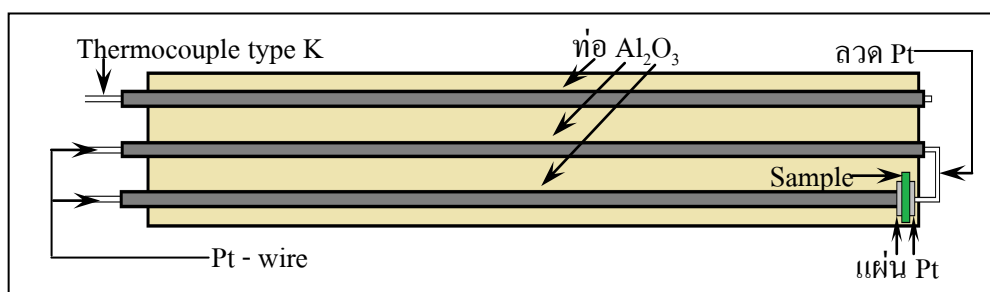
รูปที่ 3.6 เครื่อง ion sputtering สำหรับใช้เคลือบผิวชิ้นงานด้วยทอง

### 3.2.7 การตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน

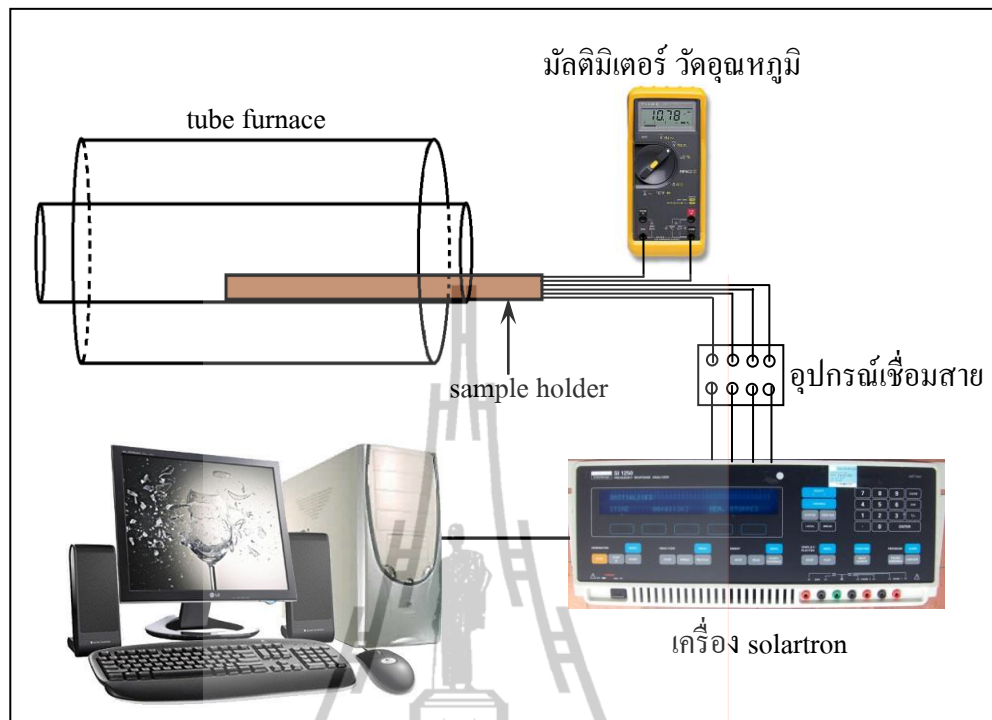
ก่อนการทดสอบค่าทางไฟฟ้าจะ ต้องนำชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกและวัดขนาดมาแล้ว มาทำด้วยทองทั้งสองด้านแล้ว ให้นำไปเผาที่อุณหภูมิ 820°C เป็นเวลา 15 นาที เพื่อทำเป็นขั้วทางไฟฟ้า แล้วจึงนำชิ้นงานมาวัดค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุด้วยเครื่องวัดอิมพีแดนซ์ แสดงได้ดังรูปที่ 3.7 หลังจากนั้นนำชิ้นงานที่ต้องการตรวจสอบมาใส่ ลงใน sample holder ดังแสดงในรูปที่ 3.8 ซึ่ง sample holder จะ ประกอบ ไปด้วยตัววัดอุณหภูมิ (thermocouple) ชนิด K และลวดแพลทตินัมจำนวน 2 คู่ สำหรับเชื่อมต่อไปยังเครื่องวัดอิมพีแดนซ์ และเพื่อให้เกิดการเชื่อมต่อที่ดีกับขั้วทั้งสองด้านของชิ้นงาน จำเป็นที่จะต้องยึดให้ ส่วนปลายของลวดติดกับแผ่นแพลทตินัม หลังจากนั้นจึงนำ sample holder ไปวางในเตาไฟฟ้าแบบท่อ (tube furnace) โดยวางให้ชิ้นงานอยู่ บริเวณส่วน กลางของเตา แล้วทำการเชื่อมต่ออุปกรณ์และเครื่องวัด ดังแสดงในรูปที่ 3.9 โดยนำเส้นลวดที่เป็น thermocouple มาเชื่อมต่อกับมัลติมิเตอร์เพื่อวัดอุณหภูมิภายในเตา สำหรับลวดแพลทตินัม ทั้ง 4 เส้น จะเชื่อมต่อเข้ากับเครื่องวัดอิมพีแดนซ์และเชื่อมต่อเครื่องวัดอิมพีแดนซ์เข้ากับเครื่องคอมพิวเตอร์ โดยใช้โปรแกรม Zplot ในการตั้งค่าและการวัดค่า ทางไฟฟ้า สำหรับการวิจัยนี้ จะทำการวัดค่าความต้านทานที่อุณหภูมิ 300 - 800°C โดยใช้ความถี่ในช่วง  $0.1 - 1 \times 10^7$  Hz ภายใต้บรรยากาศปกติ



รูปที่ 3.7 เครื่องวัดค่าอิมพีแดนซ์



รูปที่ 3.8 ลักษณะของการใส่ชิ้นงานลงใน sample holder



รูปที่ 3.9 แสดงการติดตั้งและเชื่อมต่ออุปกรณ์การวัดค่าอิมพีแดนซ์

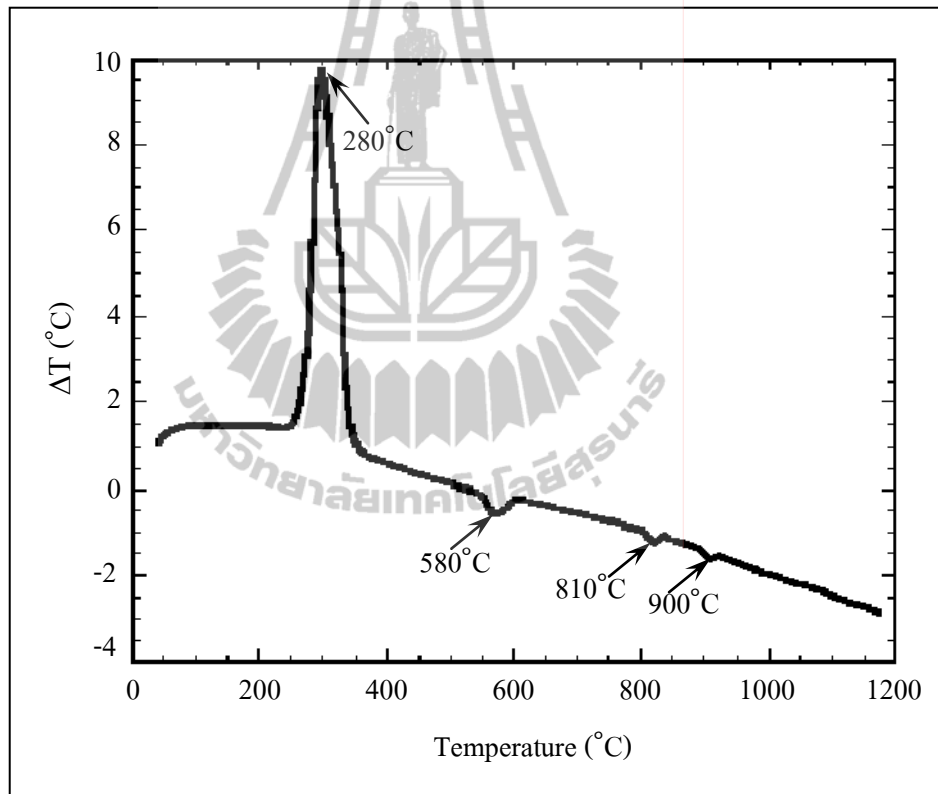


## บทที่ 4

### ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผล

4.1 การศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเคลือบสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  โดยการวิเคราะห์เชิงความร้อน

4.1.1 สารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel

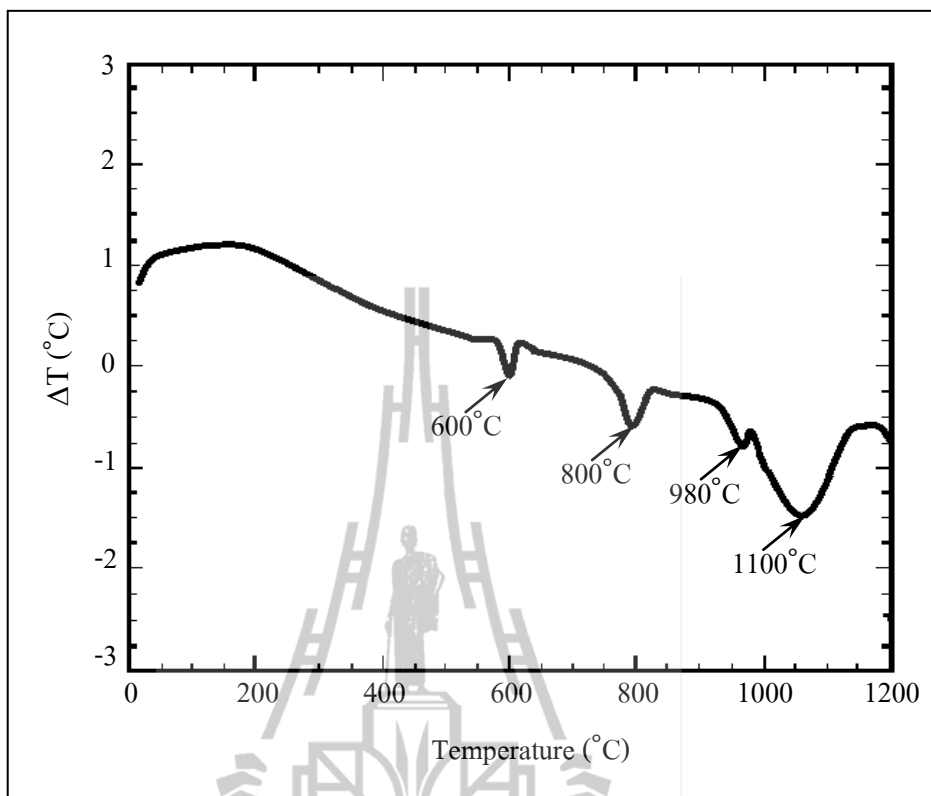


รูปที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel

จากผลการวิเคราะห์ด้วย DTA เพื่อศึกษาอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างเปรียบเทียบกับสารอ้างอิง พบว่าสารประกอบพื้นฐาน  $BaCeO_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel จะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 280 580 810 และ  $900^\circ C$  เมื่อพิจารณาในรูปที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิสุดท้ายที่เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบพื้นฐาน  $BaCeO_3$  คือ  $900^\circ C$  แต่ในการแคลไซน์สารประกอบพื้นฐาน  $BaCeO_3$  เพื่อให้ได้วัสดุภาคเดียว ต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง  $950^\circ C$  และเผาแช่ทิ้งไว้ 4 ชั่วโมง ทั้งนี้เป็นเพราะ เมื่อทำการวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาด้วย DTA จะใช้ปริมาณสารในการวิเคราะห์เพียงเล็กน้อย ประกอบกับใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่สูงถึง  $10^\circ C$  ต่อนาที แต่เมื่อทำการแคลไซน์ในห้องปฏิบัติการด้วยเตาเผา (furnace) สารประกอบที่ใช้ในการแคลไซน์ในแต่ละครั้งจะมีปริมาณมาก จำเป็นต้องลดอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิลงมาที่  $2^\circ C$  ต่อนาที และใช้อุณหภูมิเผาที่สูงขึ้น  $50 - 100^\circ C$  เพื่อให้สารที่ได้เกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบพื้นฐาน  $BaCeO_3$  อย่างสมบูรณ์ที่สุด

#### 4.1.2 สารประกอบพื้นฐาน $BaCeO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction

จากผลการวิเคราะห์ด้วย DTA เพื่อศึกษาอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างเปรียบเทียบกับสารอ้างอิง พบว่าสารประกอบพื้นฐาน  $BaCeO_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction จะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 600 800 980 และ  $1100^\circ C$  เมื่อพิจารณาในรูปที่ 4.2 จะเห็นได้ว่า อุณหภูมิสุดท้ายที่เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบพื้นฐาน  $BaCeO_3$  คือ  $1100^\circ C$  แต่ในการแคลไซน์สารประกอบพื้นฐาน  $BaCeO_3$  เพื่อให้ได้วัสดุภาคเดียว ต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง  $1200^\circ C$  และเผาแช่ทิ้งไว้ 2 ชั่วโมง ทั้งนี้เป็นเพราะการวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาโดย DTA จะใช้ปริมาณสารในการวิเคราะห์เพียงเล็กน้อย ประกอบกับใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่สูงถึง  $10^\circ C$  ต่อนาที แต่เมื่อทำการแคลไซน์ในห้องปฏิบัติการ ด้วยเตาเผา สารประกอบที่ใช้ในการแคลไซน์ในแต่ละครั้งจะมีปริมาณมาก จึงจำเป็นต้องลดอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิลงมาที่  $2^\circ C$  ต่อนาที และใช้อุณหภูมิเผาที่สูงขึ้น  $100 - 150^\circ C$  เพื่อให้สารที่ได้เกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบพื้นฐาน  $BaCeO_3$  อย่างสมบูรณ์ที่สุด



รูปที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction

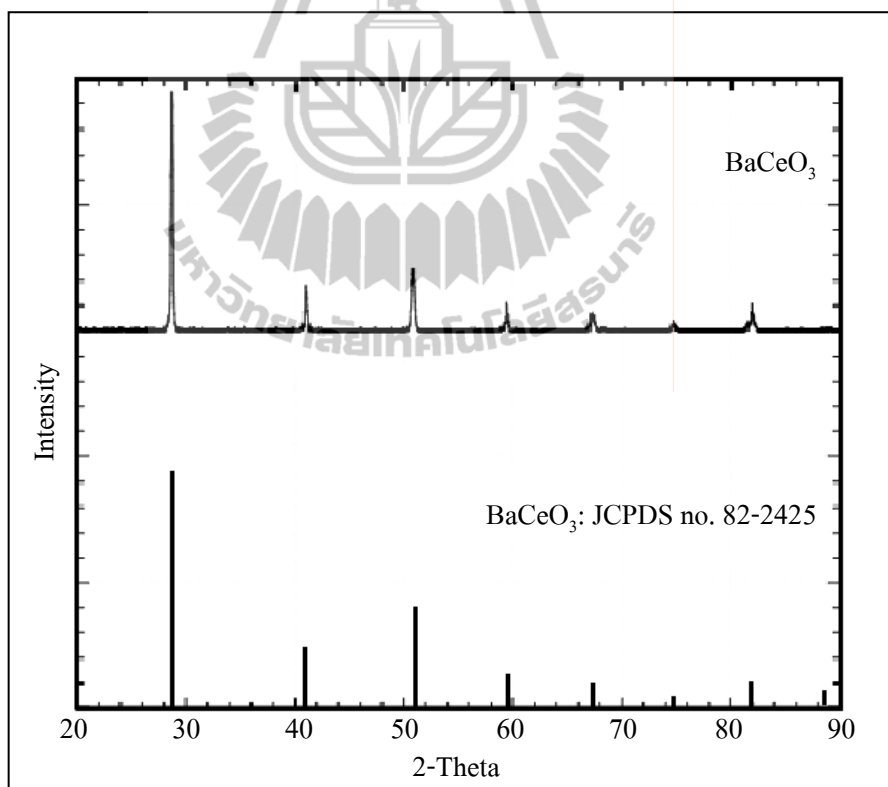
ดังนั้นการศึกษาเชิงความร้อนของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  ถือเป็นการศึกษาสมบัติของสารเบื้องต้น ซึ่งจะทำให้ทราบอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของสาร รวมถึงเวลาที่ใช้ในการเผาแซ่ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เพื่อกำหนดสภาวะที่เหมาะสมในการแคลไซน์สารประกอบ  $\text{BaCeO}_3$  ที่เดิมสารเจือ สำหรับงานวิจัยครั้งนี้ พบว่าสารประกอบ  $\text{BaCeO}_3$  ที่เดิมสารเจือเข้าไป และสังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel จะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเดียวกันกับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  โดยอุณหภูมิสุดท้ายที่เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบ คือ  $900^{\circ}\text{C}$  เพื่อให้สารเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ ในการแคลไซน์จึงต้องใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้น  $50 - 100^{\circ}\text{C}$  ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารเจือ ส่วนสารประกอบ  $\text{BaCeO}_3$  ที่เดิมสารเจือเข้าไป และผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction จะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเดียวกันกับ สารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเดียวกัน โดย อุณหภูมิสุดท้ายที่เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบ คือ  $1100^{\circ}\text{C}$  แต่ในการแคลไซน์ จะต้องใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้น  $100 - 150^{\circ}\text{C}$  ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารเจือ จึงจะทำให้สารเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์

## 4.2 การวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบหลังผ่านการแคลไซน์

### 4.2.1 สารประกอบที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel

#### 4.2.1.1 สารประกอบพื้นฐาน $\text{BaCeO}_3$

ผลการวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ของ สาร ประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $950^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อทำการตรวจสอบวัฏภาคของสารประกอบด้วยเทคนิค XRD ที่อุณหภูมิห้อง พบว่า สารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  จะแสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยวที่มีโครงสร้างแบบ orthorhombic ซึ่งมี  $a = 8.77 \text{ \AA}$   $b = 6.23 \text{ \AA}$   $c = 6.21 \text{ \AA}$  และมี space group คือ Pmcn no.62 โดยมีพีค เกิดขึ้นที่  $2\theta = 20 - 90^\circ$  สอดคล้องกับ barium cerium oxide ( $\text{BaCeO}_3$ ) JCPDS No. 82-2425 (แสดงในภาคผนวก ก.) ซึ่งผลการวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  ด้วยเทคนิค XRD จะแสดงดังรูปที่ 4.3

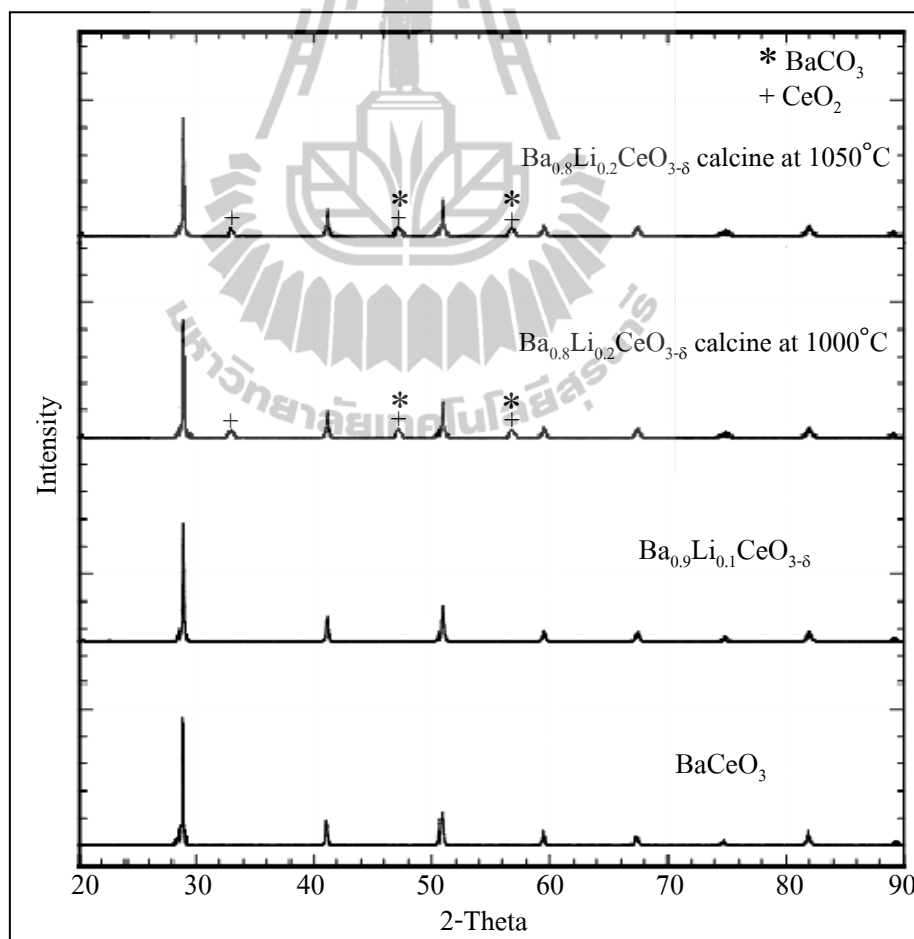


รูปที่ 4.3 แสดงผลเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $950^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



#### 4.2.1.2 สารประกอบ $Ba_{1-x}Li_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$

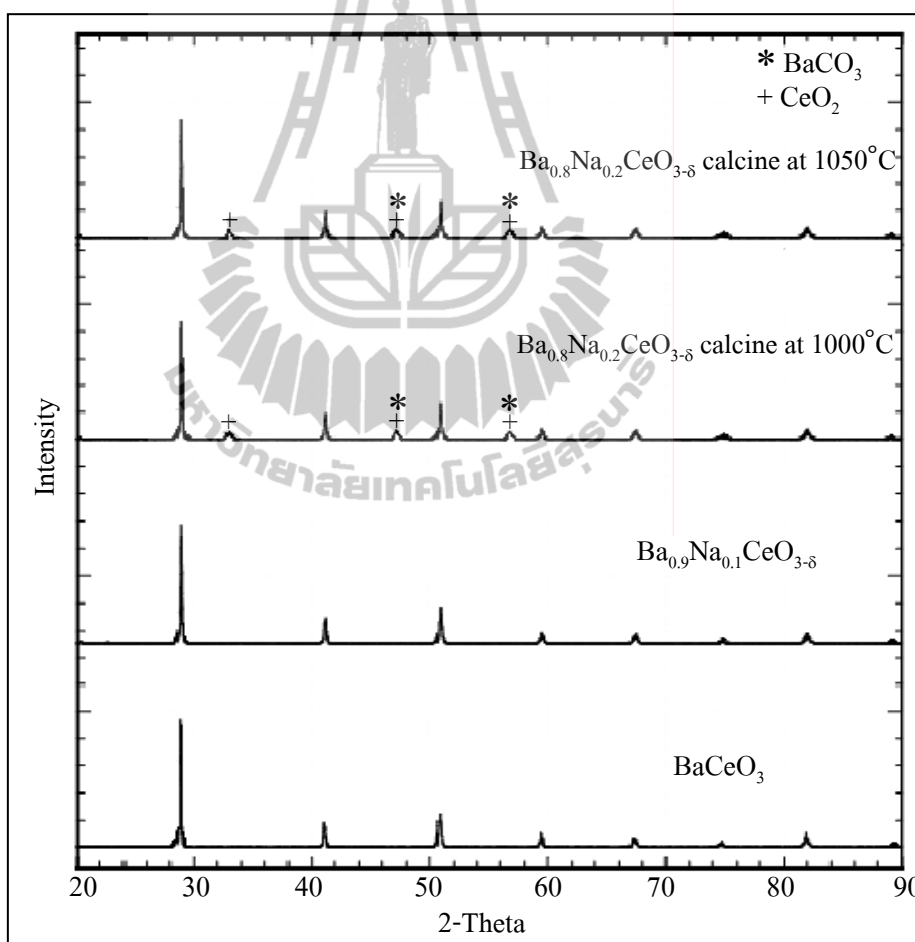
เมื่อเติมสารเจือ Li เข้าไปในตำแหน่งของ Ba ด้วยปริมาณ 10 และ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ แล้วทำการสังเคราะห์สารด้วยวิธี citrate gel จากนั้นทำการวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าสารประกอบที่เติมสารเจือ Li จะไม่สามารถแสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยวได้ เมื่อทำการแคลไซน์ที่สภาวะเดียวกับสารประกอบพื้นฐาน  $BaCeO_3$  แต่เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์เป็น  $1000^\circ C$  และเผาแ่ 2 ชั่วโมง จะทำให้สารประกอบ  $Ba_{0.9}Li_{0.1}CeO_{3-\delta}$  แสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยวได้เช่นเดียวกับสารประกอบพื้นฐาน  $BaCeO_3$  แต่สำหรับสารประกอบ  $Ba_{0.8}Li_{0.2}CeO_{3-\delta}$  จะไม่สามารถแสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยว นั่นคือยังคงมีวัฏภาคอื่นปนเข้ามา ซึ่งได้แก่  $BaCO_3$  และ  $CeO_2$  โดยพิจารณาได้ดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 แสดงผลเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ  $Ba_{1-x}Li_xCeO_{3-\delta}$  เมื่อ  $x = 0.1$  และ  $0.2$  หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1000^\circ C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

#### 4.2.1.3 สารประกอบ $Ba_{1-x}Na_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$

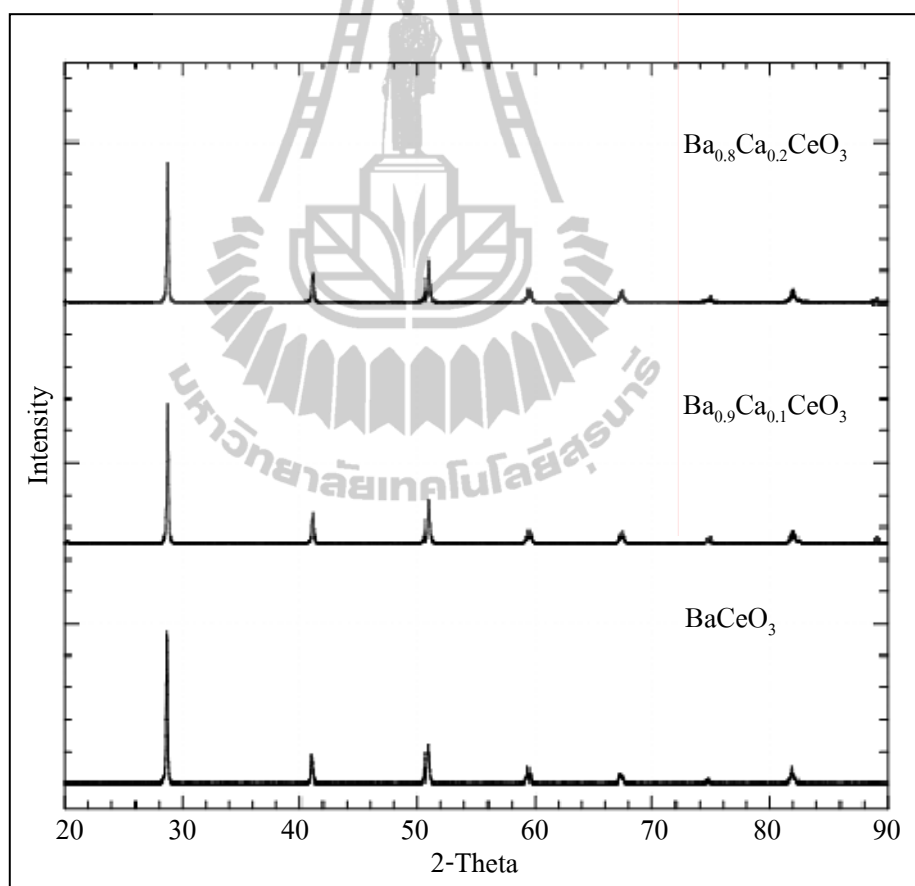
รูปที่ 4.5 แสดงผลการวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบที่เติมสารเจือ Na เข้าไปตามสูตร  $Ba_{1-x}Na_xCeO_{3-\delta}$  เมื่อ  $x = 0.1$  และ  $0.2$  โดยการสังเคราะห์สารด้วยวิธี citrate gel พบว่าสารประกอบที่เติมสารเจือ Na จะไม่สามารถแสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยวได้ที่อุณหภูมิ  $950^{\circ}\text{C}$  แต่สารประกอบ  $Ba_{0.9}Na_{0.1}CeO_{3-\delta}$  จะแสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยวเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์เป็น  $1000^{\circ}\text{C}$  และเผาแช่ 2 ชั่วโมง สำหรับสารประกอบ  $Ba_{0.8}Na_{0.2}CeO_{3-\delta}$  ถึงแม้ว่าจะเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์มากกว่า  $1000^{\circ}\text{C}$  ก็ไม่สามารถแสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยวได้ นั่นคือยังคงมีวัฏภาคอื่นปนเข้ามา ซึ่งได้แก่  $BaCO_3$  และ  $CeO_2$  เป็นต้น



รูปที่ 4.5 แสดงผลเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ  $Ba_{1-x}Na_xCeO_{3-\delta}$  เมื่อ  $x = 0.1$  และ  $0.2$  หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1000^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

#### 4.2.1.4 สารประกอบ $Ba_{1-x}Ca_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$

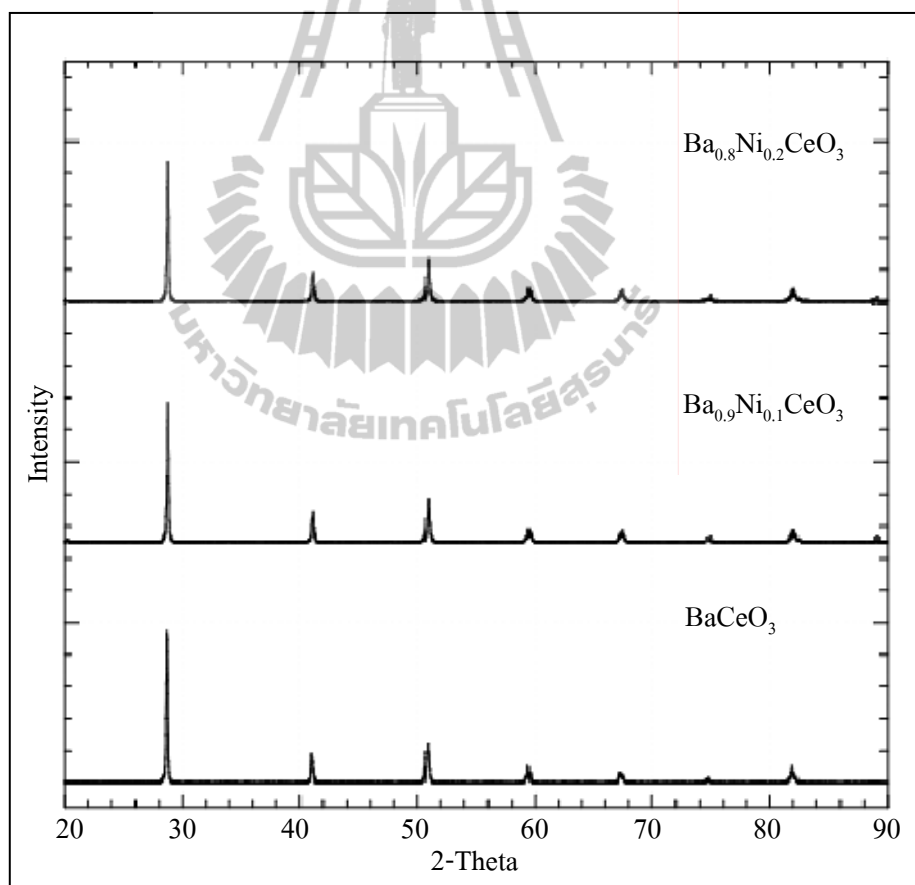
เมื่อเติมสารเจือ Ca เข้าไปในตำแหน่งของ Ba ในโครงสร้างเพอรอฟไกต์ ( $ABO_3$ ) ด้วยปริมาณ 10 และ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ หลังผ่านการสังเคราะห์สารด้วยวิธี citrate gel จากนั้นทำการวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าเมื่อทำการแคลไซน์ สารประกอบที่อุณหภูมิ  $950^\circ\text{C}$  และเผาแช่ 4 ชั่วโมง ซึ่งเป็นการแคลไซน์ที่สภาวะเดียวกับ สารประกอบพื้นฐาน  $BaCeO_3$  จะทำให้สารประกอบ  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}CeO_3$  และ  $Ba_{0.8}Ca_{0.2}CeO_3$  แสดงความเป็นวัฏภาคเดียวได้ โดยที่ไม่พบวัฏภาคอื่น และมีพีคเกิดขึ้นที่  $2\theta = 20 - 90^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับ barium cerium oxide ( $BaCeO_3$ ) JCPDS No. 82-2425 โดยสามารถพิจารณาได้ดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 แสดงผลเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ  $Ba_{1-x}Ca_xCeO_3$  เมื่อ  $x = 0.1$  และ  $0.2$  หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $950^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

#### 4.2.1.5 สารประกอบ $Ba_{1-x}Ni_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$

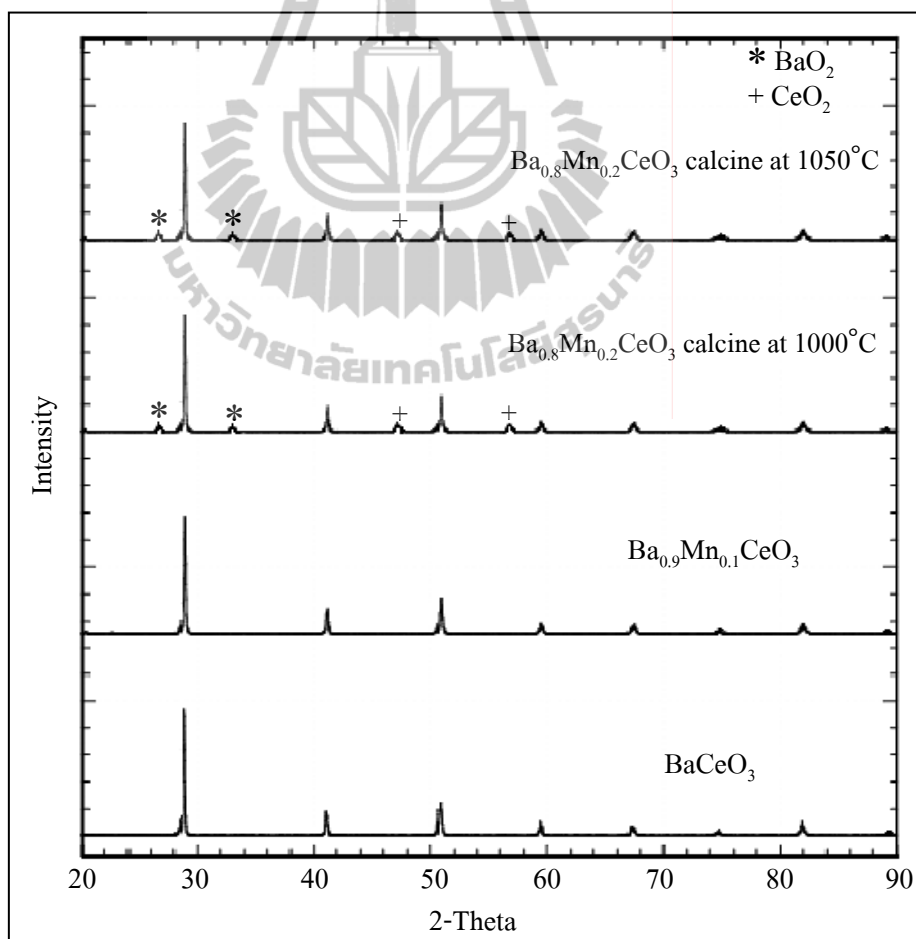
ผลการวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบที่เติมสารเจือ Ni เข้าไปตามสูตร  $Ba_{1-x}Ni_xCeO_3$  เมื่อ  $x = 0.1$  และ  $0.2$  โดยการสังเคราะห์สารด้วยวิธี citrate gel จากรูปที่ 4.7 พบว่า สารประกอบ  $Ba_{0.9}Ni_{0.1}CeO_3$  จะแสดงความเป็นวัฏภาคเดียว เมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $950^{\circ}C$  และเผาแช่ 4 ชั่วโมง แต่สำหรับสารประกอบ  $Ba_{0.8}Ni_{0.2}CeO_3$  จะแสดงความเป็นวัฏภาคเดียว เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์เป็น  $1000^{\circ}C$  และเผาแช่ 2 ชั่วโมง นั้นหมายความว่า การเติมสารเจือ Ni ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้สารประกอบนั้น ๆ ต้องแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นด้วย โดยผลการวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบด้วยเทคนิค XRD ที่อุณหภูมิห้องของสารประกอบที่เติมสารเจือ Ni จะแสดงได้ดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 แสดงผลเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ  $Ba_{1-x}Ni_xCeO_3$  เมื่อ  $x = 0.1$  และ  $0.2$  หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $950^{\circ}C$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และ  $1000^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ

#### 4.2.1.6 สารประกอบ $Ba_{1-x}Mn_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$

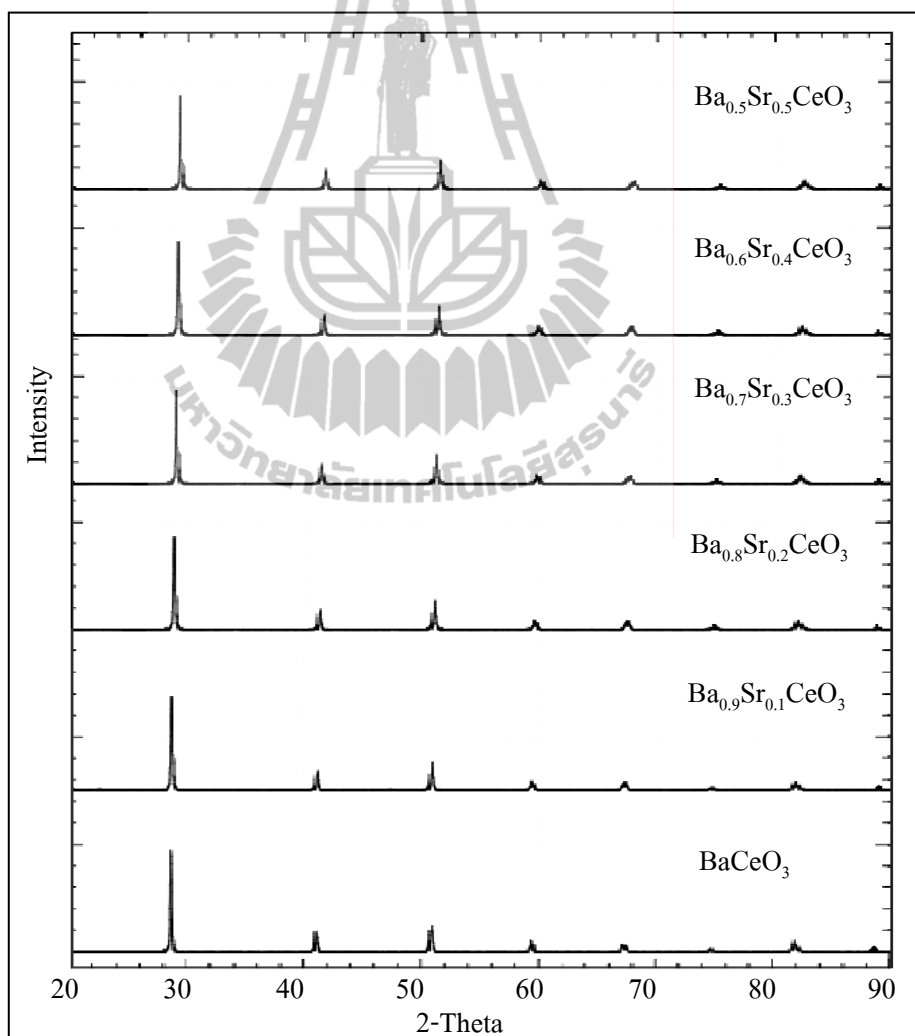
เมื่อเติมสารเจือ Mn เข้าไปในตำแหน่งของ Ba ด้วยปริมาณ 10 และ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ แล้วทำการสังเคราะห์สารด้วยวิธี citrate gel จากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าสารประกอบที่เติมสารเจือ Mn จะไม่แสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยวได้ เมื่อทำการแคลไซน์ที่  $950^{\circ}C$  เช่นเดียวกับสารประกอบพื้นฐาน  $BaCeO_3$  แต่เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์เป็น  $1000^{\circ}C$  และเผาเซ 2 ชั่วโมง จะทำให้สารประกอบ  $Ba_{0.9}Mn_{0.1}CeO_3$  แสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยวได้เช่นเดียวกับสารประกอบพื้นฐาน  $BaCeO_3$  แต่สำหรับสารประกอบ  $Ba_{0.8}Mn_{0.2}CeO_3$  จะไม่สามารถแสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยว นั่นคือยังคงมีวัฏภาคอื่นปนเข้ามา ซึ่งได้แก่ Barium Peroxide ( $BaO_2$ ) JCPDS No. 65-6619 และ Cerium Oxide ( $CeO_2$ ) JCPDS No. 43-1002 โดยสามารถพิจารณาได้ดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 แสดงผลเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ  $Ba_{1-x}Mn_xCeO_3$  เมื่อ  $x = 0.1$  และ  $0.2$  หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1000^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

#### 4.2.1.7 สารประกอบ $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ $0.2$ $0.3$ $0.4$ และ $0.5$

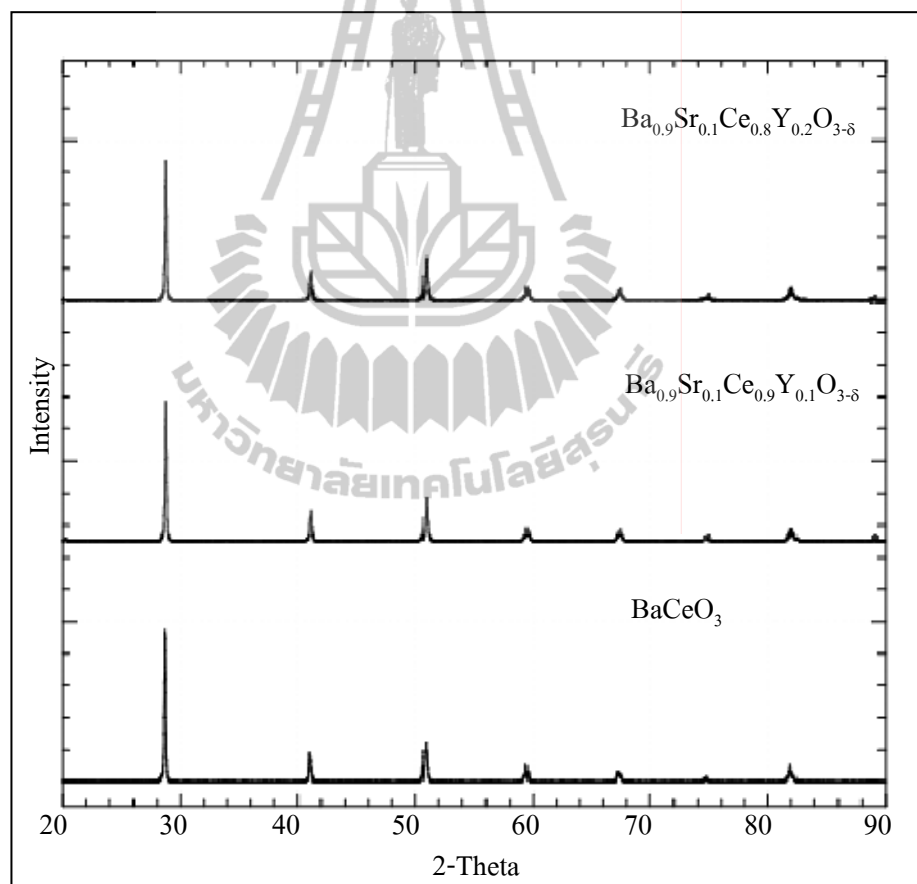
เมื่อทำการเติมสารเจือ Sr ลงไปแทนที่ตำแหน่งของ Ba และผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel หลังจากนั้นทำการเผาแคลไซน์สารประกอบที่อุณหภูมิ  $950^{\circ}C$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากรูปที่ 4.9 พบว่าจะสามารถเติมสารเจือ Sr ลงไปในปริมาณ 10 - 50 โมลเปอร์เซ็นต์ โดยที่สารประกอบเหล่านั้นยังคงมีวัฏภาคเดี่ยวและมีโครงสร้างแบบ orthorhombic ที่สอดคล้องกับสารประกอบพื้นฐาน  $BaCeO_3$  และเมื่อเติม Sr ในปริมาณที่มากขึ้น จะมีการเลื่อนของ peak ไปทาง 2-theta ที่สูงขึ้น เนื่องจากขนาดอะตอมของ Sr เล็กกว่า Ba เมื่อทำการเติม Sr ลงไปจะทำให้ lattice parameter ลดลง



รูปที่ 4.9 แสดงผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ  $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$  เมื่อ  $x = 0.1$   $0.2$   $0.3$   $0.4$  และ  $0.5$  หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $950^{\circ}C$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

#### 4.2.1.8 สารประกอบ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ เมื่อ $y = 0.1$ และ $0.2$

หลังจากทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า พบว่าสารประกอบ  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$  มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่า  $BaCeO_3$  และสารประกอบตัวอื่นๆ จึงได้ทำการเลือกสูตร  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$  เพื่อเติมสารเจือ Y ลงไปที่ตำแหน่งของ Ce เพื่อปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าให้ดีขึ้น จากรูปที่ 4.10 แสดงผลการวิเคราะห์ห้วงภาคของสารประกอบตามสูตร  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$  เมื่อ  $y = 0.1$  และ  $0.2$  โดยการสังเคราะห์สารด้วยวิธี citrate gel พบว่าเมื่อแคลไซน์สารประกอบ  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$  และ  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  ที่อุณหภูมิ  $950^\circ C$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะทำให้สารประกอบทั้งสองแสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยวได้เช่นเดียวกับสารประกอบพื้นฐาน  $BaCeO_3$

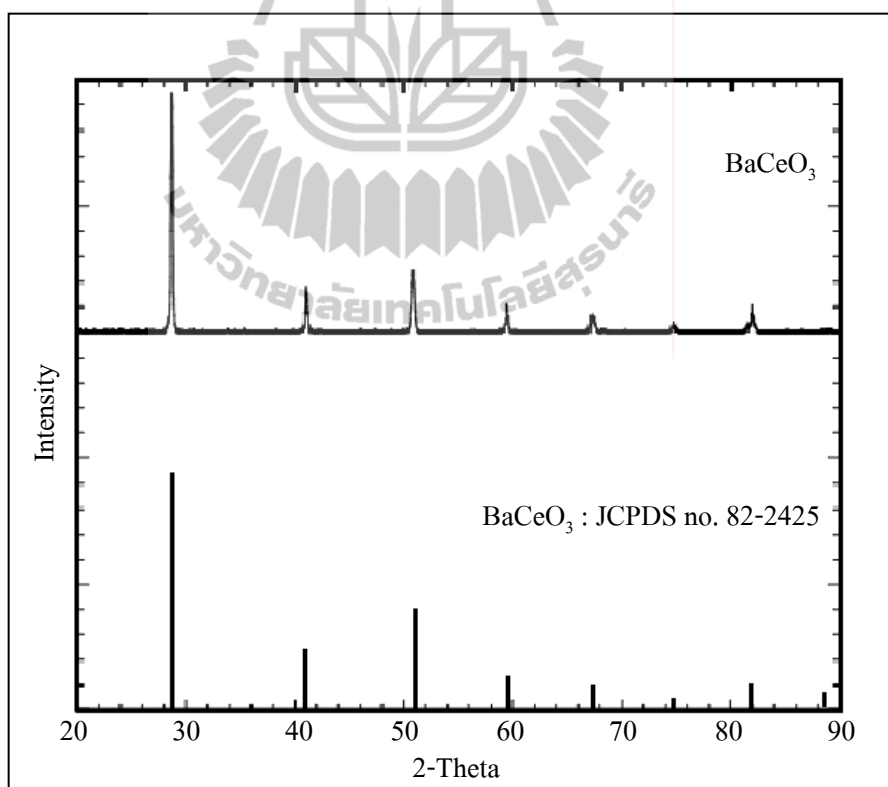


รูปที่ 4.10 แสดงผลเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$  เมื่อ  $y = 0.1$  และ  $0.2$  หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $950^\circ C$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

## 4.2.2 สารประกอบที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction

### 4.2.2.1 สารประกอบพื้นฐาน $\text{BaCeO}_3$

สารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อตรวจสอบวิฤภาคของสารประกอบด้วยเทคนิค XRD ที่อุณหภูมิห้อง พบว่า สารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  จะแสดงความเป็นวิฤภาคเดี่ยวที่มีโครงสร้างแบบ orthorhombic ซึ่งมี  $a = 8.77 \text{ \AA}$   $b = 6.23 \text{ \AA}$   $c = 6.21 \text{ \AA}$  และมี space group คือ Pmcn no.62 โดยมีรูปแบบพิกที่ เกิดขึ้นที่  $2\theta = 20 - 90^\circ$  สอดคล้องกับ barium cerium oxide ( $\text{BaCeO}_3$ ) JCPDS No. 82-2425 ซึ่งผลการวิเคราะห์วิฤภาคของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  ด้วยเทคนิค XRD จะแสดงดังรูปที่ 4.11 จากงานวิจัยพบว่าสารประกอบที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction จะต้องใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ที่สูงกว่าสารประกอบที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel

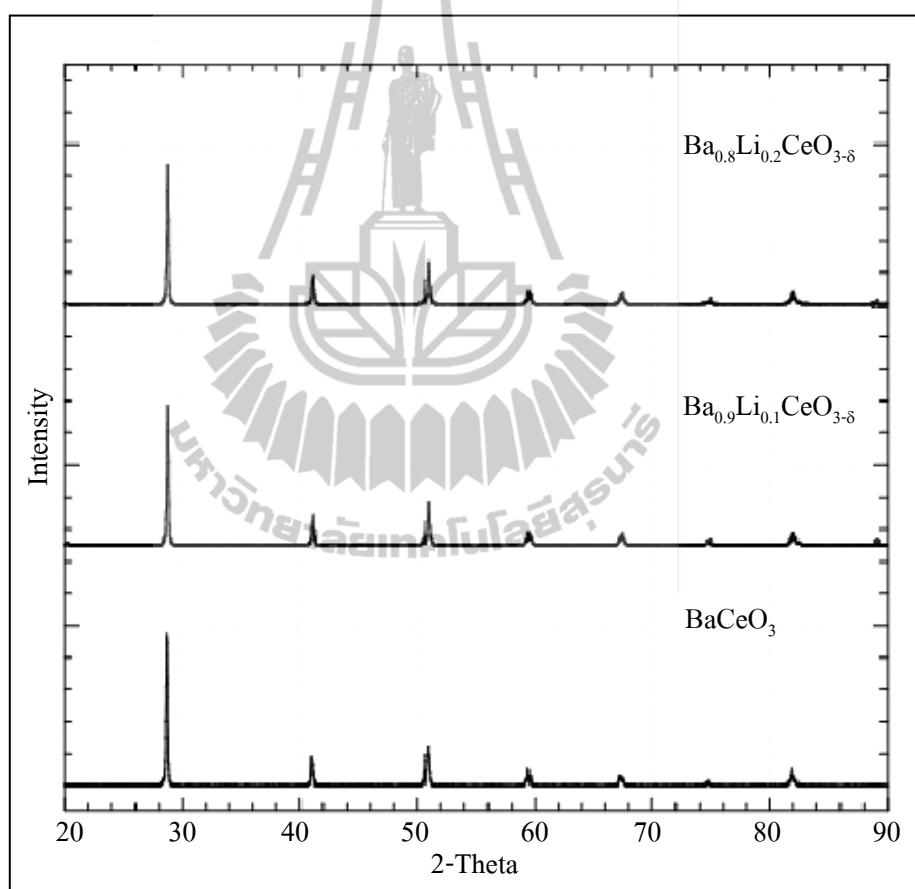


รูปที่ 4.11 แสดงผลเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



#### 4.2.2.2 สารประกอบ $Ba_{1-x}Li_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$

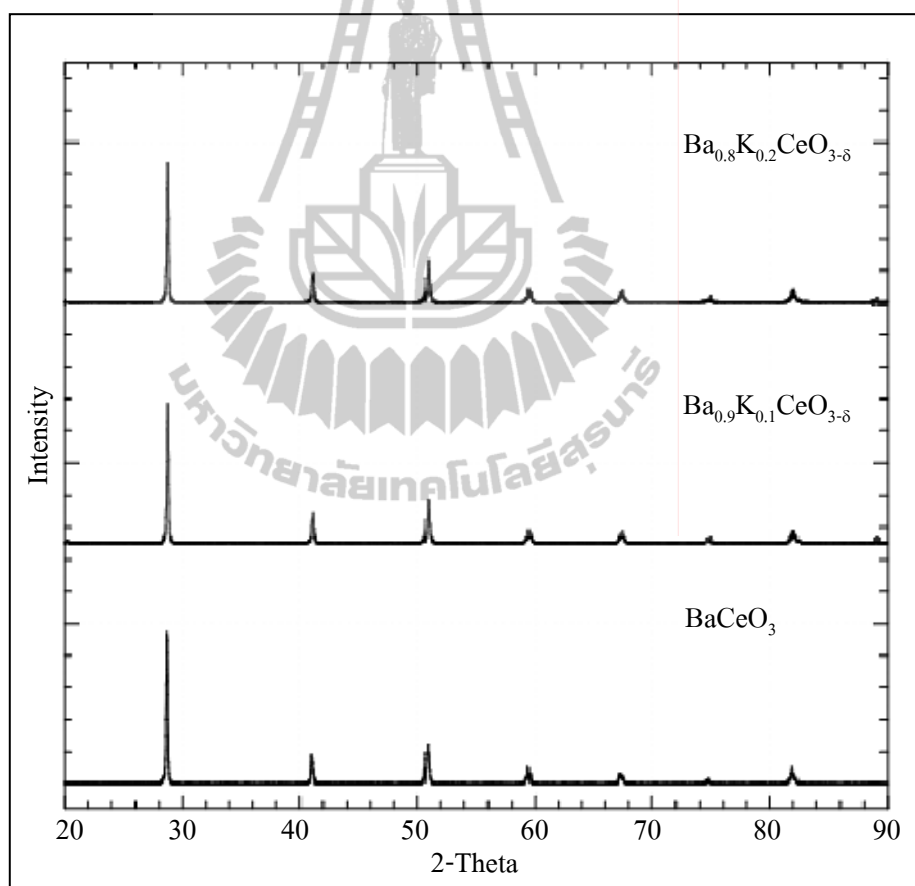
รูปที่ 4.12 แสดงผลการวิเคราะห์ห้วงภาคด้วยเทคนิค XRD ที่อุณหภูมิห้องของสารประกอบ  $Ba_{1-x}Li_xCeO_{3-\delta}$  โดยที่  $x = 0.1$  และ  $0.2$  เมื่อสังเคราะห์สารด้วยวิธี solid state reaction พบว่าเมื่อทำการแคลไซน์สารประกอบที่เติมสารเจือ Li ที่สถานะเดียวกับสารประกอบพื้นฐาน  $BaCeO_3$  จะไม่สามารถแสดงความเป็นห้วงภาคเดี่ยวได้ ดังนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิเป็น  $1250^\circ\text{C}$  และเผาแชน่ 2 ชั่วโมง ซึ่งจะสามารถทำให้สารประกอบ  $Ba_{0.9}Li_{0.1}CeO_{3-\delta}$  และ  $Ba_{0.8}Li_{0.2}CeO_{3-\delta}$  แสดงความเป็นห้วงภาคเดี่ยวได้เช่นเดียวกับสารประกอบพื้นฐาน  $BaCeO_3$



รูปที่ 4.12 แสดงผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ  $Ba_{1-x}Li_xCeO_{3-\delta}$  โดยที่  $x = 0.1$  และ  $0.2$  หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

#### 4.2.2.3 สารประกอบ $Ba_{1-x}K_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$

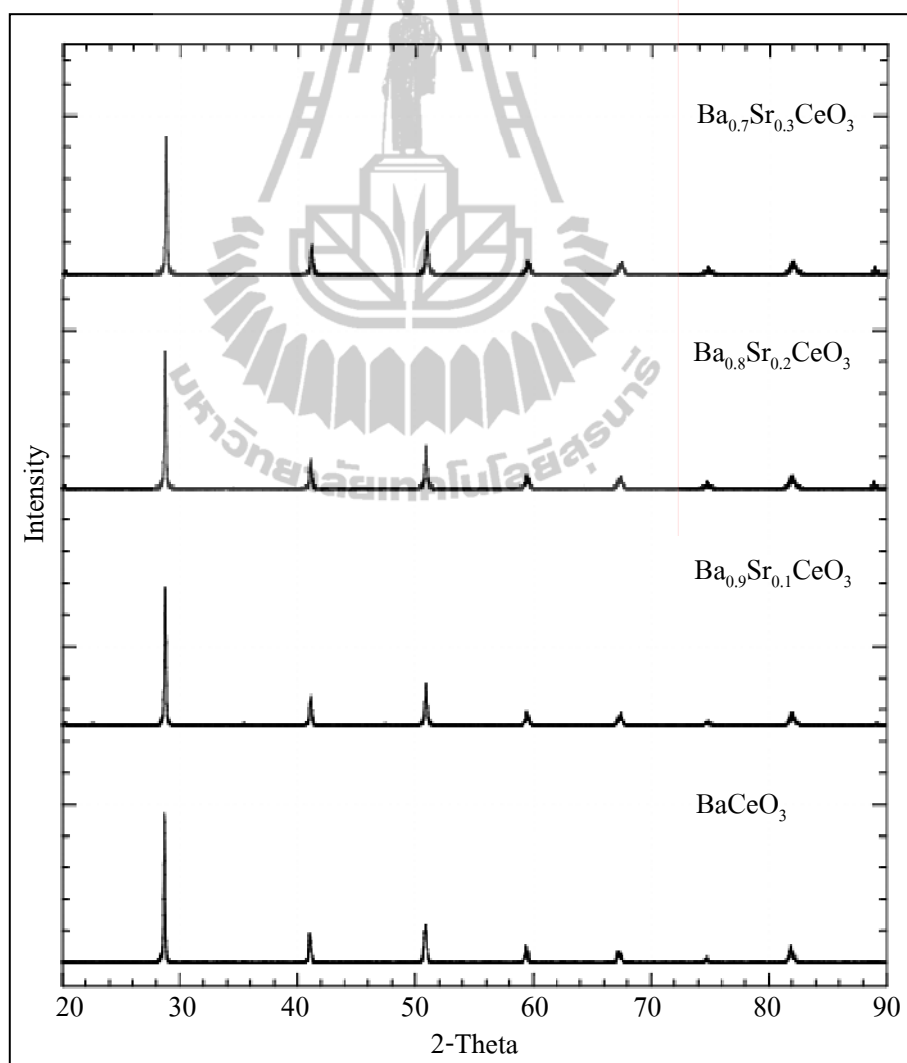
ผลการวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบที่เติมสารเจือ K เข้าไปตามสูตร  $Ba_{1-x}K_xCeO_{3-\delta}$  เมื่อ  $x = 0.1$  และ  $0.2$  โดยการสังเคราะห์สารด้วยวิธี solid state reaction พบว่า สารประกอบที่เติมสารเจือ K จะไม่สามารถแสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยวได้ที่อุณหภูมิ  $1200^{\circ}C$  ซึ่งเป็นสภาวะการแคลไซน์เดียวกับสารประกอบพื้นฐาน  $BaCeO_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเดียวกัน แต่สารประกอบ  $Ba_{0.9}K_{0.1}CeO_{3-\delta}$  และ  $Ba_{0.8}K_{0.2}CeO_{3-\delta}$  จะแสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยว และสอดคล้องกับ Barium Cerium Oxide ( $BaCeO_3$ ) JCPDS No. 82-2425 ต่อเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ เป็น  $1250^{\circ}C$  และเผาแซ่ 2 ชั่วโมง โดยพิจารณาได้ดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 แสดงผลเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ  $Ba_{1-x}K_xCeO_{3-\delta}$  โดยที่  $x = 0.1$  และ  $0.2$  หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1250^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

#### 4.2.2.4 สารประกอบ $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ $0.2$ และ $0.3$

เมื่อทำการเติมสารเจือ Sr ลงไปแทนที่ตำแหน่งของ Ba และผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction หลังจากนั้นทำการแคลไซน์สารประกอบที่อุณหภูมิ  $1200^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากรูปที่ 4.14 พบว่าจะสามารถเติมสารเจือ Sr ลงไปในปริมาณ 10 - 30 โมลเปอร์เซ็นต์ โดยที่สารประกอบเหล่านั้นยังคงมีวัฏภาคเดี่ยวและมีโครงสร้างแบบ orthorhombic ที่สอดคล้องกับสารประกอบพื้นฐาน  $BaCeO_3$  และเมื่อเติม Sr ในปริมาณที่มากขึ้น จะมีการเลื่อนของ peak ไปทาง 2-theta ที่สูงขึ้น เนื่องจากขนาดอะตอมของ Sr เล็กกว่า Ba เมื่อทำการเติม Sr ลงไปจะทำให้ lattice parameter ลดลง



รูปที่ 4.14 แสดงผลเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของสารประกอบ  $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$  เมื่อ  $x = 0.1$   $0.2$  และ  $0.3$  หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากการวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบหลังผ่านการแคลไซน์ พบว่าปริมาณและชนิดของสารเจือมีผลต่อวัฏภาคที่ต่างกัน โดยสรุปได้ดังตารางที่ 4.1 และ 4.2

ตารางที่ 4.1 แสดงปริมาณและชนิดของสารเจือมีผลต่อวัฏภาคของสารประกอบ  $Ba_{1-x}A_xCeO_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel

สารประกอบ	ปริมาณ	อุณหภูมิในการแคลไซน์ ( $^{\circ}C$ )	วัฏภาค	วัฏภาคอื่น ๆ ที่ป็นมา
$BaCeO_3$		$950^{\circ}C / 4$ ชั่วโมง	single phase	-
$Ba_{1-x}Li_xCeO_{3-\delta}$	$x = 0.1$	$1000^{\circ}C / 2$ ชั่วโมง	single phase	-
	$x = 0.2$	$1000^{\circ}C / 2$ ชั่วโมง	second phase	$BaCO_3$ และ $CeO_2$
	$x = 0.2$	$1050^{\circ}C / 2$ ชั่วโมง	second phase	$BaCO_3$ และ $CeO_2$
$Ba_{1-x}Na_xCeO_{3-\delta}$	$x = 0.1$	$1000^{\circ}C / 2$ ชั่วโมง	single phase	-
	$x = 0.2$	$1000^{\circ}C / 2$ ชั่วโมง	second phase	$BaCO_3$ และ $CeO_2$
	$x = 0.2$	$1050^{\circ}C / 2$ ชั่วโมง	second phase	$BaCO_3$ และ $CeO_2$
$Ba_{1-x}Ca_xCeO_3$	$x = 0.1$	$950^{\circ}C / 4$ ชั่วโมง	single phase	-
	$x = 0.2$	$950^{\circ}C / 4$ ชั่วโมง	single phase	-
$Ba_{1-x}Ni_xCeO_3$	$x = 0.1$	$950^{\circ}C / 4$ ชั่วโมง	single phase	-
	$x = 0.2$	$1000^{\circ}C / 2$ ชั่วโมง	single phase	-
$Ba_{1-x}Mn_xCeO_3$	$x = 0.1$	$1000^{\circ}C / 2$ ชั่วโมง	single phase	-
	$x = 0.2$	$1000^{\circ}C / 2$ ชั่วโมง	second phase	$BaO_2$ และ $CeO_2$
	$x = 0.2$	$1000^{\circ}C / 2$ ชั่วโมง	second phase	$BaO_2$ และ $CeO_2$
$Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$	$x = 0.1$	$950^{\circ}C / 4$ ชั่วโมง	single phase	-
	$x = 0.2$	$950^{\circ}C / 4$ ชั่วโมง	single phase	-
	$x = 0.3$	$950^{\circ}C / 4$ ชั่วโมง	single phase	-
	$x = 0.4$	$950^{\circ}C / 4$ ชั่วโมง	single phase	-
	$x = 0.5$	$950^{\circ}C / 4$ ชั่วโมง	single phase	-
$Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$	$y = 0.1$	$950^{\circ}C / 4$ ชั่วโมง	single phase	-
	$y = 0.2$	$950^{\circ}C / 4$ ชั่วโมง	single phase	-
	$y = 0.3$	$950^{\circ}C / 4$ ชั่วโมง	single phase	-

ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณและชนิดของสารเจือมีผลต่อวัฏภาคของสารประกอบ  $Ba_{1-x}A_xCeO_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction

สารประกอบ	ปริมาณ	อุณหภูมิ ในการแคลไซน์ (°C)	วัฏภาค	วัฏภาคอื่น ๆ ที่ป็นมา
$BaCeO_3$		1200°C / 2 ชั่วโมง	single phase	-
$Ba_{1-x}Li_xCeO_{3-\delta}$	x = 0.1	1250°C / 2 ชั่วโมง	single phase	-
	x = 0.2	1250°C / 2 ชั่วโมง	single phase	-
$Ba_{1-x}K_xCeO_{3-\delta}$	x = 0.1	1250°C / 2 ชั่วโมง	single phase	-
	x = 0.2	1250°C / 2 ชั่วโมง	single phase	-
$Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$	x = 0.1	1200°C / 2 ชั่วโมง	single phase	-
	x = 0.2	1200°C / 2 ชั่วโมง	single phase	-
	x = 0.3	1200°C / 2 ชั่วโมง	single phase	-



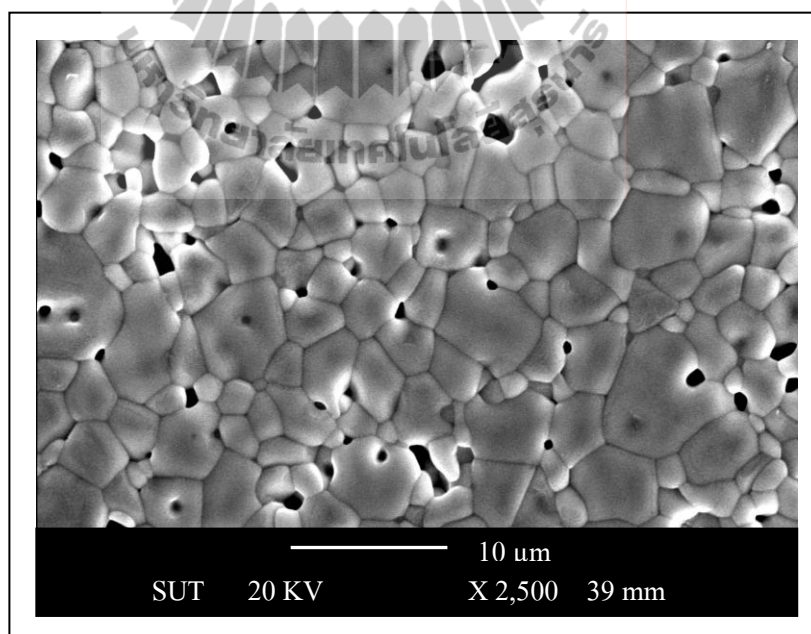
### 4.3 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานหลังผ่านการเผาผนึก

#### 4.3.1 สารประกอบที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel

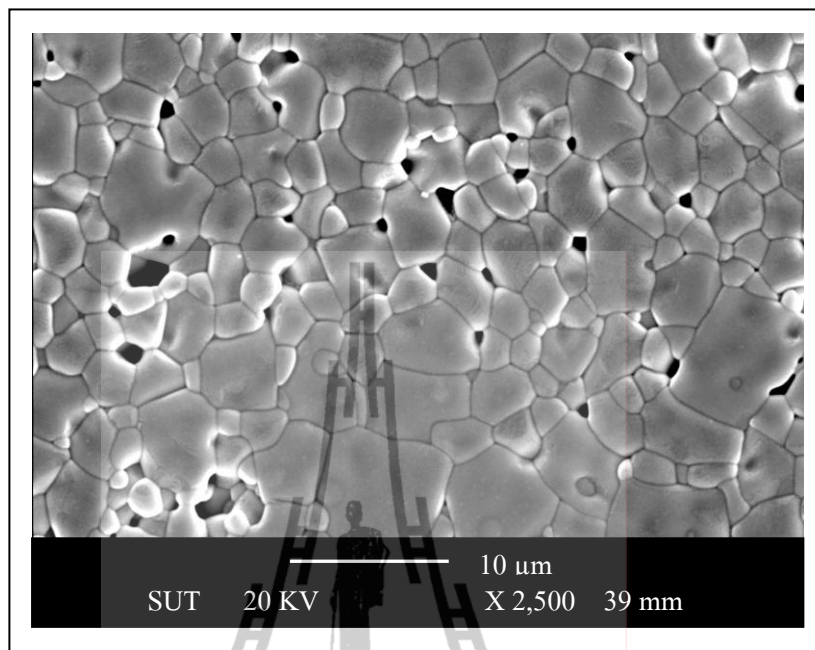
การศึกษาโครงสร้างของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.15 - 4.43

##### 4.3.1.1 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบพื้นฐาน BaCeO<sub>3</sub>

การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบพื้นฐาน BaCeO<sub>3</sub> หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 4.15 - 4.16 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาดังรูปที่ 4.15 พบว่าชิ้นงานที่เผาผนึกที่ 1300°C จะมีรูพรุนมาก ความหนาแน่นต่ำกว่าชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C โดยมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 4 - 5 μm แต่เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> มีความหนาแน่นที่ดีขึ้น โดยรูปที่ 4.16 แสดงโครงสร้างจุลภาคของ BaCeO<sub>3</sub> หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C จะทำให้ชิ้นงานมีรูพรุนลดลง และความหนาแน่นที่สูงขึ้น โดยขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ประมาณ 4 - 5 μm ดังนั้นการเผาผนึกที่ อุณหภูมิสูงขึ้น จะทำให้ สารประกอบพื้นฐาน BaCeO<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel มีความหนาแน่นที่สูงขึ้นด้วย



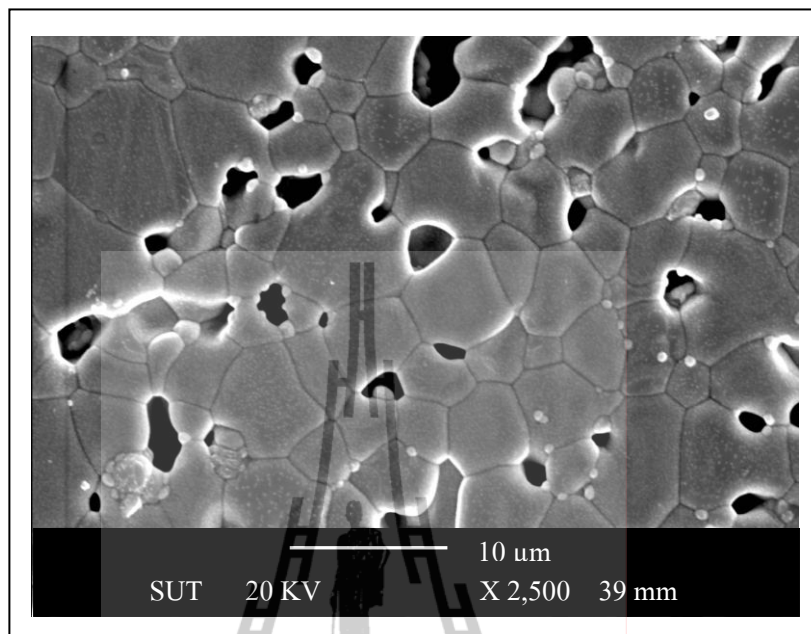
รูปที่ 4.15 โครงสร้างจุลภาคของ BaCeO<sub>3</sub> เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



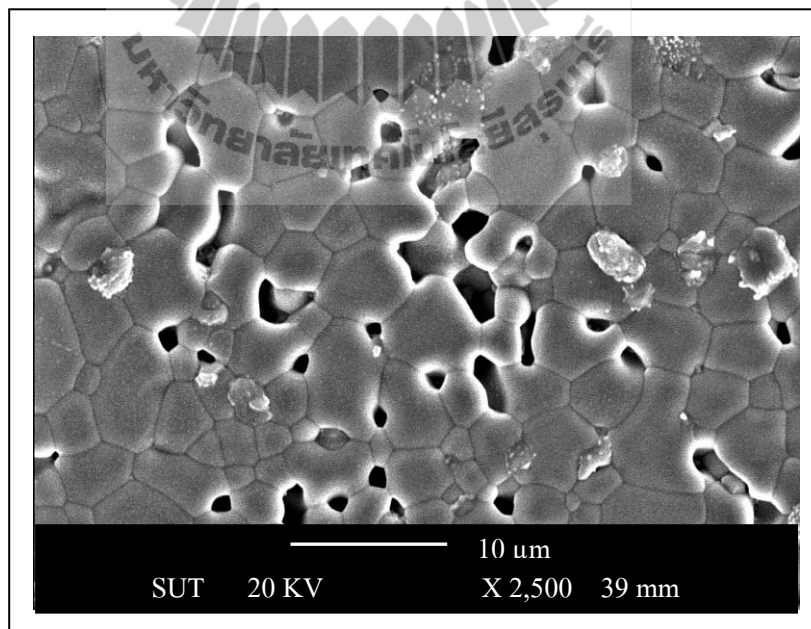
รูปที่ 4.16 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{BaCeO}_3$  เผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

#### 4.3.1.2 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{CeO}_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$

การเติมสารเจือ Li ลงในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ จะต้องทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงกว่าสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  นั่นคือจะต้องเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงถึง  $1450^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อเพิ่มความหนาแน่นให้กับชิ้นงาน โดย รูปที่ 4.17 แสดงโครงสร้างจุลภาคของส่วนผสมที่เติมสารเจือด้วย Li เข้าไปใน  $\text{BaCeO}_3$  ปริมาณ 10 โมลเปอร์เซ็นต์ ( $\text{Ba}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{CeO}_{3-\delta}$ ) หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1450^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าชิ้นงานมีขนาดเกรน เล็กน้อยกว่า  $\text{BaCeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{0.8}\text{Li}_{0.2}\text{CeO}_{3-\delta}$  เล็กน้อย โดยมีขนาดเกรนประมาณ  $7 - 8 \mu\text{m}$  เมื่อเพิ่มปริมาณการเติมสารเจือ Li เป็น 20 โมลเปอร์เซ็นต์ ( $\text{Ba}_{0.8}\text{Li}_{0.2}\text{CeO}_{3-\delta}$ ) พิจารณา ดังรูปที่ 4.18 พบว่าขนาดเกรนเล็กกว่า  $\text{Ba}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{CeO}_{3-\delta}$  โดยเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ  $6 - 7 \mu\text{m}$  แต่ความพรุนตัวมีปริมาณใกล้เคียงกัน และเมื่อตรวจสอบวัฏภาคของชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.8}\text{Li}_{0.2}\text{CeO}_{3-\delta}$  หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1450^\circ\text{C}$  ดังแสดงในรูปที่ 4.19 พบว่าชิ้นงานหลังเผาผนึกจะมีวัฏภาคเดียว จึงอาจส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้า

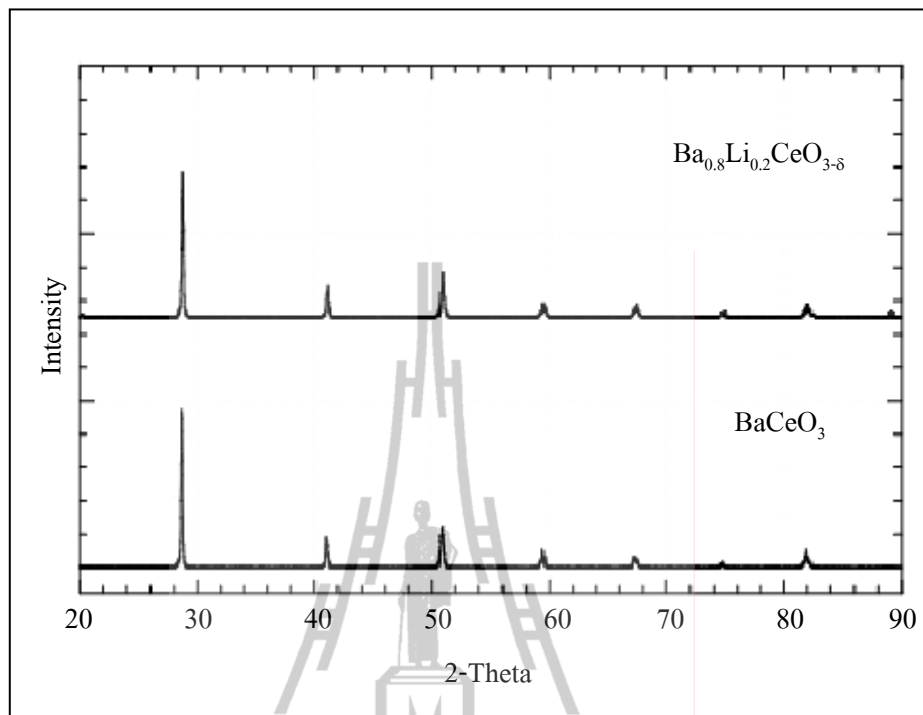


รูปที่ 4.17 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{CeO}_{3-\delta}$  เผาที่อุณหภูมิ  $1450^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.18 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.8}\text{Li}_{0.2}\text{CeO}_{3-\delta}$  เผาที่อุณหภูมิ  $1450^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

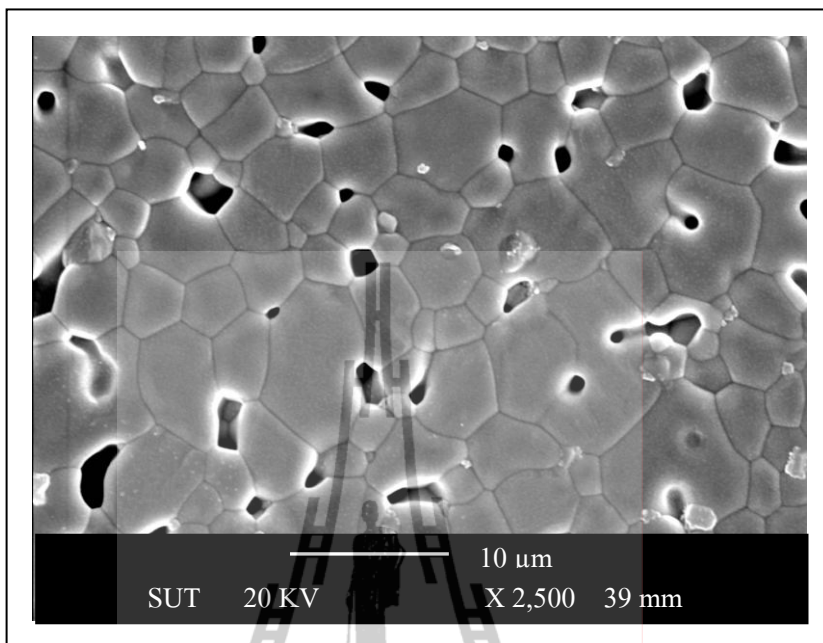




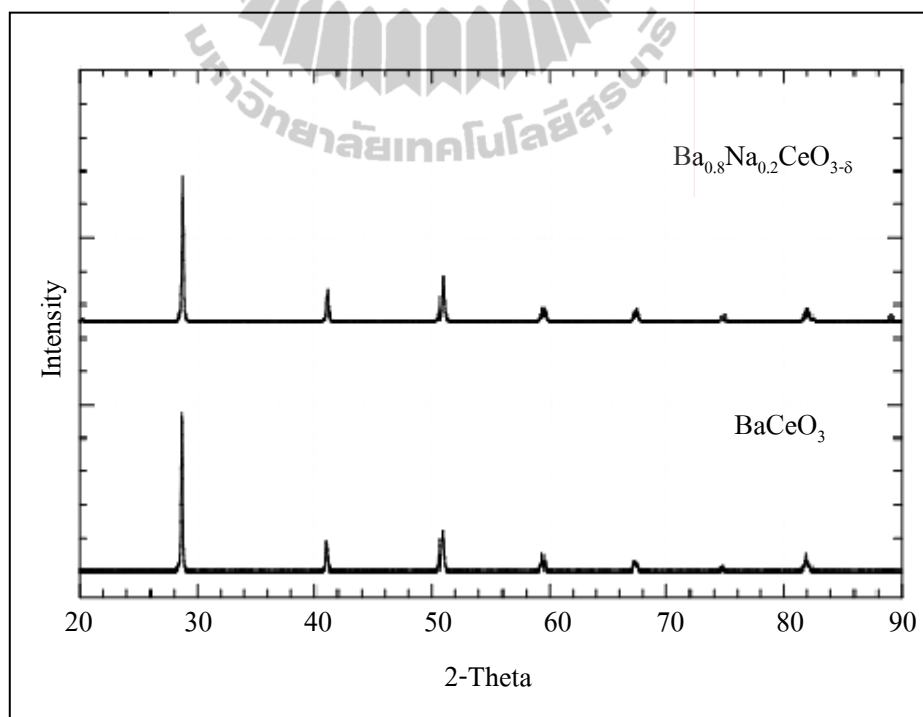
รูปที่ 4.19 แสดงผลเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ  $\text{Ba}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{CeO}_{3-\delta}$  หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

#### 4.3.1.3 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{CeO}_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$

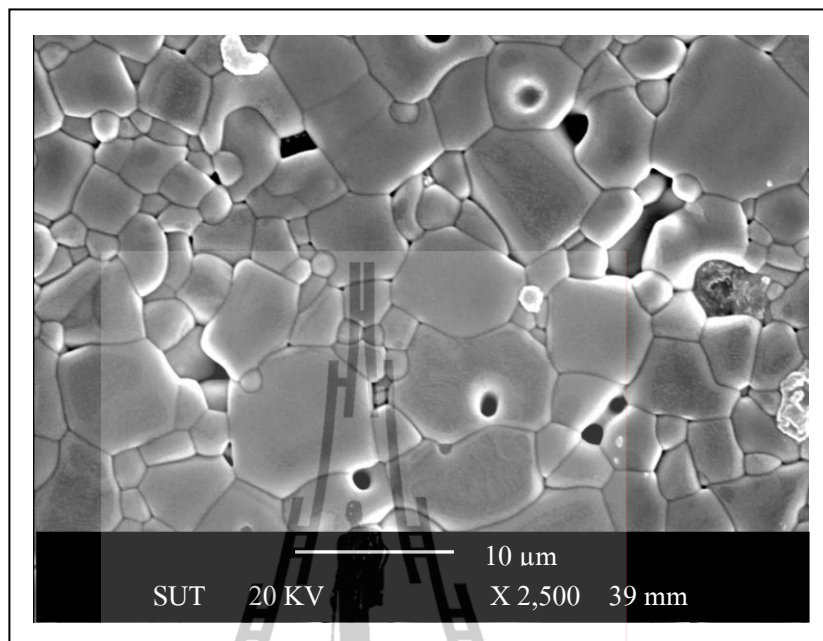
ชิ้นงานที่เติมสารเจือ Na ลงในสูตร  $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{CeO}_{3-\delta}$  โดยที่  $x = 0.1$  และ  $0.2$  พบว่าชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{CeO}_{3-\delta}$  จะต้องใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกที่สูงถึง  $1450^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จึงทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นดีขึ้น แต่ เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{CeO}_{3-\delta}$  ดังรูปที่ 4.20 พบว่ายังคงมี ขนาดเกรน เล็กและรูพรุนสูงกว่า ชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  สำหรับชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{CeO}_{3-\delta}$  ใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกเพียง  $1350^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นใกล้เคียงกับ  $\text{BaCeO}_3$  และมีวัฏภาคเดียวหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^{\circ}\text{C}$  ดังรูปที่ 4.21 แต่เมื่อทำการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{CeO}_{3-\delta}$  ดังรูปที่ 4.22 พบว่าจะเกิดรูพรุนภายในเกรน (intragranular pores) ซึ่งยากต่อการกำจัดออกไป และขนาดของเกรนที่ผิดปกติ (exaggerated grain growth) นั่นคือมีเกรนขนาดเล็กและใหญ่กระจายเป็นหย่อม ๆ จากงานวิจัย แสดงให้เห็นว่าการเติมสาร เจือ Na ในปริมาณที่มากขึ้น จะส่งผลทำให้ชิ้นงานมีความพรุนตัว และขนาดเกรนที่ใหญ่กว่า  $\text{BaCeO}_3$  รวมทั้งยังส่งผลทำให้เกิดรูพรุนภายในเกรนและขนาดเกรนที่ผิดปกติ



รูปที่ 4.20 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{CeO}_{3-\delta}$  เผาที่อุณหภูมิ  $1450^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



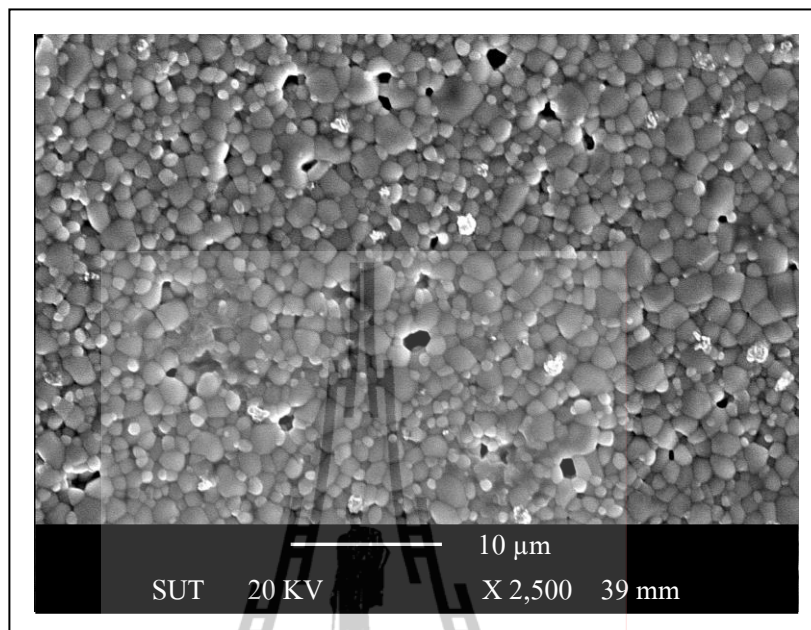
รูปที่ 4.21 แสดงผลเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของสารประกอบ  $\text{Ba}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{CeO}_{3-\delta}$  หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ  $1350^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



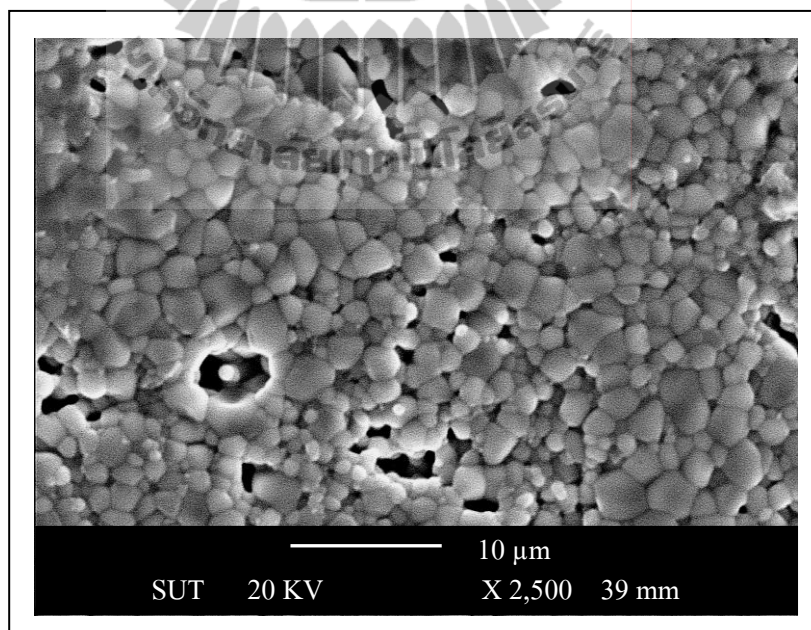
รูปที่ 4.22 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{CeO}_{3.8}$  เผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

#### 4.3.1.4 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CeO}_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$

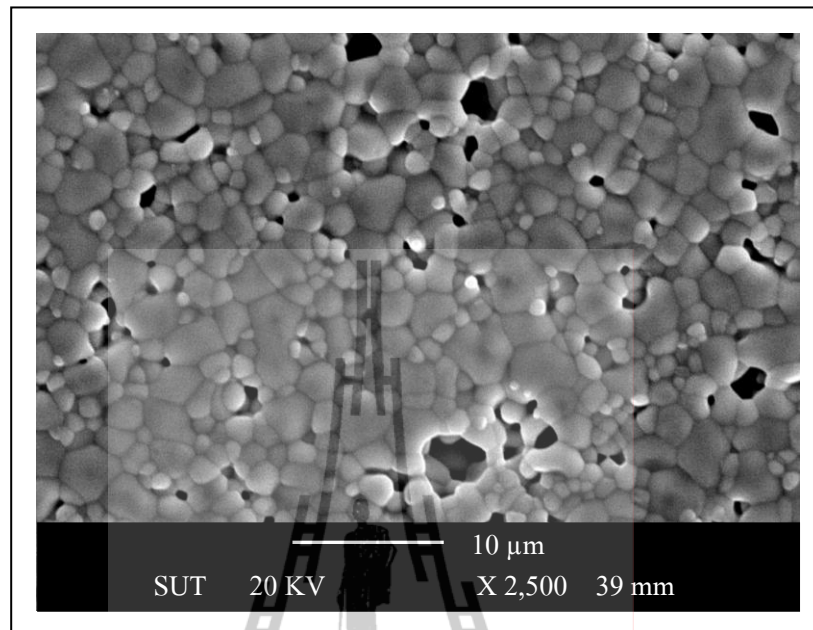
การวิเคราะห์ โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CeO}_3$  เมื่อ  $x = 0.1$  และ  $0.2$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.23 - 4.24 พบว่า การเติมสารเจือ Ca จะช่วยลด ขนาดเกรน ให้เล็กกว่าชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  โดย ขนาดเกรนของ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CeO}_3$  เท่ากับ 1 - 2 และ 2 - 3  $\mu\text{m}$  ตามลำดับ ซึ่งมีขนาดเกรนเล็กลงเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่มีเกรนขนาดใหญ่ถึง 4 - 5  $\mu\text{m}$  และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาผนึกเป็น  $1350^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.25 - 4.26 และขนาดเกรนก็ใหญ่ขึ้นด้วยเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CeO}_3$  ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^{\circ}\text{C}$  จะมีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ประมาณ 2 - 3 และ 3 - 4  $\mu\text{m}$



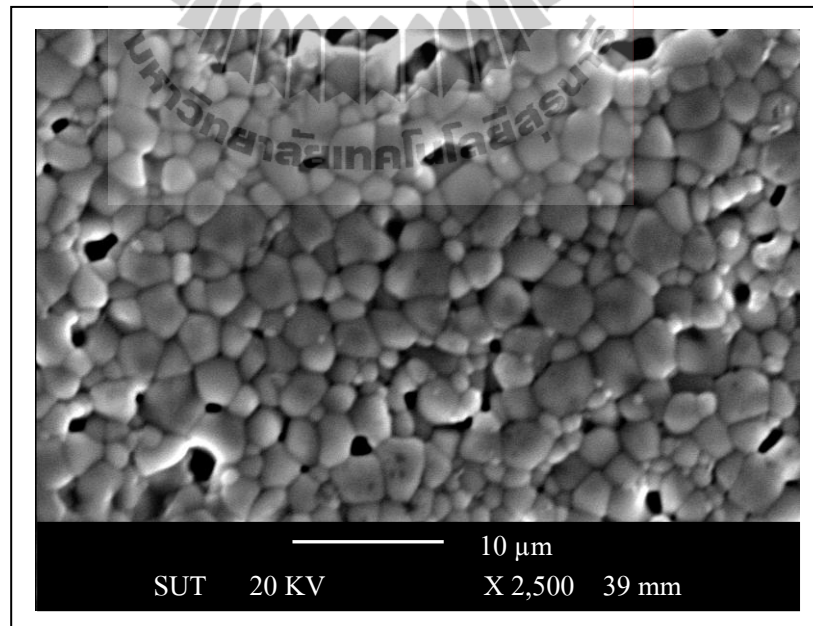
รูปที่ 4.23 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CeO}_3$  เฝานึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.24 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CeO}_3$  เฝานึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



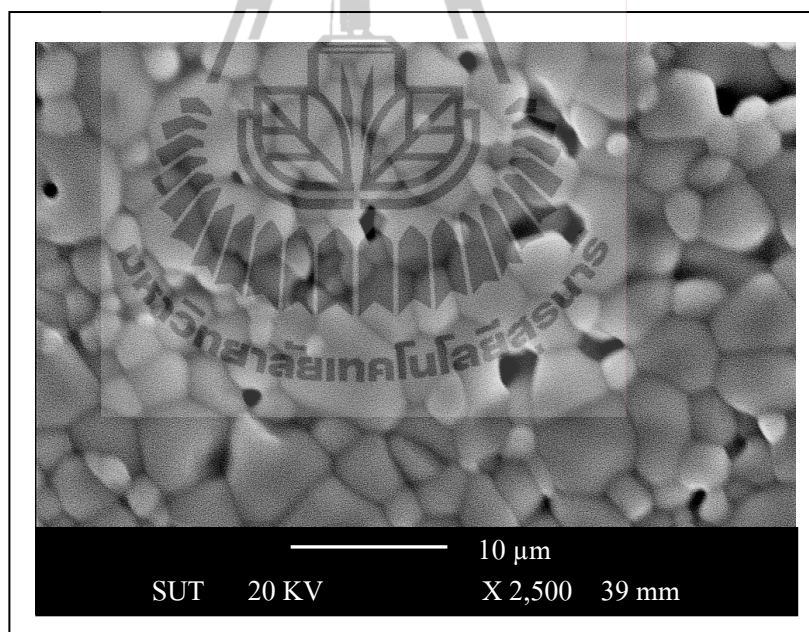
รูปที่ 4.25 โครงสร้างจุลภาคของ  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}CeO_3$  เฝานึกที่อุณหภูมิ  $1350^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



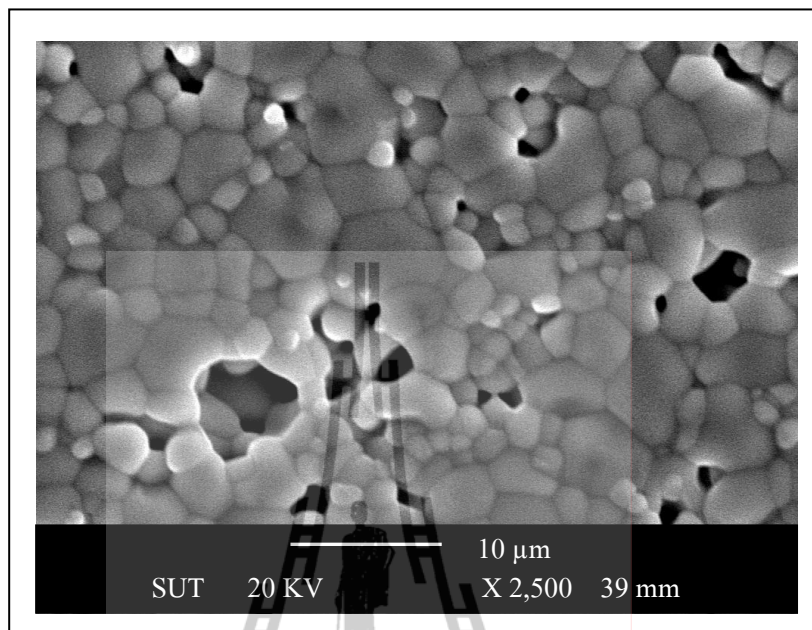
รูปที่ 4.26 โครงสร้างจุลภาคของ  $Ba_{0.8}Ca_{0.2}CeO_3$  เฝานึกที่อุณหภูมิ  $1350^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ดังนั้น ชิ้นงานที่มีการเติมสารเจือ Ca เข้าไป จะส่งผลให้ขนาดเกรนของ  $\text{BaCeO}_3$  ลดลง แต่เมื่อปริมาณของ Ca เพิ่มขึ้น ขนาดของเกรนมีแนวโน้มใหญ่ขึ้น และเมื่อเผาผนึกที่ อุณหภูมิสูงขึ้นจะส่งผลให้ชิ้นงานที่เติมสารเจือ Ca มีความหนาแน่นมากขึ้น แต่ก็ทำให้เกรนมีขนาด ใหญ่ขึ้นด้วย โดยชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CeO}_3$  ซึ่งเผาผนึกที่ อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะมี ขนาดเกรนเฉลี่ยเล็กที่สุด ประมาณ  $1 - 2 \mu\text{m}$  เมื่อพิจารณาโครงสร้างของชิ้นงานที่เติมสารเจือ Ca จะ พบรูพรุนเป็นจำนวนมาก ดังนั้นเพื่อกำจัดรูพรุนและเพิ่มความหนาแน่นให้กับชิ้นงาน จำเป็นต้อง เผาผนึกที่อุณหภูมิสูงกว่า  $1350^\circ\text{C}$  แต่ผลของการเพิ่มอุณหภูมิการเผาผนึกจะส่งผลทำให้ขนาดเกรน ใหญ่ขึ้น เมื่อขนาดเกรนใหญ่ขึ้นอาจส่งผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานต่ำลงได้

#### 4.3.1.5 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{Ba}_{1-x}\text{Ni}_x\text{CeO}_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$



รูปที่ 4.27 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{CeO}_3$  เผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

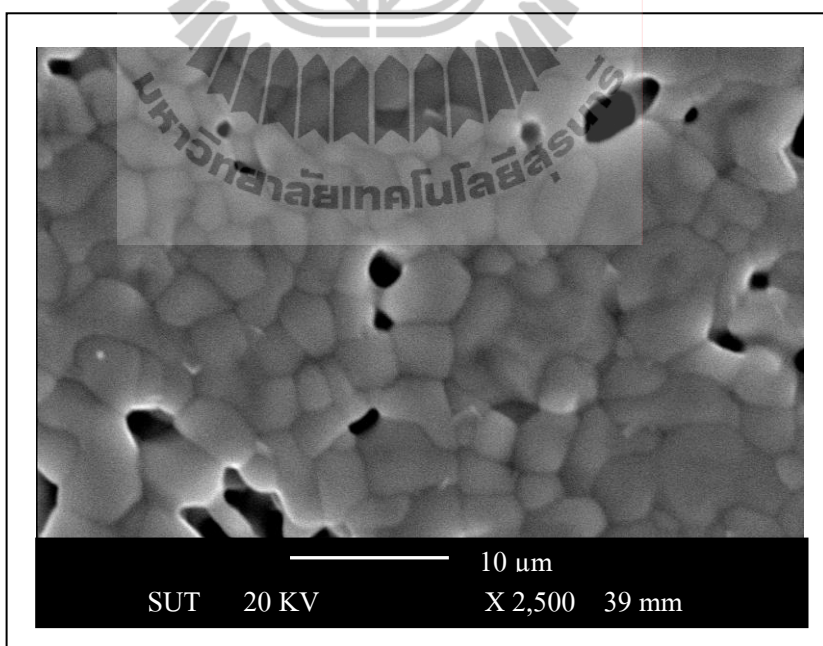


รูปที่ 4.28 โครงสร้างจุลภาคของ  $Ba_{0.8}Ni_{0.2}CeO_3$  เผาที่อุณหภูมิ  $1300^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

การเติมสารเจือ Ni ลงใน สูตร  $Ba_{1-x}Ni_xCeO_3$  เมื่อ  $x = 0.1$  และ  $0.2$  หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ  $1300^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยชิ้นงานที่เติมสารเจือ Ni เข้าไปในปริมาณ 10 โมลเปอร์เซ็นต์ แสดงได้ดังรูปที่ 4.27 พบว่าชิ้นงานจะมีความพรุนตัวสูง และความหนาแน่นต่ำกว่าชิ้นงาน  $BaCeO_3$  ที่เผาที่สภาวะเดียวกัน สำหรับรูปที่ 4.28 แสดงโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่เจือด้วย Ni ในปริมาณ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ พบว่าชิ้นงานจะมีความพรุนตัวสูง และความหนาแน่นต่ำกว่าชิ้นงาน  $Ba_{0.9}Ni_{0.1}CeO_3$  และ  $BaCeO_3$  ที่เผาที่สภาวะเดียวกัน ซึ่งชิ้นงานที่เจือด้วย Ni จะมีเกรนขนาดเล็กประมาณ  $1 - 2 \mu m$  และเกรนขนาดใหญ่ ประมาณ  $7 - 8 \mu m$  กระจายตัวอยู่ภายในชิ้นงาน

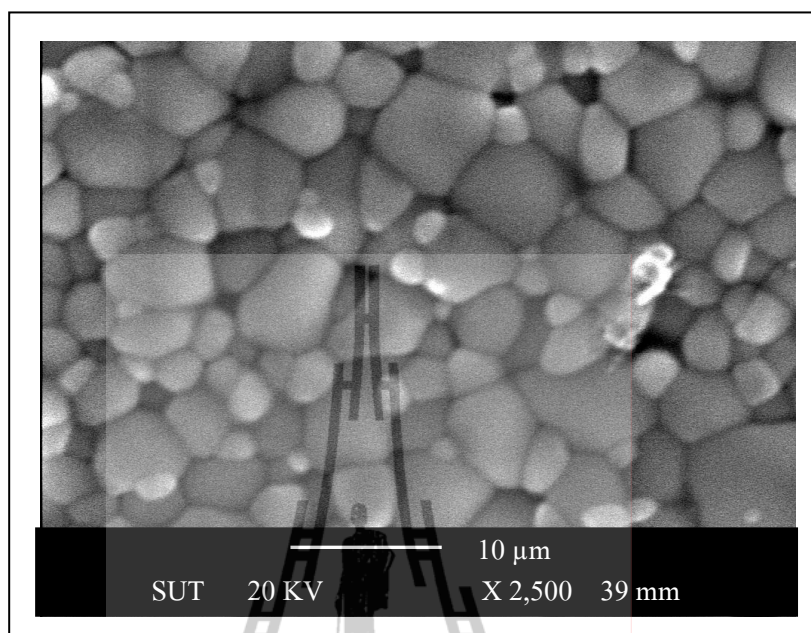
#### 4.3.1.6 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $Ba_{1-x}Mn_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$

การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่เติมสารเจือ Mn เข้าไป และทำการเผาที่อุณหภูมิ  $1450^{\circ}C$  ซึ่งเป็นการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่าชิ้นงาน  $BaCeO_3$  เนื่องจากชิ้นงานที่เติมสารเจือ Mn จะมีความหนาแน่นน้อยมากเมื่อเผาที่สภาวะเดียวกับ  $BaCeO_3$  ดังนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเพื่อให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น โดย รูปที่ 4.29 พบว่าโครงสร้างจุลภาคของ ชิ้นงานที่เติมสารเจือ ด้วย Mn เข้าไปใน  $BaCeO_3$  ปริมาณ 10 โมลเปอร์เซ็นต์ ( $Ba_{0.9}Mn_{0.1}CeO_3$ ) หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ  $1450^{\circ}C$  จะทำให้ ชิ้นงานมีขนาดเกรนเฉลี่ยใหญ่กว่า  $BaCeO_3$  ที่เผาที่อุณหภูมิ  $1350^{\circ}C$  โดยชิ้นงาน  $Ba_{0.9}Mn_{0.1}CeO_3$  จะมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ  $6 - 7 \mu m$  แต่เมื่อเพิ่มปริมาณการเติมสารเจือ Mn เป็น 20 โมลเปอร์เซ็นต์ ( $Ba_{0.8}Mn_{0.2}CeO_3$ ) พิจารณา ดังรูปที่ 4.30 พบว่า ชิ้นงาน  $Ba_{0.8}Mn_{0.2}CeO_3$  จะมีความหนาแน่นมากกว่า  $Ba_{0.9}Mn_{0.1}CeO_3$  นอกจากนี้ชิ้นงาน  $Ba_{0.8}Mn_{0.2}CeO_3$  ยังมีขนาด เกรน ใหญ่กว่า  $Ba_{0.9}Mn_{0.1}CeO_3$  ซึ่งเผาที่อุณหภูมิ  $1450^{\circ}C$  และชิ้นงาน  $BaCeO_3$  ที่เผาที่อุณหภูมิ  $1350^{\circ}C$  ด้วย โดยชิ้นงาน  $Ba_{0.8}Mn_{0.2}CeO_3$  จะมีเกรนขนาดเล็กและเกรนขนาดใหญ่เฉลี่ยประมาณ  $2 - 3$  และ  $7 - 8 \mu m$  ตามลำดับ



รูปที่ 4.29 โครงสร้างจุลภาคของ  $Ba_{0.9}Mn_{0.1}CeO_3$  เผาที่อุณหภูมิ  $1450^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



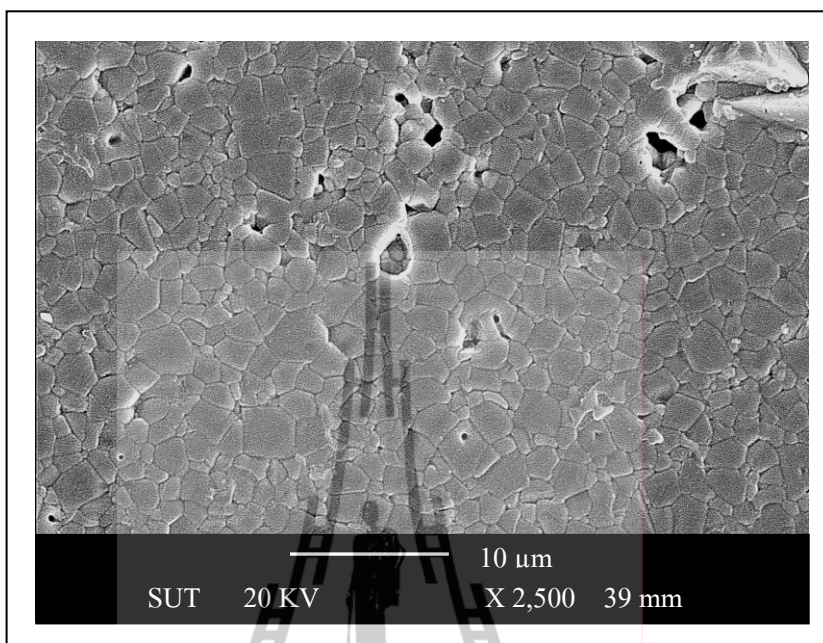


รูปที่ 4.30 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{CeO}_3$  เผาที่อุณหภูมิ  $1450^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

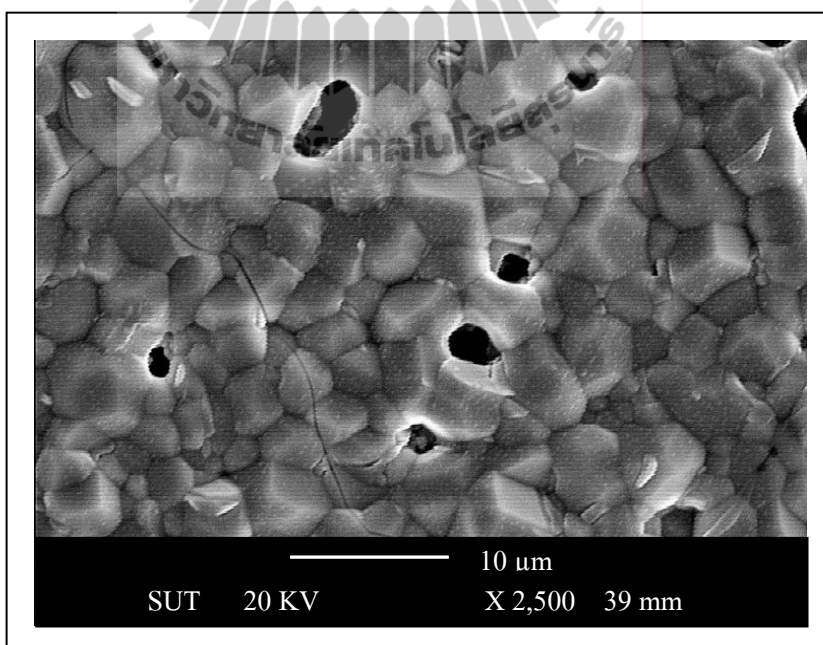
#### 4.3.1.7 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeO}_3$

เมื่อ  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  และ  $0.5$

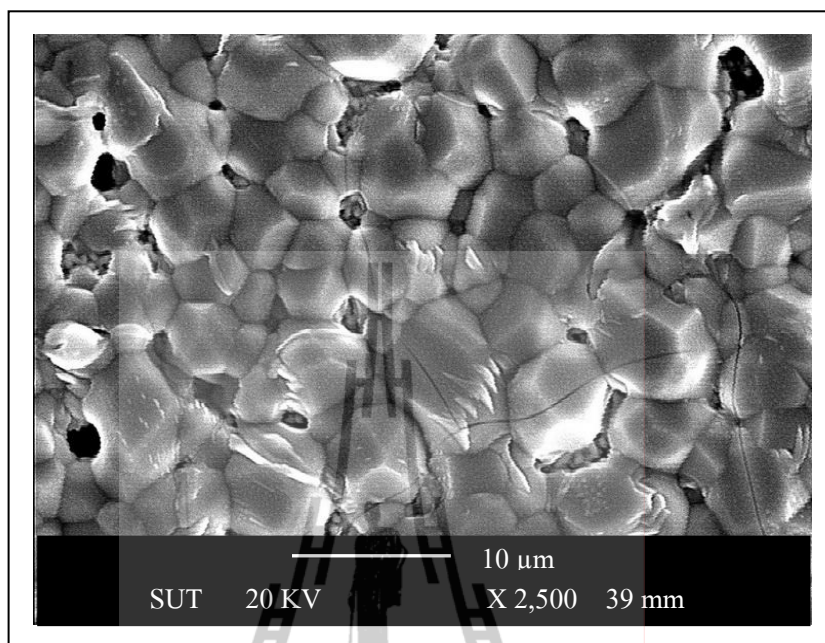
การเติมสารเจือชนิด Sr ในปริมาณ 10 - 50 โมลเปอร์เซ็นต์ แล้วสังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel และเผาที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน ดังรูปที่ 4.31 - 4.35 พบว่าการเติมสารเจือ Sr ในปริมาณที่มากขึ้น จะส่งผลให้ความหนาแน่นต่ำลง รวมทั้งขนาดเกรนใหญ่ขึ้นด้วย โดย ชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  จะมีความหนาแน่นสูงและขนาดเกรนเล็กกว่า  $\text{BaCeO}_3$  และชิ้นงานตัวอื่น ๆ ซึ่งเกรนของชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  จะมีขนาดเฉลี่ยประมาณ  $1 - 2 \mu\text{m}$  และเมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.32 - 4.35 ซึ่งแสดงโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeO}_3$  เมื่อ  $x = 0.2 - 0.5$  จะพบรอยแตกเกิดขึ้นที่ผิวของชิ้นงาน ซึ่งรอยแตกดังกล่าวเกิดจากขั้นตอนการขัดชิ้นงานก่อนการกัดผิวหน้าโดยใช้ความร้อน (thermal etching)



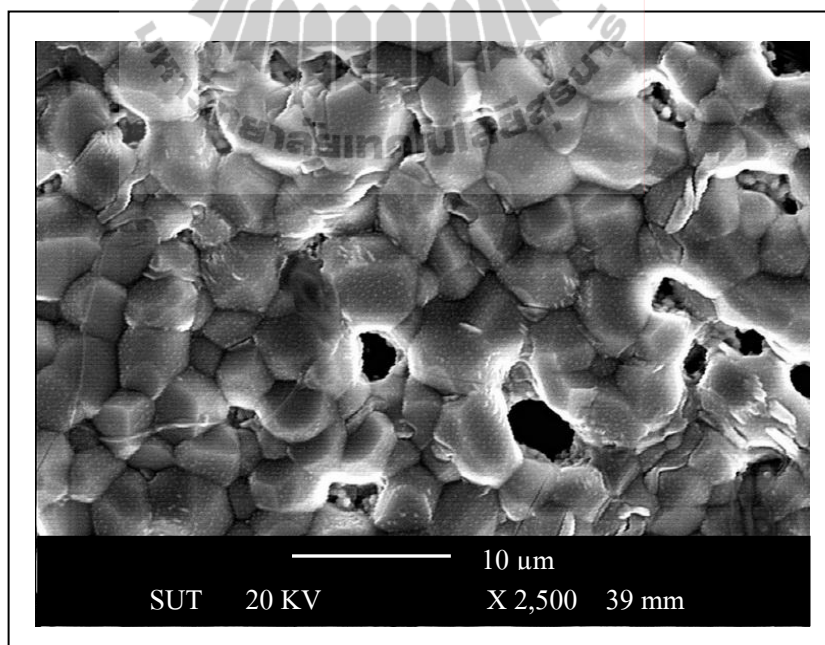
รูปที่ 4.31 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  เผาที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



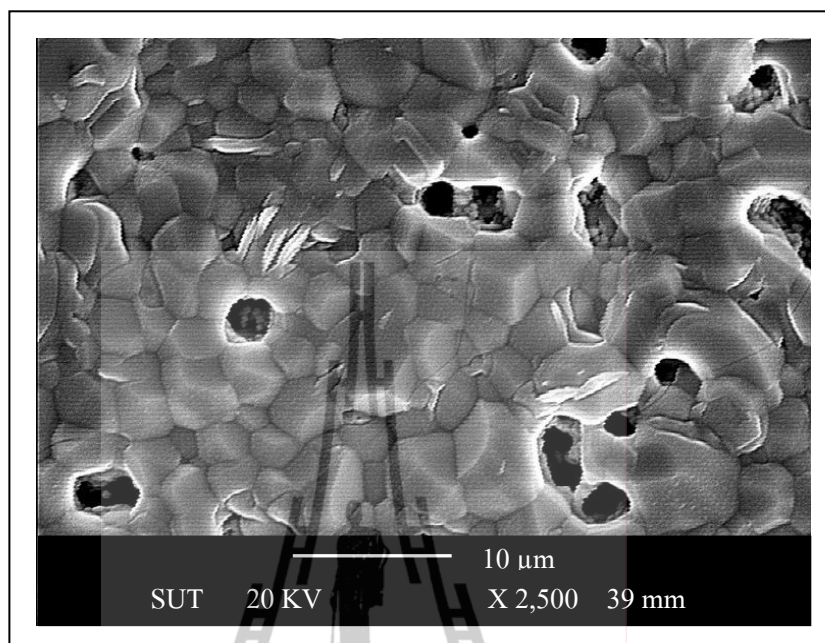
รูปที่ 4.32 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CeO}_3$  เผาที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.33 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CeO}_3$  เผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



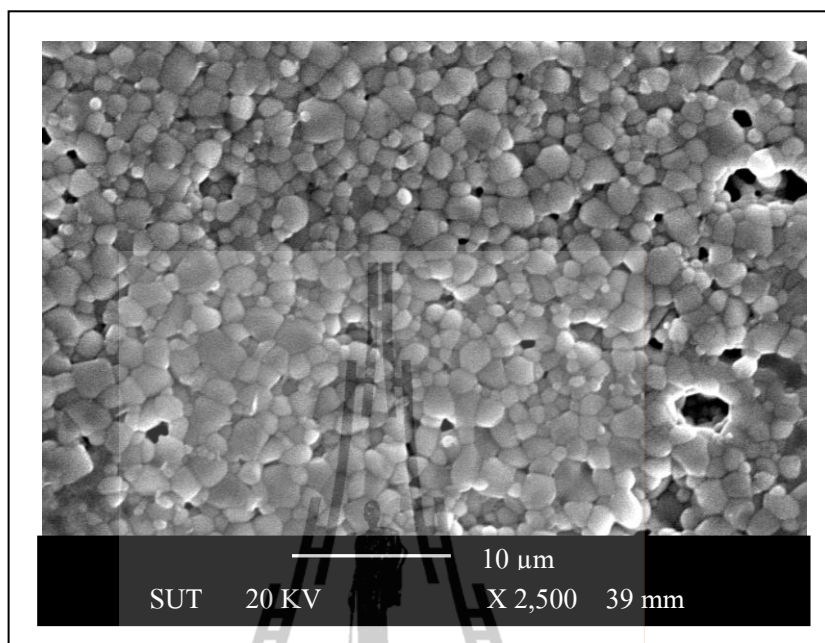
รูปที่ 4.34 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CeO}_3$  เผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



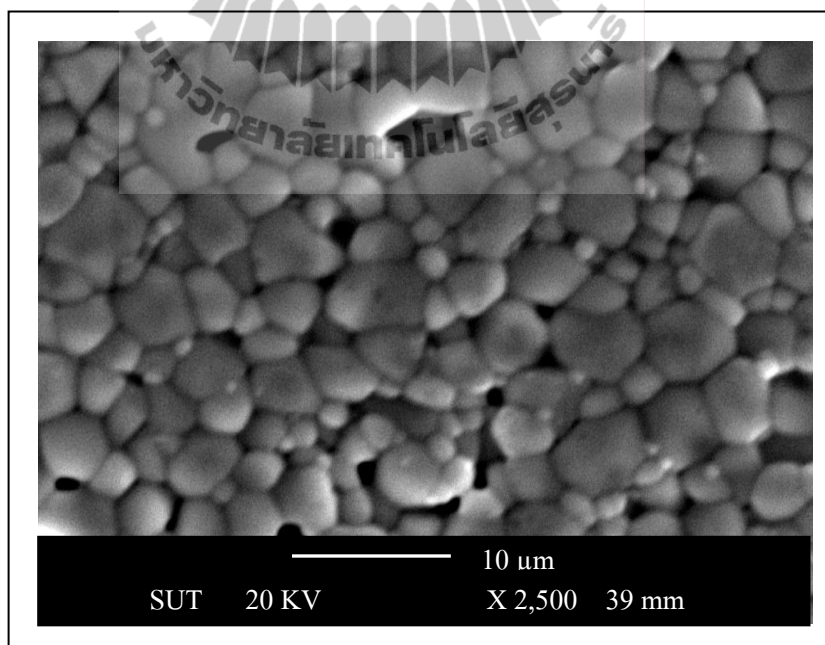
รูปที่ 4.35 โครงสร้างจุลภาคของ  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}CeO_3$  เผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.36 - 4.40 แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่เติมสารเจือด้วย Sr เข้าไปใน  $BaCeO_3$  ปริมาณ 10 - 50 โมลเปอร์เซ็นต์ หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าชิ้นงาน  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$  มีขนาดเกรนเฉลี่ยน้อยกว่า  $BaCeO_3$  และชิ้นงานที่เติมสารเจือ Sr ตัวอื่น ๆ โดยมีขนาดเกรนประมาณ 1 - 2  $\mu m$  แต่เมื่อเพิ่มปริมาณการเติมสารเจือ Sr ในปริมาณที่มากขึ้นจะทำให้ขนาดเกรนใหญ่ขึ้น

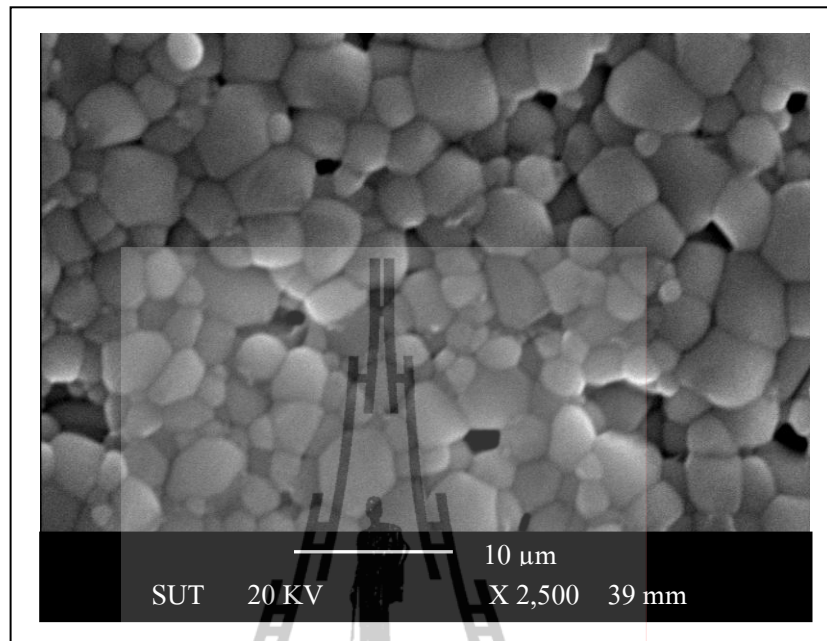
เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่เจือด้วย Sr แต่เผาผนึกที่อุณหภูมิต่างกัน พบว่าการเติมสารเจือ Sr ในปริมาณที่มากขึ้นมีผลต่อขนาดเกรนของชิ้นงานใหญ่ขึ้น จึงอาจมีผลต่อค่าการนำไฟฟ้า



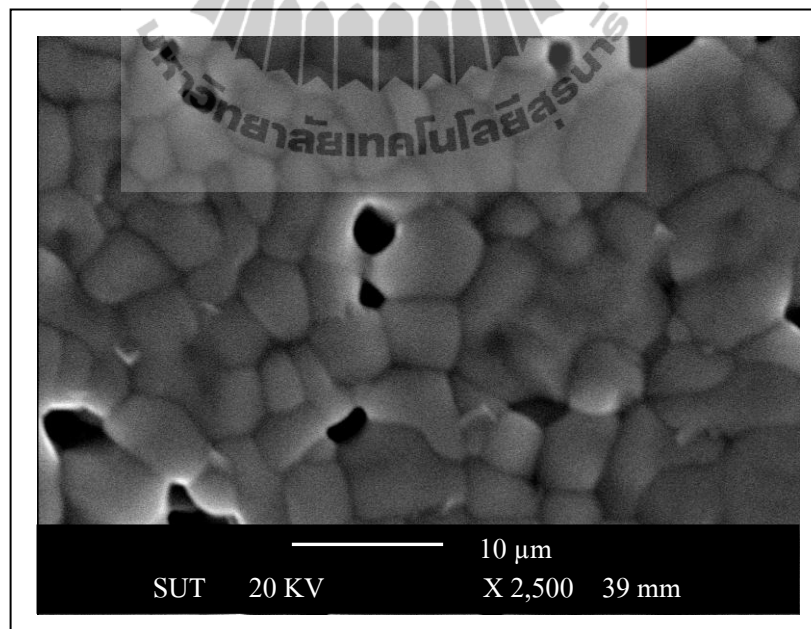
รูปที่ 4.36 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  เผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



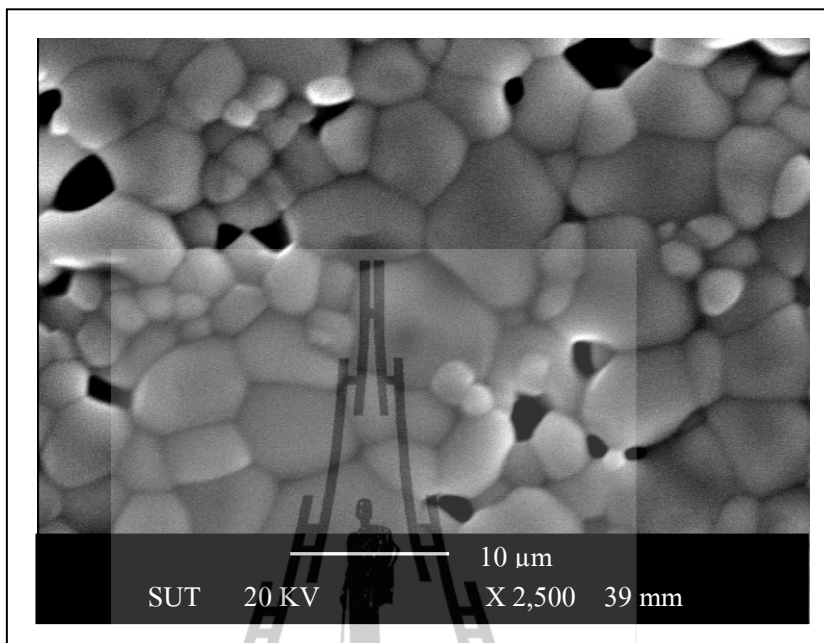
รูปที่ 4.37 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CeO}_3$  เผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.38 โครงสร้างจุลภาคของ  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}CeO_3$  เฝานึกที่อุณหภูมิ  $1350^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.39 โครงสร้างจุลภาคของ  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}CeO_3$  เฝานึกที่อุณหภูมิ  $1350^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

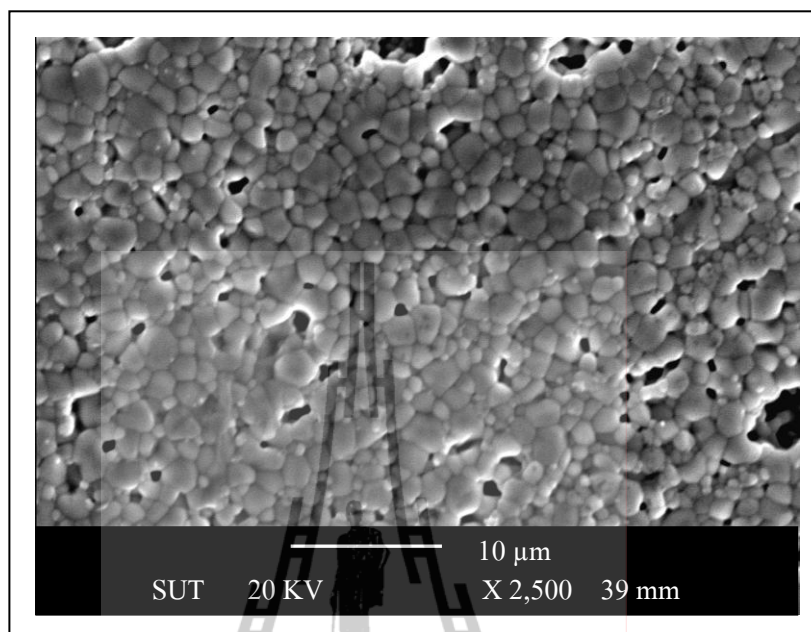


รูปที่ 4.40 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CeO}_3$  เผาที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

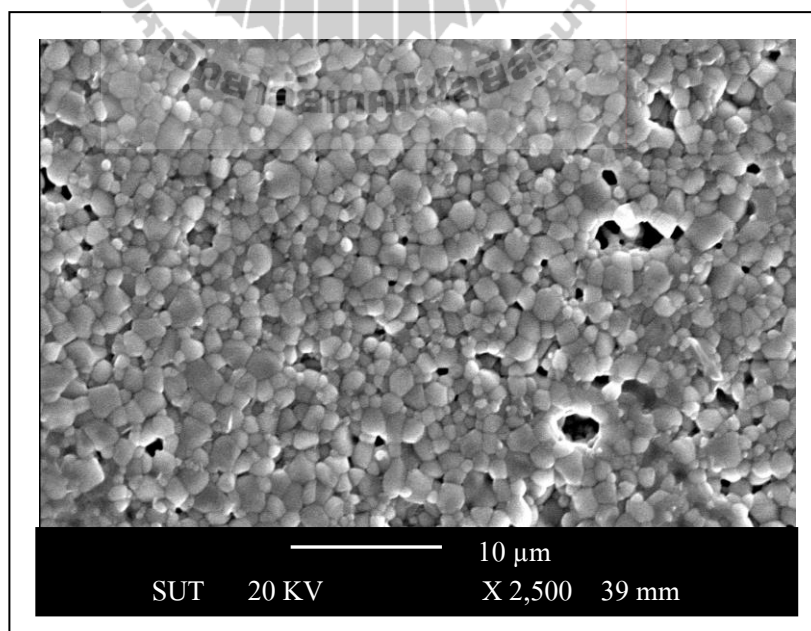
#### 4.3.1.8 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$

เมื่อ  $y = 0.1$  และ  $0.2$

การวิเคราะห์ โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$  เมื่อ  $y = 0.1$  และ  $0.2$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.41 - 4.42 พบว่า ชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  จะมีความหนาแน่นประมาณ  $5.66 \text{ g/cm}^3$  ซึ่งสูงกว่าชิ้นงานอื่น ๆ แต่ชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  และ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  จะมีขนาดของเกรนเท่า ๆ กัน ประมาณ  $1 - 2 \mu\text{m}$  เมื่อทำการ เผาที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.43 - 4.44 จะทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  และ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  มีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ  $1 - 2$  และ  $2 - 3 \mu\text{m}$  ดังนั้น จากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่เจือด้วย Sr-Y ในปริมาณที่มากขึ้น จะส่งผลให้ชิ้นงานมีขนาดเกรนใหญ่ขึ้นด้วย และอาจส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้า

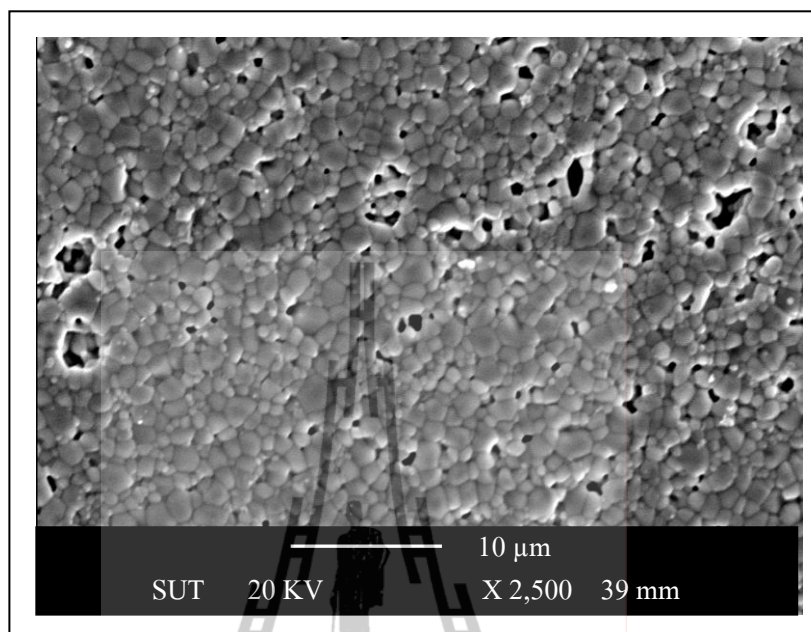


รูปที่ 4.41 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  เฝื่อนิกที่อุณหภูมิ  $1300^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

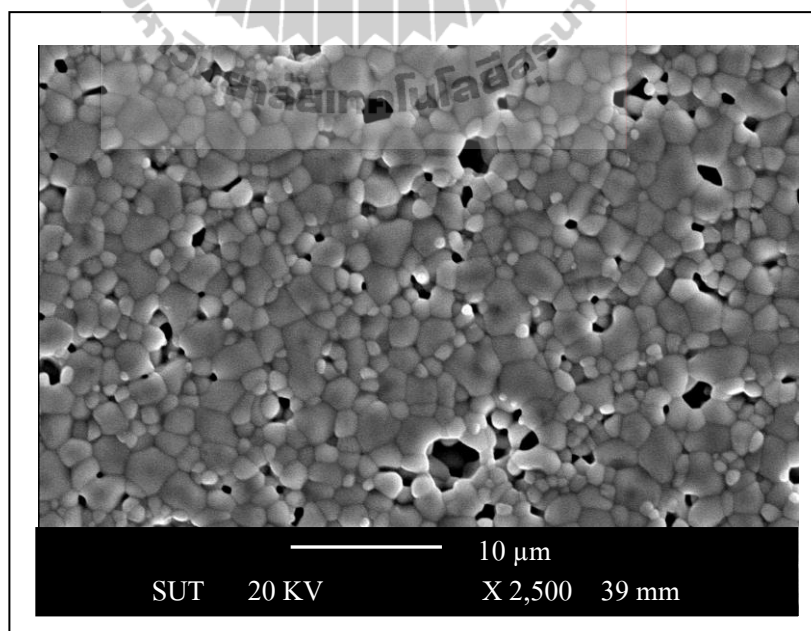


รูปที่ 4.42 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  เฝื่อนิกที่อุณหภูมิ  $1300^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง





รูปที่ 4.43 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  เฝื่อนิกที่อุณหภูมิ  $1350^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

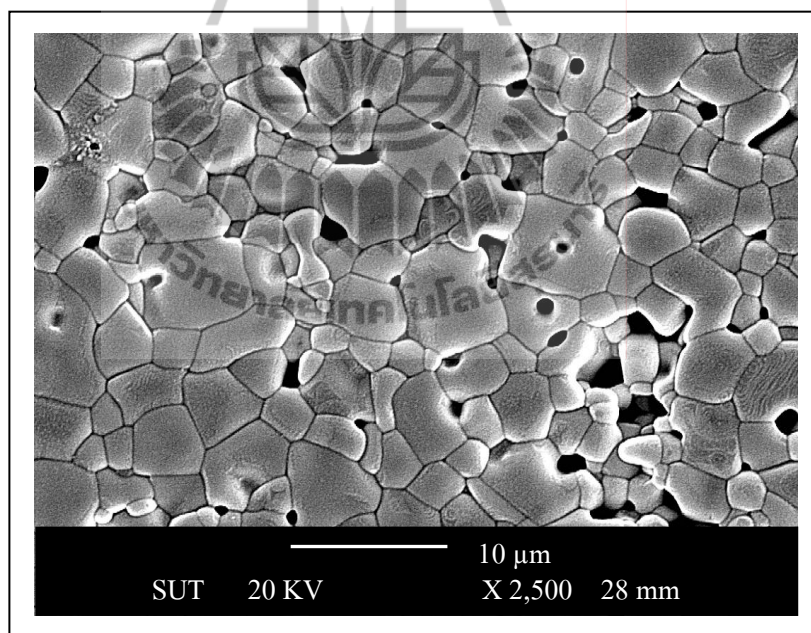


รูปที่ 4.44 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  เฝื่อนิกที่อุณหภูมิ  $1350^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

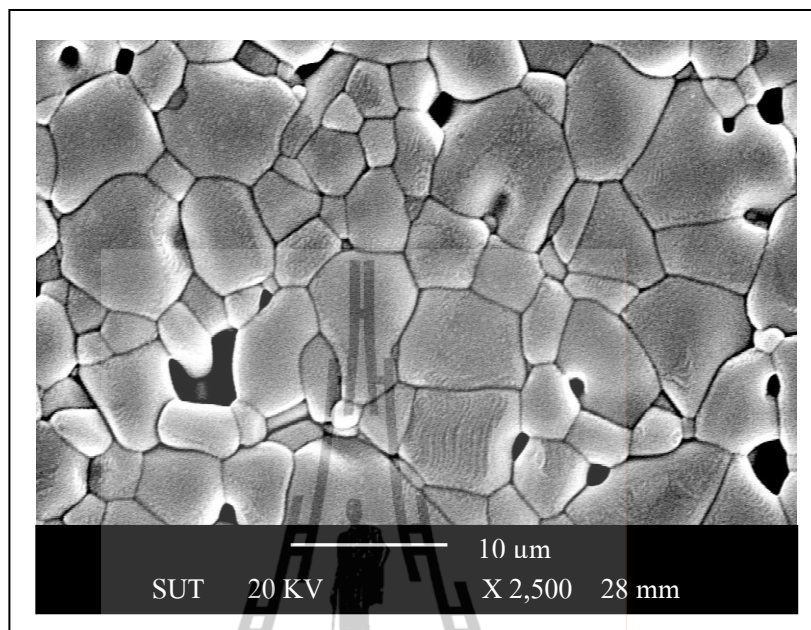
### 4.3.2 สารประกอบที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction

#### 4.3.2.1 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบพื้นฐาน $\text{BaCeO}_3$

การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1350 และ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 4.45 - 4.46 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.45 พบว่าชิ้นงานที่เผาที่ 1350°C จะมีรูพรุนมาก และพบรูพรุนภายในเกรน ความหนาแน่นค่อนข้างต่ำ และจะมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 4 - 5  $\mu\text{m}$  แต่เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  มีความหนาแน่น เท่ากับ 78.30% ของ theoretical density ดังแสดงดังรูปที่ 4.46 แสดงโครงสร้างจุลภาคของ  $\text{BaCeO}_3$  หลังเผาที่อุณหภูมิ 1400°C จะทำให้ชิ้นงานมีรูพรุนลดลง และความหนาแน่นที่สูงขึ้น โดยขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ประมาณ 5 - 6  $\mu\text{m}$  ดังนั้นการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะทำให้สารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction มีความหนาแน่นที่สูงขึ้น รวมทั้งขนาดเกรนที่ใหญ่ขึ้นด้วย



รูปที่ 4.45 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{BaCeO}_3$  เผาที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

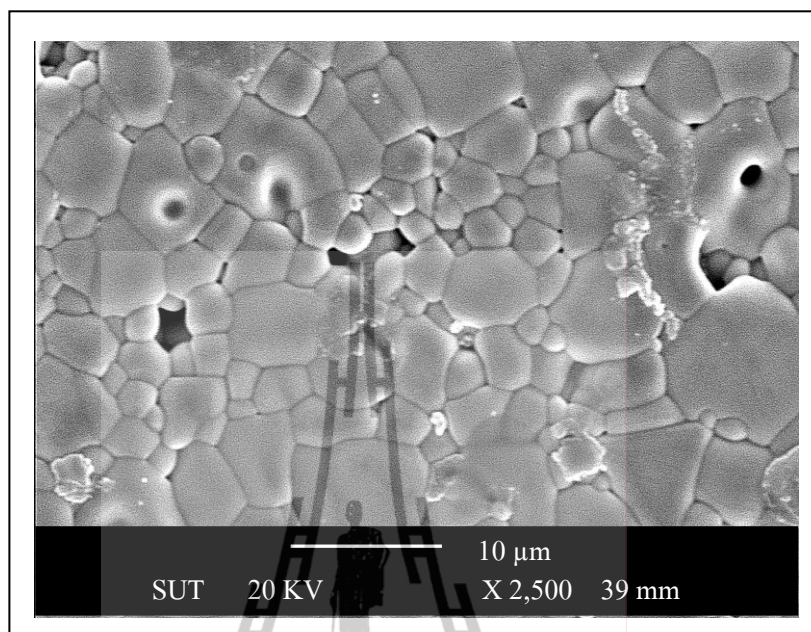


รูปที่ 4.46 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{BaCeO}_3$  เผาที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

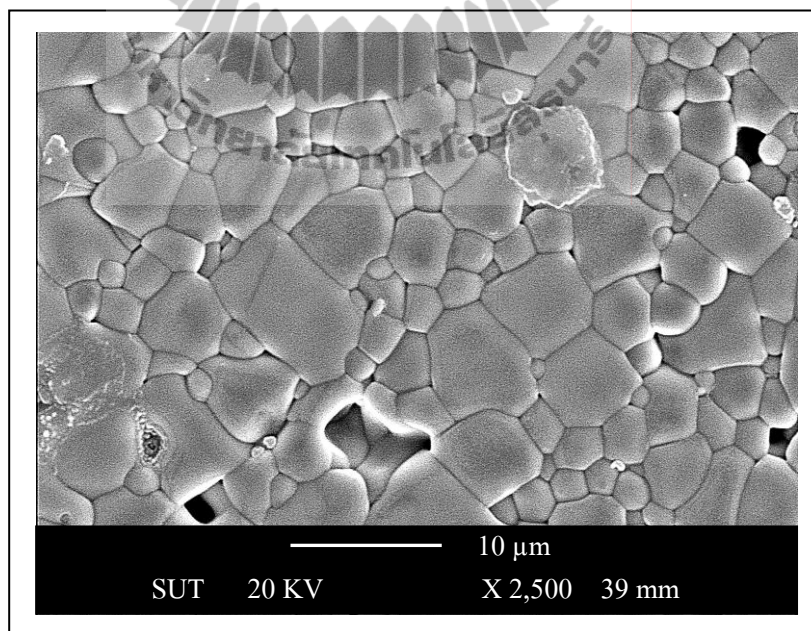
#### 4.3.2.2 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{CeO}_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$

การเติมสารเจือ Li ลงในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ จะต้องทำการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่าสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  นั่นคือจะต้องเผาที่อุณหภูมิสูงถึง  $1450^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อเพิ่มความหนาแน่นให้กับชิ้นงาน โดย รูปที่ 4.47 - 4.48 แสดงโครงสร้างจุลภาคของส่วนผสมที่เติมสารเจือด้วย Li เข้าไปใน  $\text{BaCeO}_3$  ปริมาณ 10 - 20 โมลเปอร์เซ็นต์ หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ  $1450^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าชิ้นงาน ที่เติมสารเจือ Li จะมีขนาดเกรนเฉลี่ยใหญ่กว่า  $\text{BaCeO}_3$  ซึ่งเผาที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  โดยที่ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{CeO}_{3-\delta}$  และ  $\text{Ba}_{0.8}\text{Li}_{0.2}\text{CeO}_{3-\delta}$  เท่ากับ 6 - 7 และ 7 - 8  $\mu\text{m}$  ตามลำดับ

ดังนั้น จะเห็นได้ว่าการเติมสารเจือ Li เข้าไป จะส่งผลให้ต้องใช้อุณหภูมิในการเผาที่สูงขึ้น รวมทั้งขนาดเกรนที่ใหญ่ขึ้นด้วย จึงอาจส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่เติมสารเจือ Li

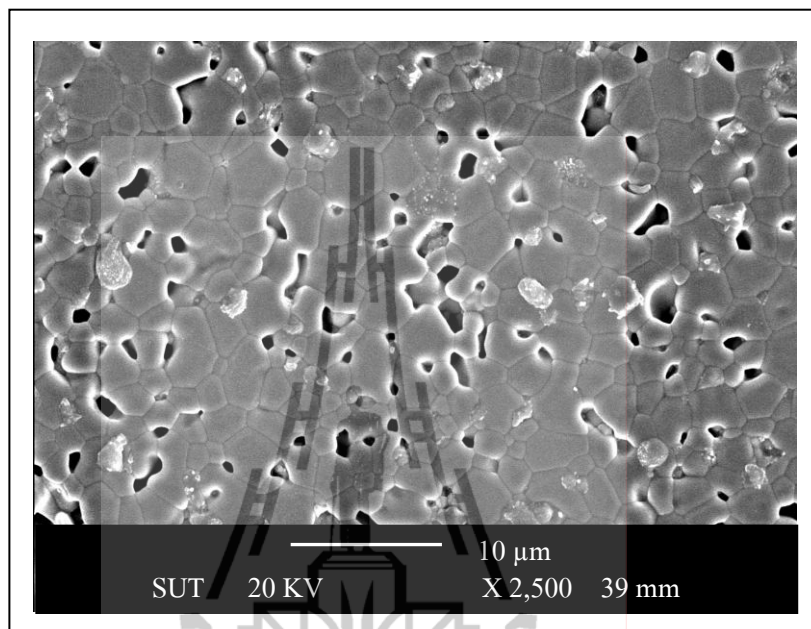


รูปที่ 4.47 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{CeO}_{3-\delta}$  เผาที่อุณหภูมิ  $1450^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

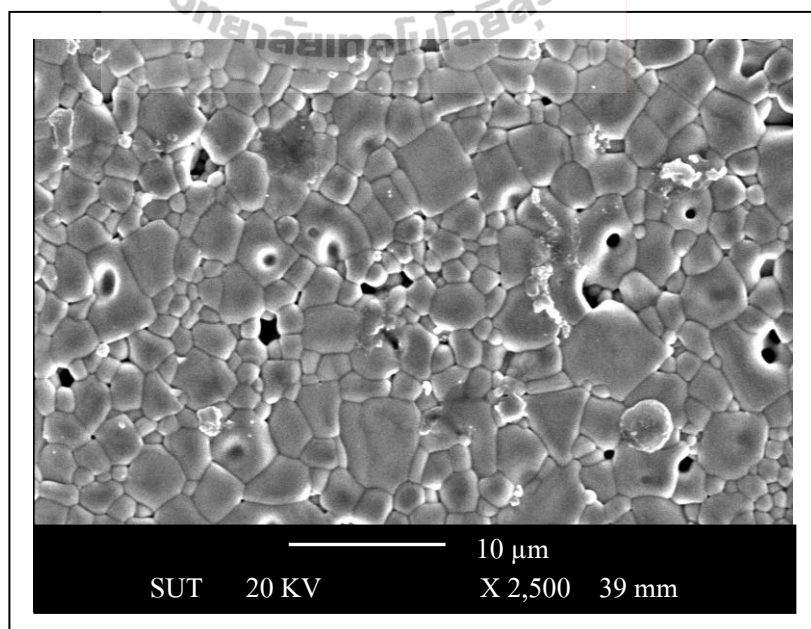


รูปที่ 4.48 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.8}\text{Li}_{0.2}\text{CeO}_{3-\delta}$  เผาที่อุณหภูมิ  $1450^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

#### 4.3.2.3 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $Ba_{1-x}K_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$



รูปที่ 4.49 โครงสร้างจุลภาคของ  $Ba_{0.9}K_{0.1}CeO_{3-\delta}$  เผาที่อุณหภูมิ  $1400^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.50 โครงสร้างจุลภาคของ  $Ba_{0.8}K_{0.2}CeO_{3-\delta}$  เผาที่อุณหภูมิ  $1400^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

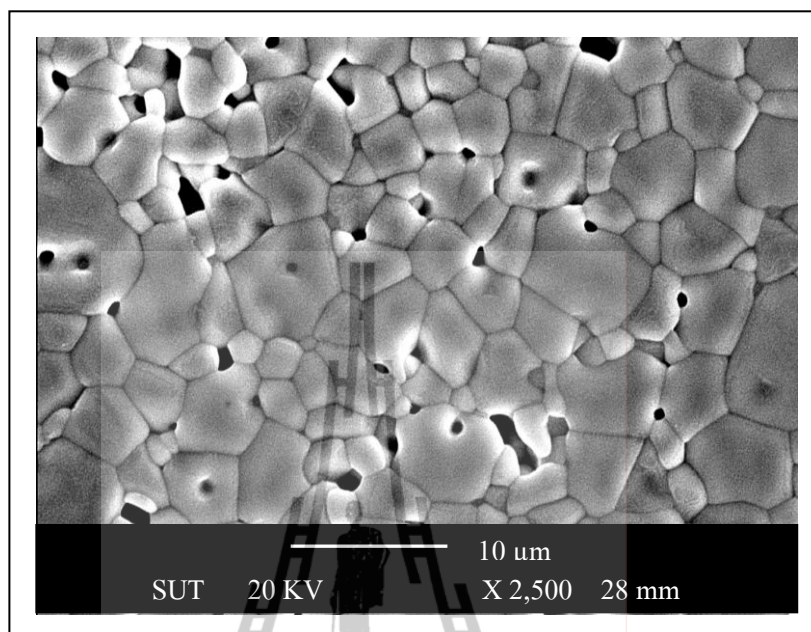
จากรูปที่ 4.49 - 4.50 แสดงโครงสร้างจุลภาคของ ชิ้นงาน  $Ba_{1-x}K_xCeO_{3-δ}$  เมื่อ  $x = 0.1$  และ  $0.2$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction หลัง ผ่าน การเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1400^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าชิ้นงาน  $Ba_{0.9}K_{0.1}CeO_{3-δ}$  จะมีรูพรุนเกิดขึ้นจำนวนมาก รวมทั้งค่าความหนาแน่นต่ำกว่าชิ้นงาน  $BaCeO_3$  ที่เผาผนึกที่สภาวะเดียวกัน โดยที่ความหนาแน่นของชิ้นงานเฉลี่ยมีค่าประมาณ  $4.57 \text{ g/cm}^3$  สำหรับชิ้นงาน  $Ba_{0.8}K_{0.2}CeO_{3-δ}$  พบว่าชิ้นงานมีความหนาแน่นเท่ากับ  $4.78 \text{ g/cm}^3$  ซึ่งมีค่าสูงกว่าและขนาดเกรนใหญ่กว่าชิ้นงาน  $Ba_{0.9}K_{0.1}CeO_{3-δ}$  โดยขนาดเกรนของชิ้นงานที่เติมสารเจือ K เข้าไป จะมีขนาดใกล้เคียงกับ  $BaCeO_3$  ซึ่งอยู่ในช่วง  $5 - 6 \mu\text{m}$ .

#### 4.3.2.4 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$

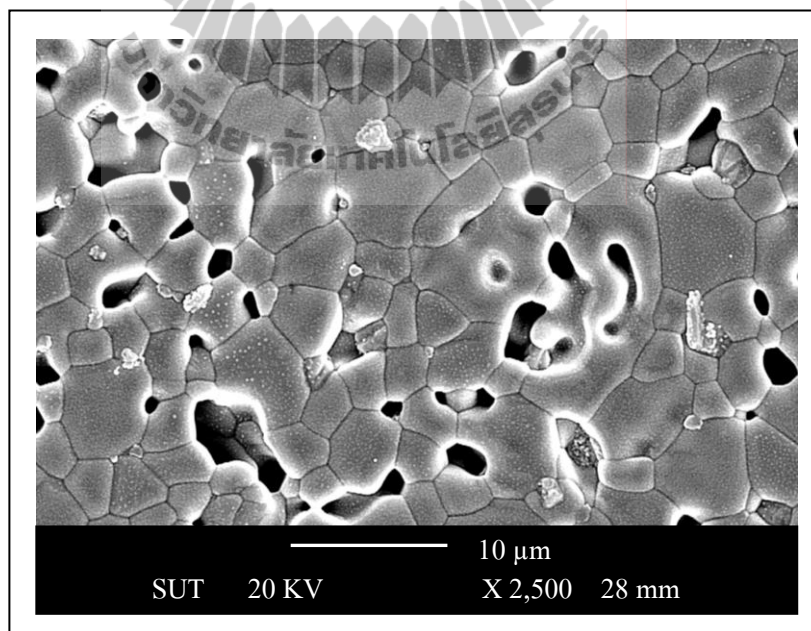
เมื่อ  $x = 0.1$   $0.2$  และ  $0.3$

การเติมสารเจือชนิด Sr ในปริมาณ 10 - 30 โมลเปอร์เซ็นต์ แล้วสังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction และเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน ดังรูปที่ 4.51 - 4.53 พบว่าการเติมสารเจือ Sr ในปริมาณที่มากขึ้น จะส่งผลให้ความหนาแน่นต่ำลง รวมทั้งขนาดเกรนใหญ่ขึ้นด้วย ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับการเตรียมด้วยวิธี citrate gel โดย ชิ้นงาน  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$  จะมีความหนาแน่นสูงและขนาดเกรนเล็กกว่า  $BaCeO_3$  และชิ้นงานตัวอื่น ๆ ซึ่งเกรนของชิ้นงาน  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$  จะมีขนาดเฉลี่ยประมาณ  $3 - 4 \mu\text{m}$  โดยชิ้นงาน  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$  จะมีความหนาแน่นสูงถึง  $5.73 \text{ g/cm}^3$  และจากรูปที่ 4.54 - 4.56 แสดงภาพ โครงสร้างจุลภาคของ ชิ้นงาน ที่เติมสารเจือ ด้วย Sr เข้าไปใน  $BaCeO_3$  ปริมาณ 10 - 30 โมลเปอร์เซ็นต์ หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1400^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าชิ้นงาน  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$  มีขนาดเกรน เล็กลงน้อยกว่า  $BaCeO_3$  และ ชิ้นงานที่เติมสารเจือ Sr ตัวอื่น ๆ โดยมีขนาดเกรนประมาณ  $4 - 5 \mu\text{m}$  แต่เมื่อเพิ่มปริมาณการเติมสารเจือ Sr ในปริมาณที่มากขึ้นจะทำให้ขนาดเกรนใหญ่ขึ้น โดยที่ชิ้นงาน  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$  จะมีความหนาแน่นสูงสุดและมีค่าประมาณ  $5.81 \text{ g/cm}^3$

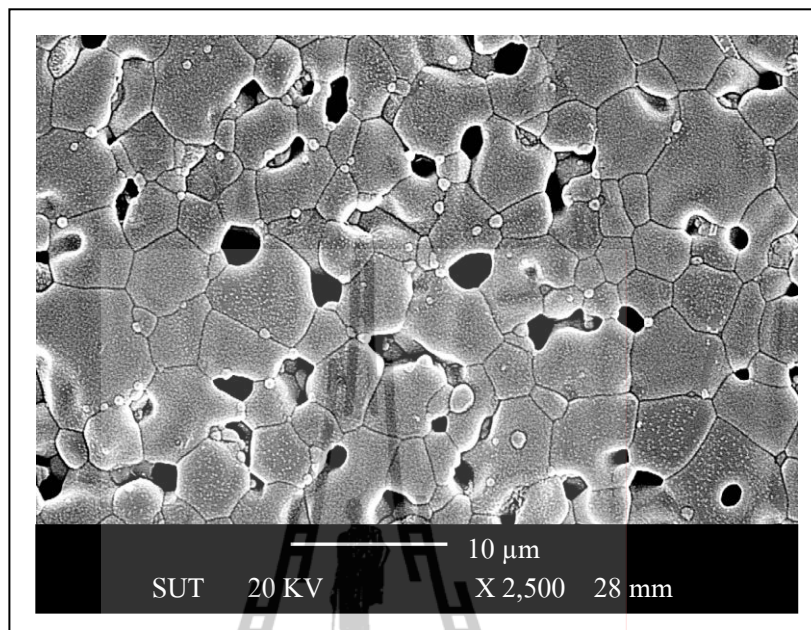
การเติมสารเจือ Sr เข้าไปและสังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction พบว่าการเผาผนึกชิ้นงานที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะส่งผลให้ขนาดเกรนใหญ่ขึ้นด้วย โดย ข้อมูลเกี่ยวกับขนาดของเกรนและความหนาแน่น ของชิ้นงาน ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel และ solid state reaction จะแสดงดังตารางที่ 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ



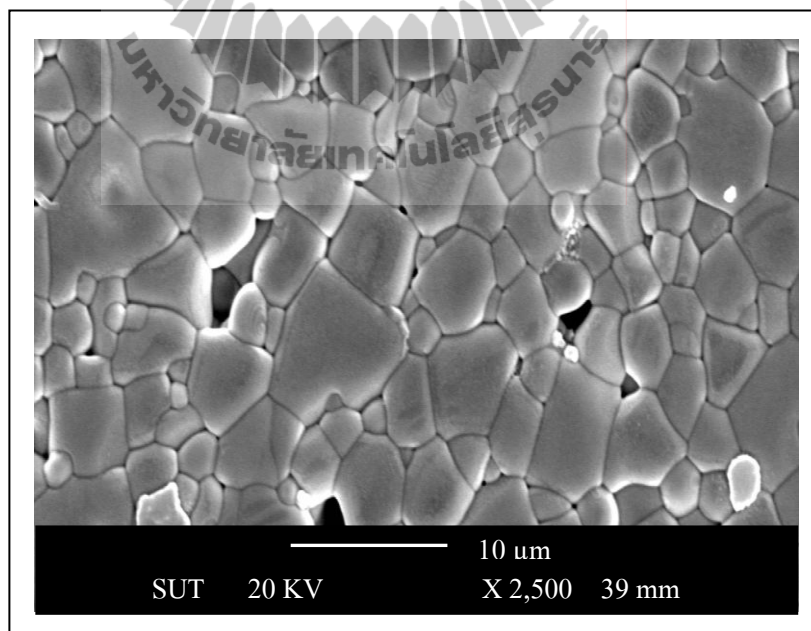
รูปที่ 4.51 โครงสร้างจุลภาคของ  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$  เผาที่อุณหภูมิ  $1350^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.52 โครงสร้างจุลภาคของ  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}CeO_3$  เผาที่อุณหภูมิ  $1350^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

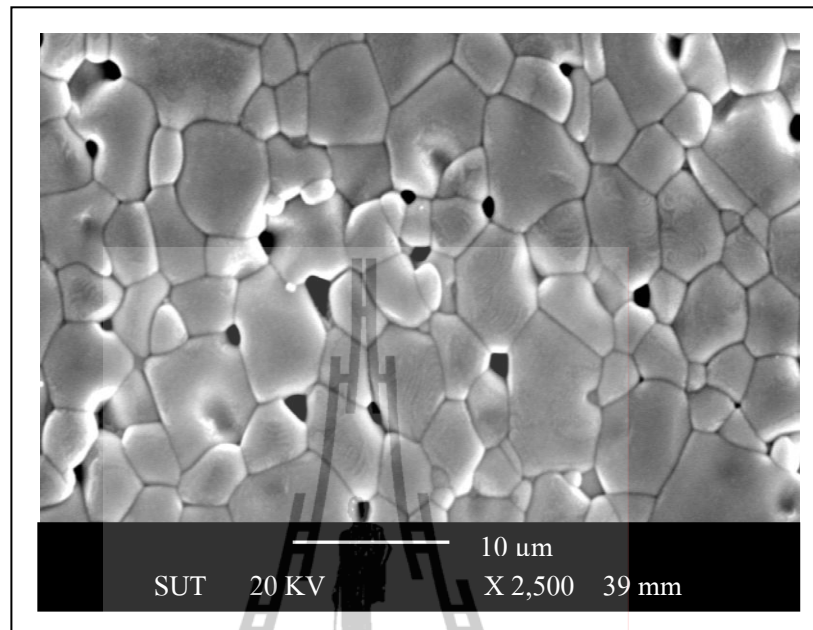


รูปที่ 4.53 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CeO}_3$  เผาที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

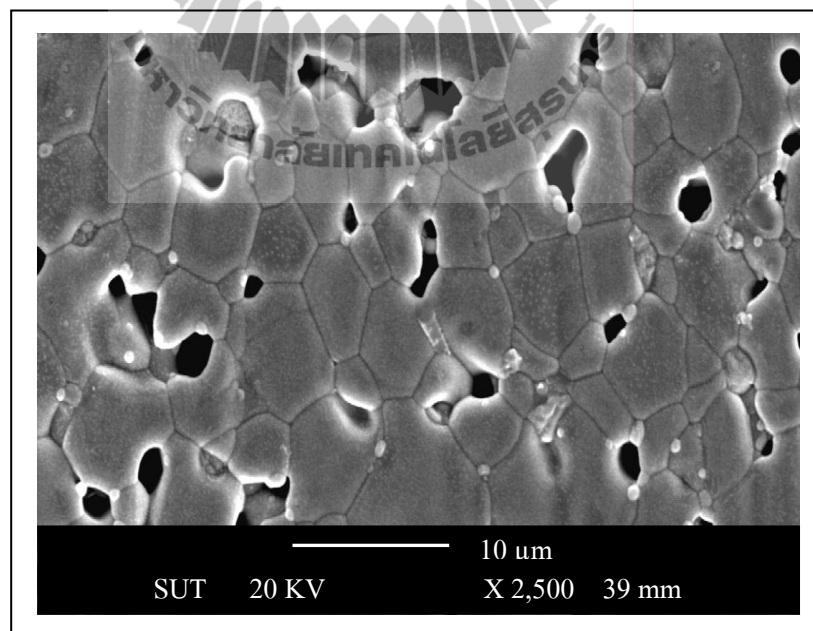


รูปที่ 4.54 โครงสร้างจุลภาคของ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  เผาที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง





รูปที่ 4.55 โครงสร้างจุลภาคของ  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}CeO_3$  เฝ้านึกที่อุณหภูมิ  $1400^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.56 โครงสร้างจุลภาคของ  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}CeO_3$  เฝ้านึกที่อุณหภูมิ  $1400^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนเฉลี่ยของสารประกอบที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel หลังจากผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิที่ต่างกัน

สูตรสารประกอบ	อุณหภูมิในการเผาผนึก (°C)	ความหนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
BaCeO <sub>3</sub>	1300	4.93	4-5
BaCeO <sub>3</sub>	1350	5.03	4-5
Ba <sub>0.9</sub> Li <sub>0.1</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1450	-	7-8
Ba <sub>0.8</sub> Li <sub>0.2</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1450	-	6-7
Ba <sub>0.9</sub> Na <sub>0.1</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1450	-	7-8
Ba <sub>0.8</sub> Na <sub>0.2</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1350	5.26	8-9
Ba <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	5.50	1-2
Ba <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	5.44	2-3
Ba <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	5.62	2-3
Ba <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	5.56	3-4
Ba <sub>0.9</sub> Ni <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	-	7-8
Ba <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	-	7-8
Ba <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	1450	-	6-7
Ba <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1450	-	7-8
Ba <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	5.62	1-2
Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	5.43	2-3
Ba <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	5.37	3-4
Ba <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	5.16	3-4
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	5.09	4-5
Ba <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	5.85	2-3
Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	5.54	3-4
Ba <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	5.51	5-6
Ba <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	5.49	5-6
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	5.24	7-8

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนเฉลี่ยของสารประกอบที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel หลังจากผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิที่ต่างกัน (ต่อ)

สูตรสารประกอบ	อุณหภูมิในการเผาผนึก (°C)	ความหนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )	ขนาดเกรนเฉลี่ย (µm)
Ba <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	1300	5.66	1-2
Ba <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	1300	5.54	1-2
Ba <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	1350	5.72	1-2
Ba <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	1350	5.61	2-3

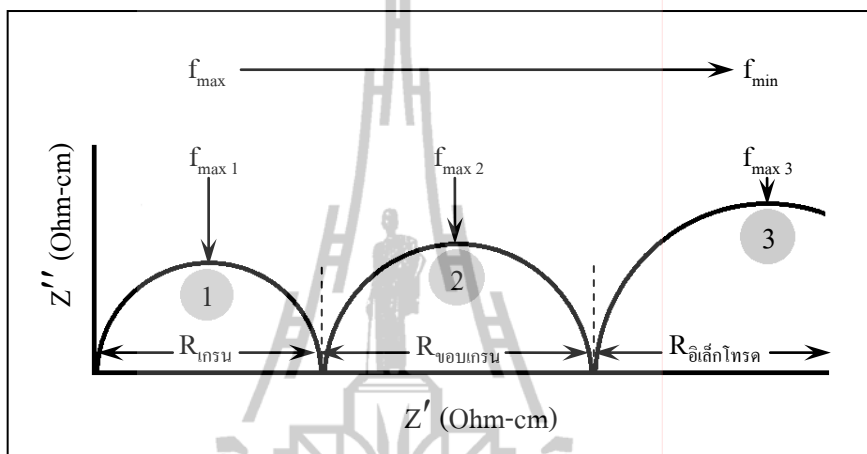
ตารางที่ 4.4 แสดงค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนเฉลี่ยของสารประกอบที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction หลังจากผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิที่ต่างกัน

สูตรสารประกอบ	อุณหภูมิในการเผาผนึก (°C)	ความหนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )	ขนาดเกรนเฉลี่ย (µm)
BaCeO <sub>3</sub>	1350	4.76	4-5
BaCeO <sub>3</sub>	1400	4.98	5-6
Ba <sub>0.9</sub> Li <sub>0.1</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1450	-	6-7
Ba <sub>0.8</sub> Li <sub>0.2</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1450	-	7-8
Ba <sub>0.9</sub> K <sub>0.1</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1400	-	5-6
Ba <sub>0.8</sub> K <sub>0.2</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1400	-	5-6
Ba <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	5.73	3-4
Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	5.56	4-5
Ba <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	5.46	4-5
Ba <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	1400	5.81	4-5
Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1400	5.60	4-5
Ba <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CeO <sub>3</sub>	1400	5.53	5-6

หมายเหตุ : - คือ ชิ้นงานมีความหนาแน่นต่ำ

#### 4.4 การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบหลังผ่านการเผาผนึก

การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิค Cole-Cole plot โดยใช้เครื่องอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี (impedance spectroscopy) โดยทั่วไป จะพบส่วนโค้ง ซึ่งเป็นลักษณะคล้ายครึ่งวงกลมเกิดขึ้น 3 ส่วน ดังแสดงในรูปที่ 4.57



รูปที่ 4.57 ลักษณะของ impedance spectra โดยทั่วไป

โดยที่ ส่วนโค้งที่ 1 คือส่วนโค้งที่เกิดขึ้นจากความต้านทานภายในเกรน (crystal lattice)  
 ส่วนโค้งที่ 2 คือส่วนโค้งที่เกิดขึ้นจากความต้านทานที่ขอบเกรน (grain boundary)  
 ส่วนโค้งที่ 3 คือส่วนโค้งของอิเล็กโทรดของชิ้นงาน

โดยบนแกน x แสดงถึงค่า  $Z'$  หรือความต้านทานส่วนจริง (real part) และแกน y คือ  $Z''$  หรือความต้านทานส่วนจินตภาพ (imaginary part) ซึ่งค่าบนแกน y มีค่าเป็นลบ และทั้งสองแกนมีหน่วย คือ โอห์ม (ohm-cm,  $\Omega$ -cm) ซึ่งแต่ละจุดบนส่วนโค้งจะแสดงค่าความต้านทานที่ความถี่หนึ่งๆ โดยแสดงจากความถี่สูงทางซ้ายมือไปหาความถี่ต่ำทางขวามือ

ส่วนกรณีที่ไม่พบส่วนโค้งครบทั้ง 3 ส่วน อาจมีสาเหตุมาจากความต้านทานภายในเกรนหรือขอบเกรนในวัสดุมีค่าต่ำมาก หรืออาจอยู่นอกช่วงความถี่ที่เครื่องมือจะสามารถวัดได้ ซึ่งการตรวจสอบว่าส่วนโค้งที่เกิดขึ้นเป็นความต้านทานของส่วนใดนั้นสามารถพิจารณาจากค่าความเก็บประจุ (capacitance, C) มีหน่วยเป็น ฟารัด (farad, F) ซึ่งสามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 4.1

$$2\pi f_{\max} RC = 1 \quad (4.1)$$

โดยที่  $f_{\max}$  คือ ความถี่ ณ จุดสูงสุดของส่วนโค้งที่พิจารณา มีหน่วยเป็น เฮิรตซ์ (hertz, Hz)

R คือ ความกว้างของส่วนโค้งบนแกน x มีหน่วยเป็น โอห์ม

โดยเมื่อค่าความเก็บประจุที่คำนวณได้มีหน่วยอยู่ในช่วง  $\text{pF}$  ( $10^{-12}\text{F}$ ) แสดงว่าส่วนโค้งนั้นเกิดจากความต้านทานภายในเกรนของวัสดุ หากค่าความเก็บประจุที่คำนวณได้อยู่ในช่วง  $\text{nF}$  ( $10^{-9}\text{F}$ ) และ  $\mu\text{F}$  ( $10^{-6}\text{F}$ ) แสดงว่าส่วนโค้งนั้นเกิดจากความต้านทานที่ขอบเกรนของวัสดุและอิเล็กโทรดตามลำดับ (Abram, E.J., Sinclair, D.C., and West, A.R., 2003)

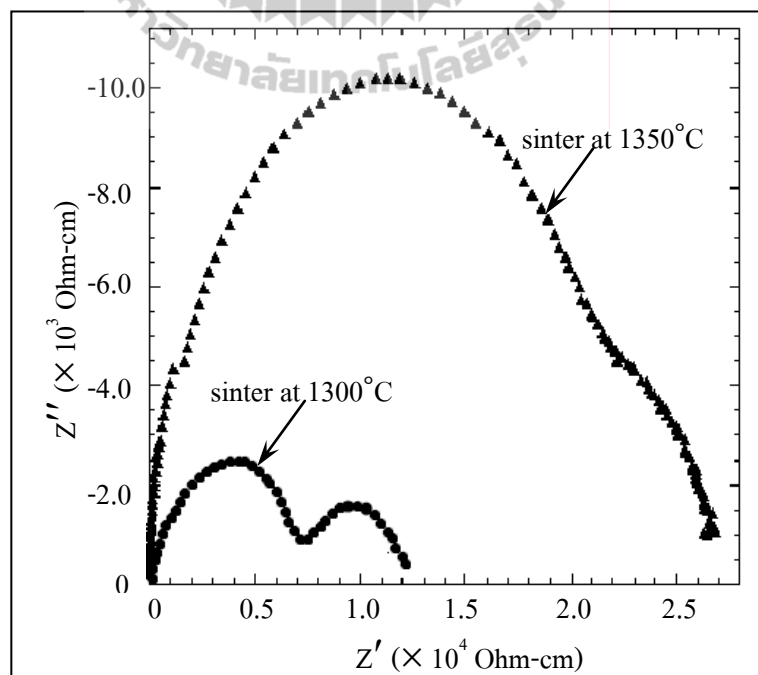
ผลการทดลองเรื่อง impedance spectra และค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ แสดงดังรูปที่ 4.58 - 4.92 โดยทำการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้า และทำการคำนวณค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานหลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ซึ่งจะแสดงตัวอย่างการคำนวณค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานได้ดังภาคผนวก ก



#### 4.4.1 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel

##### 4.4.1.1 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบพื้นฐาน $\text{BaCeO}_3$

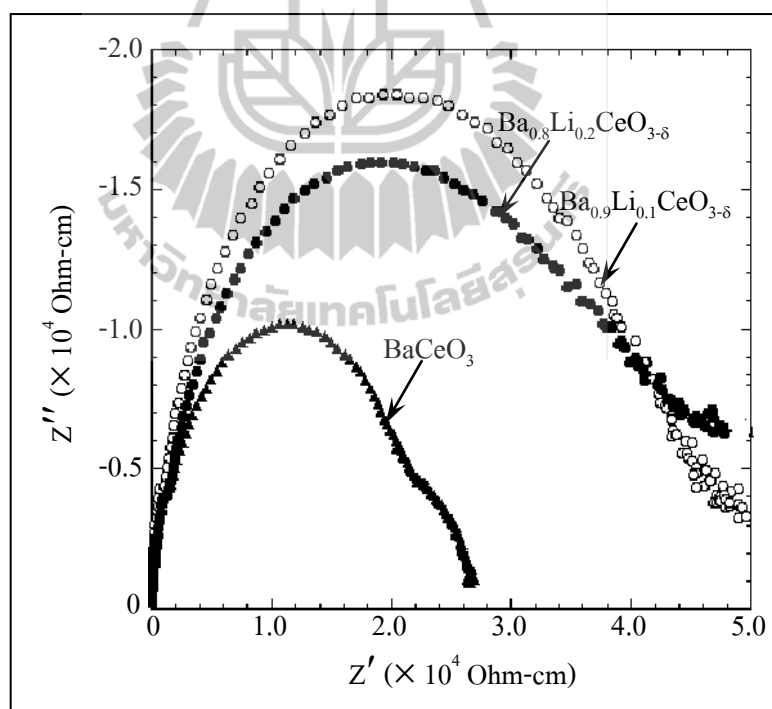
การวัดค่าความต้านทาน ของสารประกอบ จะทำการทดสอบจากอุณหภูมิ 300 - 800°C แต่ในหัวข้อนี้ จะแสดงตัวอย่างผลของ impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C เพียงอย่างเดียว โดยในรูป 4.58 แสดงค่า impedance spectra ของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยเมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C จะพบส่วนโค้ง 2 ส่วน จากการคำนวณค่าความถี่ประจุ พบว่าส่วนโค้งแรกมีค่าความถี่ประจุอยู่ในช่วง pF แสดงถึงความต้านทานภายในเกรน และส่วนที่สองมีค่าความถี่ประจุอยู่ในช่วง nF แสดงถึงความต้านทานที่ขอบเกรน ส่วนชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C จะพบส่วนโค้งเพียง 1 ส่วน คือ ค่าความต้านทานภายในเกรน ของชิ้นงาน โดยไม่พบส่วนโค้งที่แสดงถึงความต้านทานที่ขอบเกรนเลย ซึ่งเป็นผลมาจากข้อจำกัดของเครื่องมือวิเคราะห์ที่สามารถวิเคราะห์ที่ความถี่  $0.1 - 1 \times 10^7$  Hz โดยตัวอย่างการคำนวณค่าความถี่ประจุแสดงไว้ในภาคผนวก ข. และจากรูปจะเห็นว่า การเผาผนึกชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่อุณหภูมิ 1300°C จะแสดงค่าความต้านทานที่ต่ำกว่าชิ้นงานที่เผาผนึก 1350°C ทั้งนี้อาจเป็นผลจากการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น จึงส่งผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าสูงขึ้นด้วย



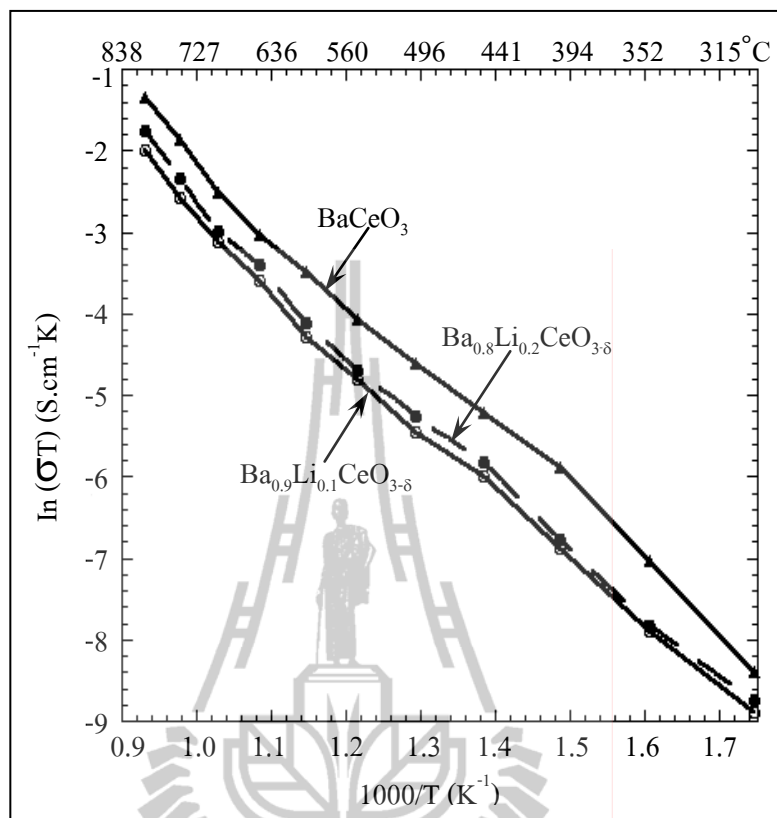
รูปที่ 4.58 Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

#### 4.4.1.2 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{CeO}_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$

การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่เติมสารเจือ Li เข้าไป และทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1450^\circ\text{C}$  ซึ่งเป็นการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงกว่าชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  เนื่องจากชิ้นงานที่เติมสารเจือ Li จะมีความหนาแน่นน้อยมากเมื่อเผาผนึกที่สภาวะเดียวกับ  $\text{BaCeO}_3$  ดังนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาผนึก เพื่อให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น โดย รูปที่ 4.59 แสดงค่าความต้านทานของ ชิ้นงาน  $\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{CeO}_{3-\delta}$  เมื่อ  $x = 0.1$  และ  $0.2$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1450^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ ชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ซึ่งเผาผนึกอุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าการเติมสารเจือ Li เข้าไป จะทำให้ค่าความต้านทาน ภายในเกรนมีค่ามากกว่าชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  โดยที่ค่าความต้านทานภายในเกรนของ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{CeO}_{3-\delta}$  และ  $\text{Ba}_{0.8}\text{Li}_{0.2}\text{CeO}_{3-\delta}$  มีค่าเท่ากับ 50 และ 48  $\text{k}\Omega\text{-cm}$  แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการเติมสารเจือในปริมาณที่เพิ่มขึ้น จะทำให้ค่าความต้านทานต่ำลง



รูปที่ 4.59 Impedance spectra ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  ของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{CeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350$  และ  $1450^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ



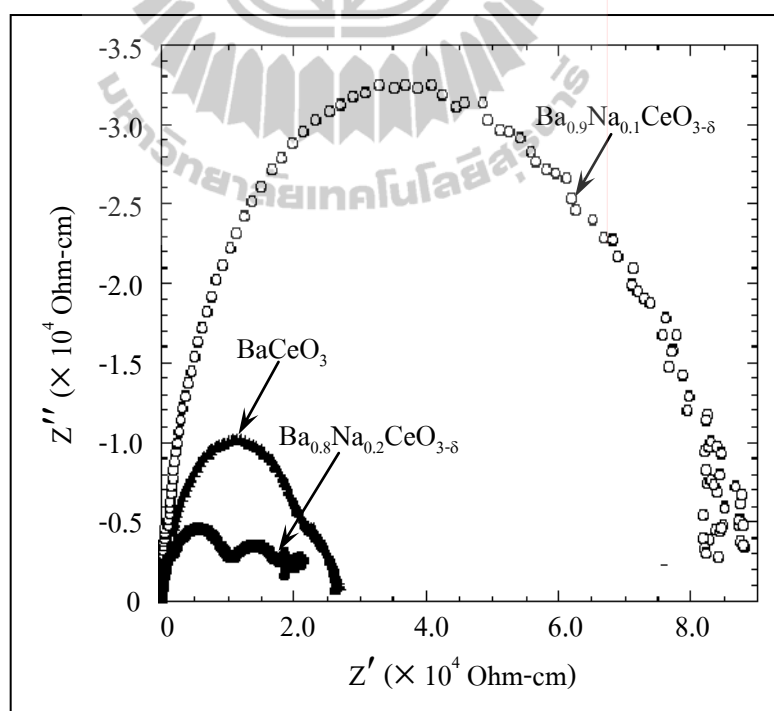
รูปที่ 4.60 Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{CeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350 และ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ

ค่าความต้านทานที่ได้จากการวัดค่าอิมพีแดนซ์ สามารถนำมาคำนวณหา ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานได้ โดยตัวอย่างการคำนวณค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 300 - 800°C ของ ทุกส่วนผสม แสดงไว้ในภาคผนวก ค. เมื่อนำค่าการนำไฟฟ้าที่ได้จากการคำนวณ มาเขียนกราฟ แสดงความสัมพันธ์ด้วย Arrhenius plot ดังแสดงในรูปที่ 4.60 พบว่าชิ้นงานที่เจือด้วย Li และผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าที่ ต่ำกว่าชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ซึ่งสังเคราะห์ ด้วยวิธีเดียวกัน แต่เผาผนึกที่อุณหภูมิต่างกันคือ 1350°C โดยชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{CeO}_{3-\delta}$  จะมีค่าการนำ ไฟฟ้าต่ำที่สุดตลอดช่วงอุณหภูมิที่ทดสอบ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{CeO}_{3-\delta}$  มีขนาด เกรนใหญ่ที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.8}\text{Li}_{0.2}\text{CeO}_{3-\delta}$  และ  $\text{BaCeO}_3$  จึงส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้า ของ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{CeO}_{3-\delta}$  มีค่าน้อยลงด้วย



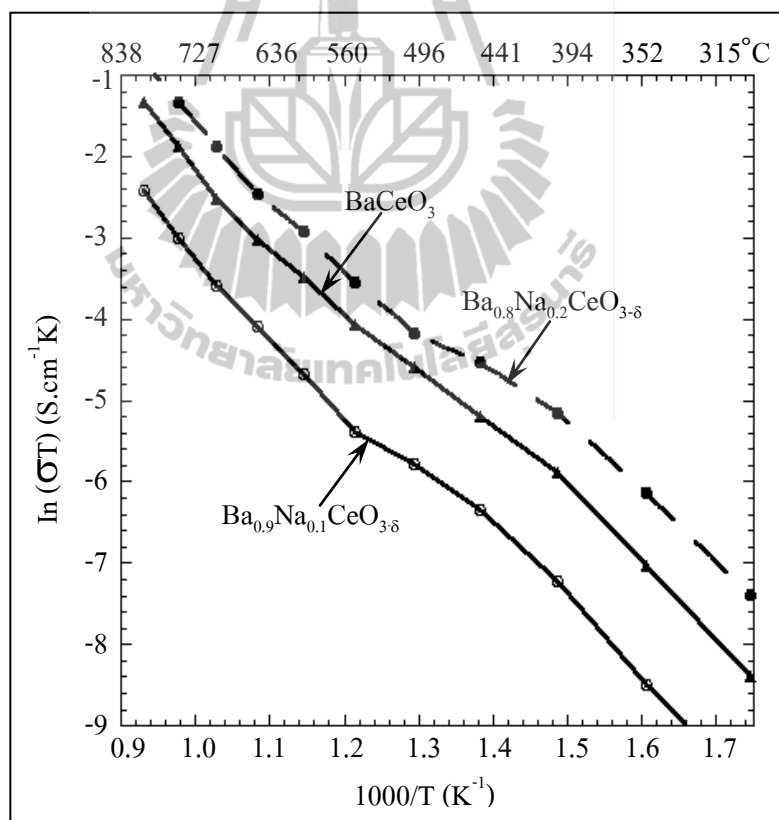
#### 4.4.1.3 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $Ba_{1-x}Na_xCeO_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$

ชิ้นงานที่เติมสารเจือ Na ลงในสูตร  $Ba_{1-x}Na_xCeO_{3-\delta}$  โดยที่  $x = 0.1$  และ  $0.2$  พบว่าชิ้นงาน  $Ba_{0.9}Na_{0.1}CeO_{3-\delta}$  จะต้องใช้อุณหภูมิในการเผาที่สูงถึง  $1450^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จึงทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นดีขึ้น แต่สำหรับชิ้นงาน  $Ba_{0.8}Na_{0.2}CeO_{3-\delta}$  จะใช้อุณหภูมิในการเผาเพียง  $1350^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก็จะทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นมากกว่า  $BaCeO_3$  ซึ่งเผาที่อุณหภูมิเดียวกัน และเมื่อนำชิ้นงานที่เจือด้วย Na ไปทดสอบค่าความต้านทานไฟฟ้า ในรูปที่ 4.61 แสดงค่าความต้านทานของชิ้นงานที่เติมสารเจือ Na เปรียบเทียบกับ  $BaCeO_3$  ที่เผาที่  $1350^{\circ}C$  พบว่า  $Ba_{0.9}Na_{0.1}CeO_{3-\delta}$  ที่เผาที่อุณหภูมิ  $1450^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าความต้านทานภายในเกรนมากที่สุด โดยความต้านทานภายในเกรนมีค่าเท่ากับ  $90\text{ k}\Omega\text{-cm}$  แต่เมื่อทำการเติมสารเจือ Na เข้าไปในปริมาณ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ และเผาที่อุณหภูมิ  $1350^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะพบค่าความต้านทานภายในเกรนและที่ขอบเกรนของ  $Ba_{0.8}Na_{0.2}CeO_{3-\delta}$  มีค่าต่ำกว่า  $BaCeO_3$  และ  $Ba_{0.9}Na_{0.1}CeO_{3-\delta}$  โดยความต้านทานภายในเกรนและที่ขอบเกรนของ  $Ba_{0.8}Na_{0.2}CeO_{3-\delta}$  มีค่าเท่ากับ 10 และ  $8\text{ k}\Omega\text{-cm}$  ตามลำดับ



รูปที่ 4.61 Impedance spectra ที่อุณหภูมิ  $400^{\circ}C$  ของชิ้นงาน  $BaCeO_3$  และ  $Ba_{1-x}Na_xCeO_{3-\delta}$  ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ  $1350$   $1450$  และ  $1350^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ

นอกจากนี้ ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่เจือด้วย Na เปรียบเทียบกับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  ซึ่งเผาที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  จะแสดงได้ดังรูปที่ 4.62 พบว่าค่าการนำไฟฟ้าของ ชิ้นงานที่เจือด้วย Na เข้าไปที่ 10 โมลเปอร์เซ็นต์ จะมีค่าต่ำกว่าชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{CeO}_{3-\delta}$  ทุกช่วงอุณหภูมิ ส่วนชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{CeO}_{3-\delta}$  จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงสุดทุกช่วงอุณหภูมิ และจากรูปจะเห็นว่า การเติมสารเจือ Na เข้าไปในปริมาณที่มากขึ้น จะมีแนวโน้มทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานสูงขึ้นด้วย และถึงแม้ว่าชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{CeO}_{3-\delta}$  จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่า  $\text{BaCeO}_3$  ก็ตาม แต่เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{CeO}_{3-\delta}$  จะพบขนาดของเกรนที่โตแบบผิดปกติ คือ เกิดเกรนเล็กเป็นหย่อม ๆ และเกรนใหญ่เป็นหย่อม ๆ รวมทั้งยังพบรูพรุนภายในเกรน ซึ่งยากต่อการกำจัดออกไปได้ ดังนั้นในงานวิจัยครั้งนี้จึงไม่เติมสารเจือในปริมาณที่มากกว่า 20 โมลเปอร์เซ็นต์

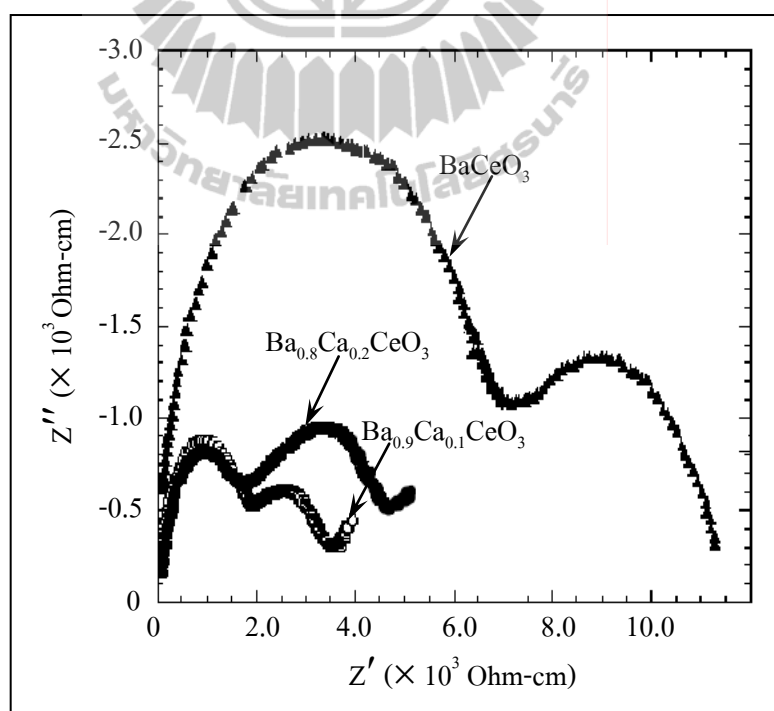


รูปที่ 4.62 Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{CeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ  $1350$  และ  $1450^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ

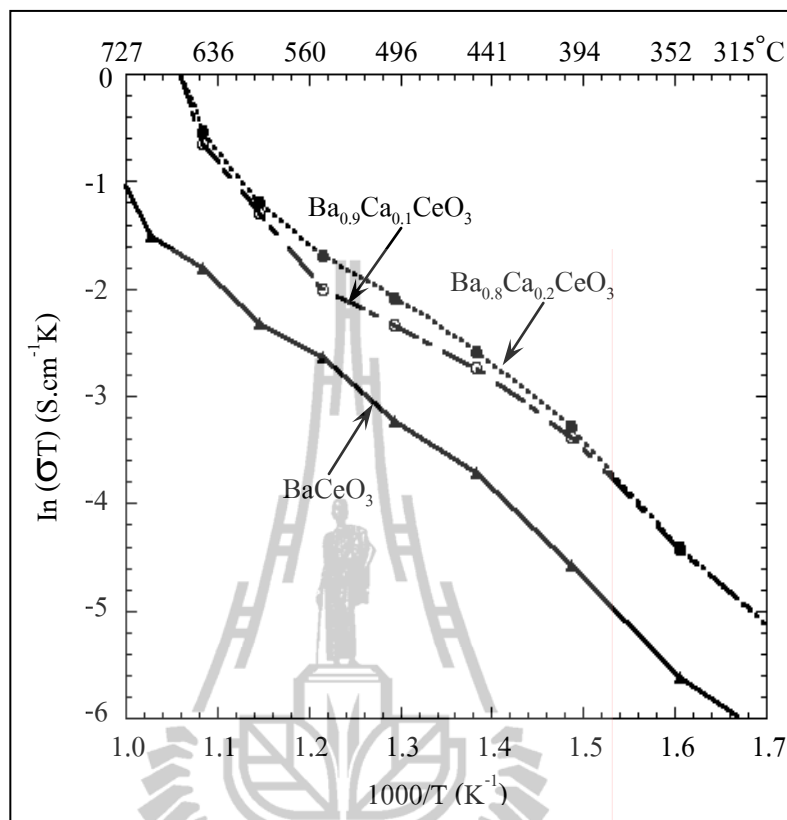
#### 4.4.1.4 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $Ba_{1-x}Ca_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$

การเติมสารเจือ Ca ลงไปในตำแหน่ง A-site ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ เกิดเป็นสารประกอบ  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}CeO_3$  และ  $Ba_{0.8}Ca_{0.2}CeO_3$  ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel และผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1350 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า

รูปที่ 4.63 แสดงค่าความต้านทาน ของชิ้นงานที่เจือด้วย Ca และผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับสาร  $BaCeO_3$  ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิเดียวกัน โดยที่ชิ้นงาน  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}CeO_3$  จะมีค่าความต้านทานภายในเกรนและที่ขอบเกรนต่ำ ที่สุด ซึ่งเท่ากับ 2 และ 1.5 kΩ-cm ตามลำดับ ส่วนชิ้นงาน  $Ba_{0.8}Ca_{0.2}CeO_3$  จะมีค่าความต้านทานภายในเกรนและที่ขอบเกรนเท่ากับ 2 และ 2.8 kΩ-cm ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า การเติมสารเจือ Ca เข้าไปจะให้ค่าความต้านทานภายในเกรนและที่ขอบเกรนของ  $BaCeO_3$  ต่ำลง แต่ปริมาณที่เพิ่มขึ้นของ Ca จะมีผลทำให้ความต้านทานที่ขอบเกรนเพิ่มขึ้น แต่ความต้านทานภายในเกรนไม่ต่างกันมากนัก ทั้งนี้ อาจเป็นเพราะ ปริมาณของ Ca ที่เพิ่มขึ้นจะไปอยู่ที่ขอบเกรน จึงอาจทำให้ค่าความต้านทานที่ขอบเกรนมีค่าสูงขึ้นด้วย

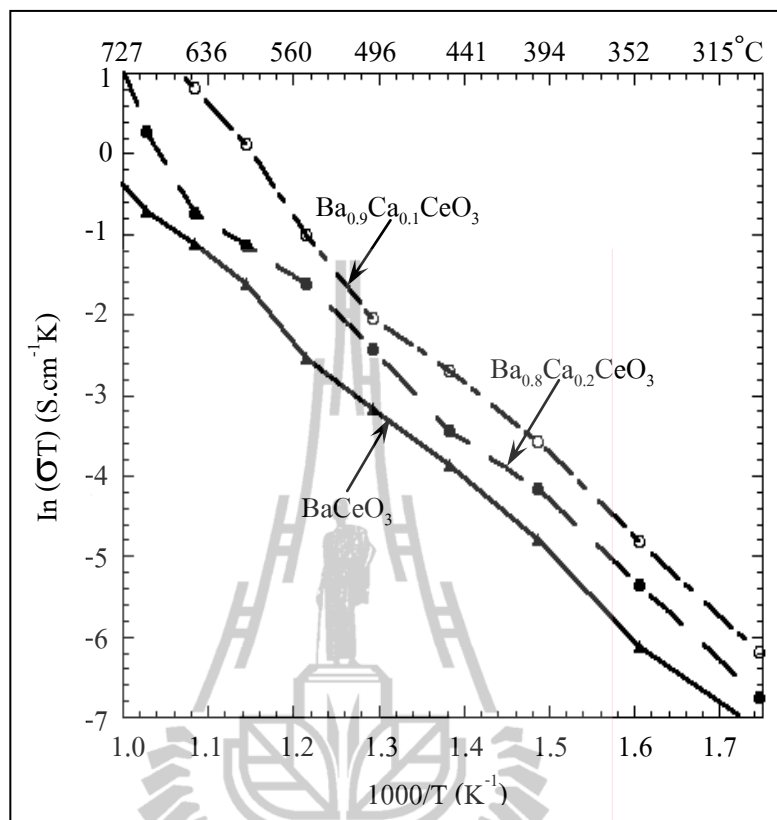


รูปที่ 4.63 Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน  $BaCeO_3$  และ  $Ba_{1-x}Ca_xCeO_3$  ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



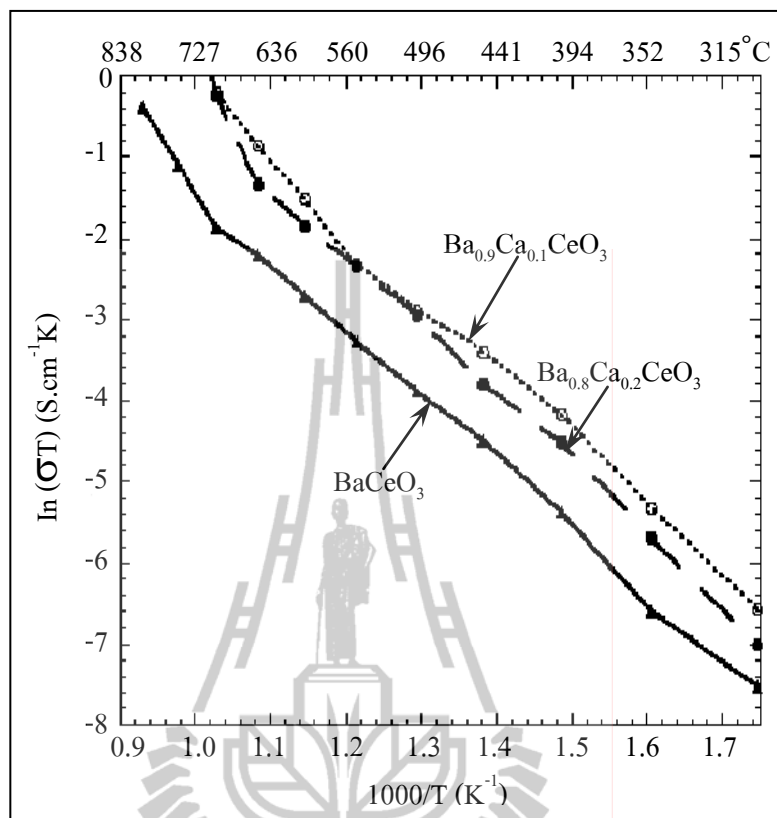
รูปที่ 4.64 Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CeO}_3$  ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชิ้นงานที่เจือด้วย Ca และผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับสาร  $\text{BaCeO}_3$  ที่เผาที่อุณหภูมิเดียวกัน แสดงได้ดังรูปที่ 4.64 พบว่าชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CeO}_3$  จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ทุกช่วงอุณหภูมิ ของการทดสอบ โดยชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CeO}_3$  จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนที่สูงกว่าชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CeO}_3$  เพียงเล็กน้อย



รูปที่ 4.65 Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CeO}_3$  ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

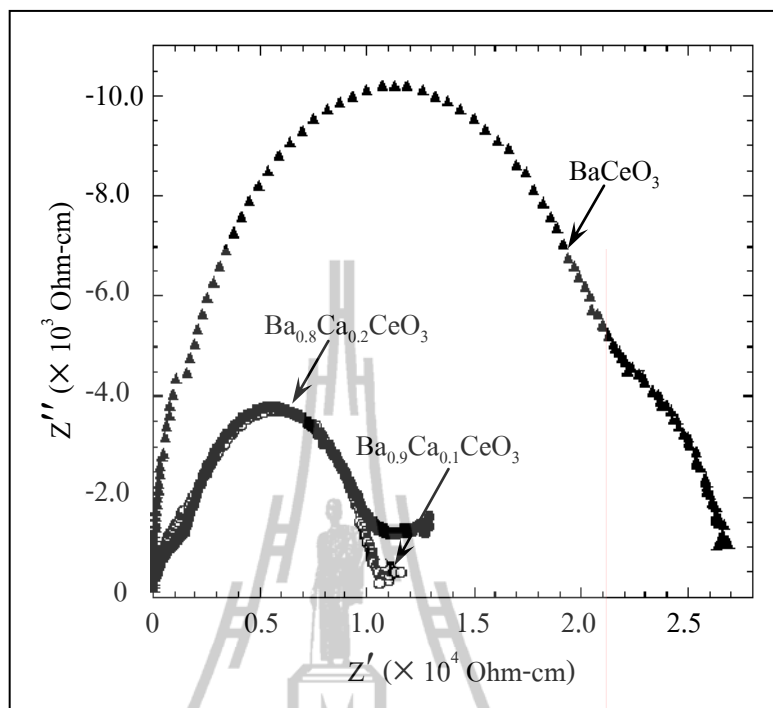
ค่าการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนของชิ้นงานที่เจือด้วย Ca และผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับสาร  $\text{BaCeO}_3$  ที่เผาที่อุณหภูมิเดียวกัน แสดงได้ดังรูปที่ 4.65 พบว่า  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CeO}_3$  จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนที่สูงกว่าชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ทุกช่วงอุณหภูมิ โดยส่วนผสม  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CeO}_3$  มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด



รูปที่ 4.66 Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้ารวมของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CeO}_3$  ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

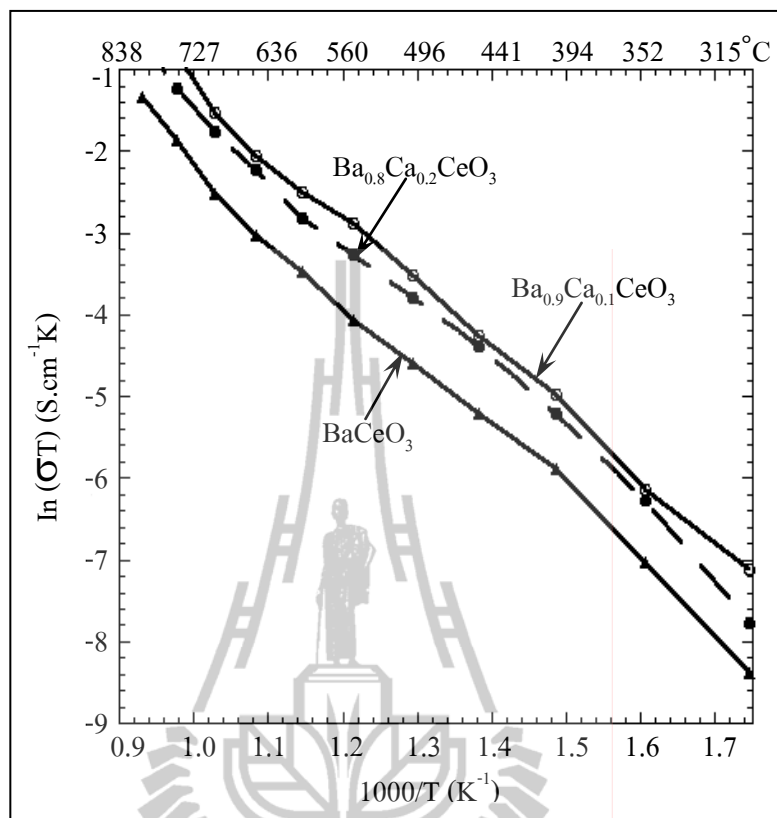
ค่าการนำไฟฟ้าของ ชิ้นงานที่เจือด้วย Ca และผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับสาร  $\text{BaCeO}_3$  ที่เผาที่อุณหภูมิเดียวกัน แสดงได้ดังรูปที่ 4.66 พบว่า  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CeO}_3$  จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่า ชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ทุกช่วงอุณหภูมิ โดยส่วนผสม  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CeO}_3$  มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด

นอกจากนี้เมื่อวัดค่า ความต้านทานของชิ้นงานที่เจือด้วย Ca และผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับสาร  $\text{BaCeO}_3$  ที่เผาที่อุณหภูมิเดียวกัน พบว่าชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CeO}_3$  จะมีค่าความต้านทานที่ขอบเกรนต่ำ ที่สุด ซึ่งเท่ากับ  $10 \text{ k}\Omega\text{-cm}$  ส่วนชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CeO}_3$  จะมีค่าความต้านทานที่ขอบเกรนเท่ากับ  $12 \text{ k}\Omega\text{-cm}$  จากรูปที่ 4.67 แสดงให้เห็นว่าการเติมสารเจือ Ca เข้าไปจะ ให้ค่าความต้านทาน มีค่าต่ำลง เมื่อเปรียบเทียบกับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$



รูปที่ 4.67 Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CeO}_3$  ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

รูปที่ 4.68 แสดงค่าการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนของชิ้นงานที่เจือด้วย Ca และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับสาร  $\text{BaCeO}_3$  ที่เผาที่อุณหภูมิเดียวกัน พบว่าชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CeO}_3$  จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่า ชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ทุกช่วงอุณหภูมิ โดยส่วนผสม  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CeO}_3$  ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1350°C จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด ดังนั้นแสดงว่าการเติมสารเจือ Ca จะส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุดีขึ้น



รูปที่ 4.68 Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CeO}_3$  ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

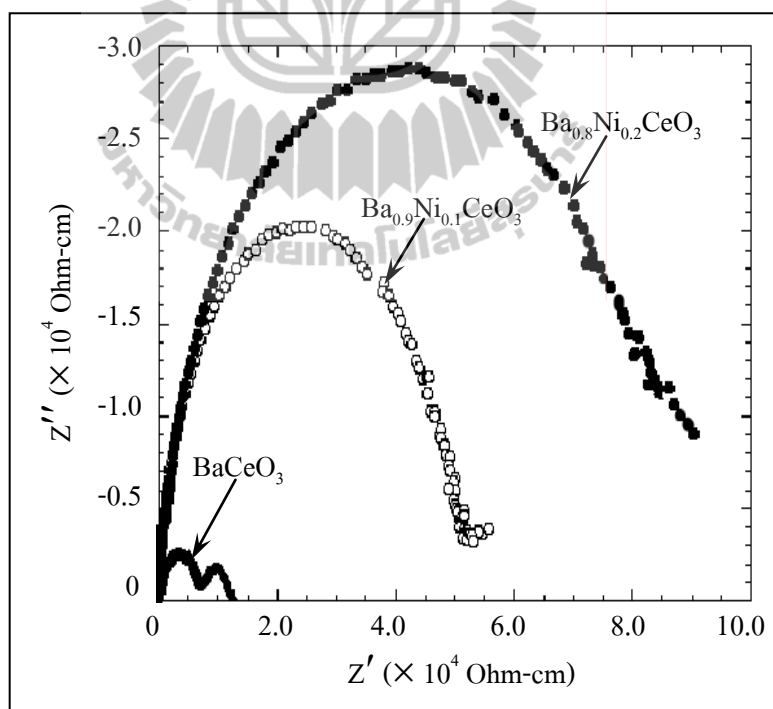
ผลของการเติมสารเจือ Ca และสังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel แต่เผาผนึกที่อุณหภูมิต่างกัน พบว่าชิ้นงานที่เติมสารเจือ Ca เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะมีผลทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ขอบเกรนมีค่ามากขึ้นด้วย โดยที่ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ขอบเกรนของชิ้นงานที่เติมสารเจือ Ca ในปริมาณ 10 และ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  มีค่าประมาณ 10 และ 12  $\text{k}\Omega\text{-cm}$  ตามลำดับ แต่ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ขอบเกรนของชิ้นงานที่เติมสารเจือ Ca ในปริมาณ 10 และ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ ซึ่งผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  มีค่าเพียง 1.5 และ 2.0  $\text{k}\Omega\text{-cm}$  ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก การเติมสารเจือ Ca จะช่วยลดขนาดเกรนให้เล็กลง จึงส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่เผาผนึกที่สภาวะเดียวกัน



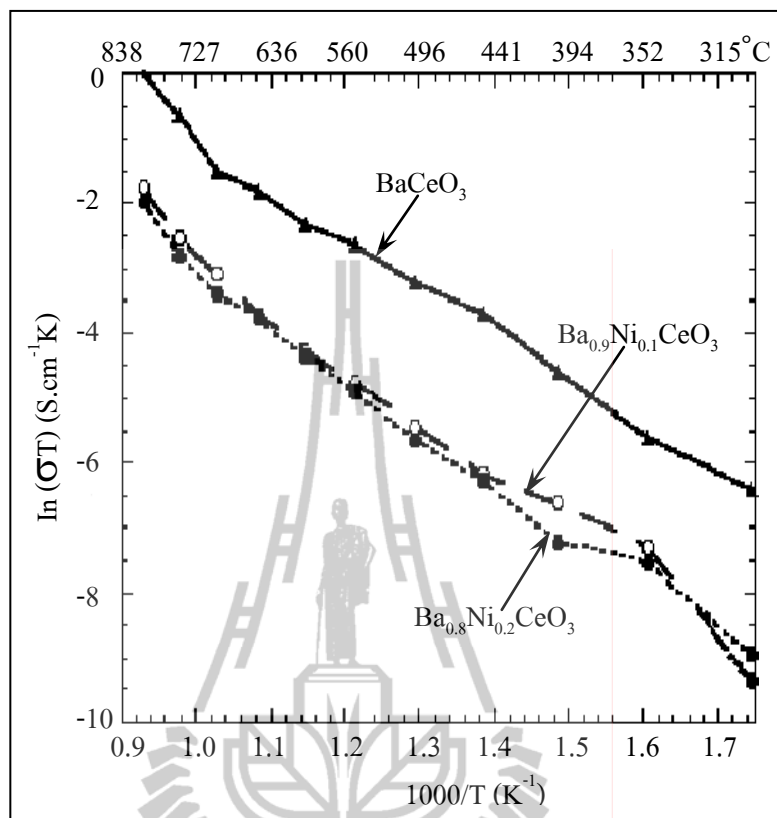
#### 4.4.1.5 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $Ba_{1-x}Ni_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$

ความต้านทานของ ชีงงาน  $Ba_{1-x}Ni_xCeO_3$  เมื่อ  $x = 0.1$  และ  $0.2$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ ชีงงาน  $BaCeO_3$  ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิเดียวกัน จากรูปที่ 4.69 พบว่าการเติมสารเจือ Ni จะทำให้ค่าความต้านทาน ภายในเกรน มีค่ามากกว่าชีงงาน  $BaCeO_3$  โดยที่ค่าความต้านทานภายในเกรนของ  $Ba_{0.9}Ni_{0.1}CeO_3$  และ  $Ba_{0.8}Ni_{0.2}CeO_3$  มีค่าเท่ากับ 52 และ 90  $k\Omega\text{-cm}$  แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการเติมสารเจือในปริมาณที่เพิ่มขึ้น จะทำให้ค่าความต้านทานสูงขึ้นด้วย

รูปที่ 4.70 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของ ชีงงานที่เจือด้วย Ni และผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับสาร  $BaCeO_3$  ที่เผาที่อุณหภูมิเดียวกัน พบว่าการเติมสารเจือ Ni ลงไปจะส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุต่ำลง โดยชีงงาน  $Ba_{0.9}Ni_{0.1}CeO_3$  และ  $Ba_{0.8}Ni_{0.2}CeO_3$  จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำกว่า ชีงงาน  $BaCeO_3$  ทุกช่วงอุณหภูมิ ซึ่งส่วนผสม  $Ba_{0.8}Ni_{0.2}CeO_3$  จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำที่สุด



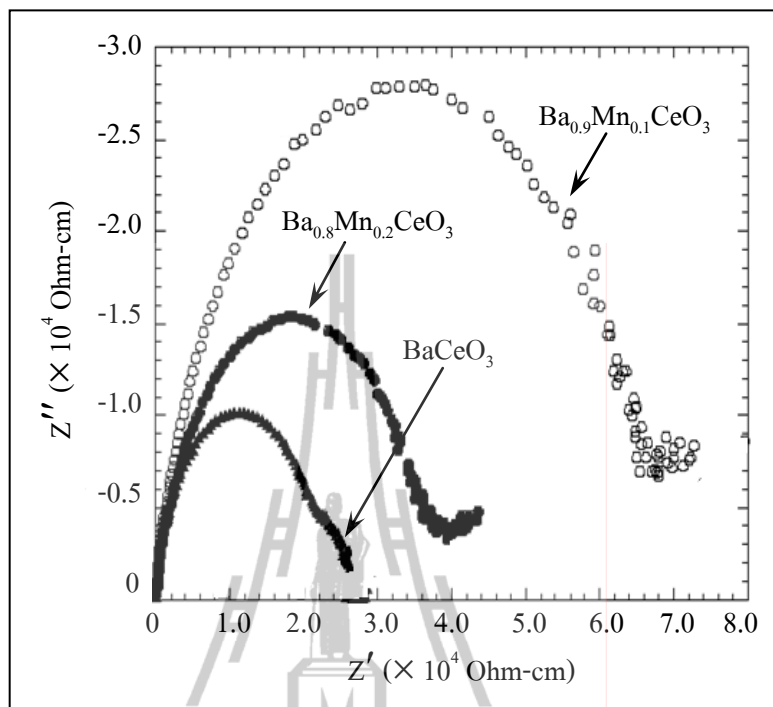
รูปที่ 4.69 Impedance spectra ที่อุณหภูมิ  $400^\circ C$  ของชีงงาน  $BaCeO_3$  และ  $Ba_{1-x}Ni_xCeO_3$  ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.70 Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ni}_x\text{CeO}_3$  ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

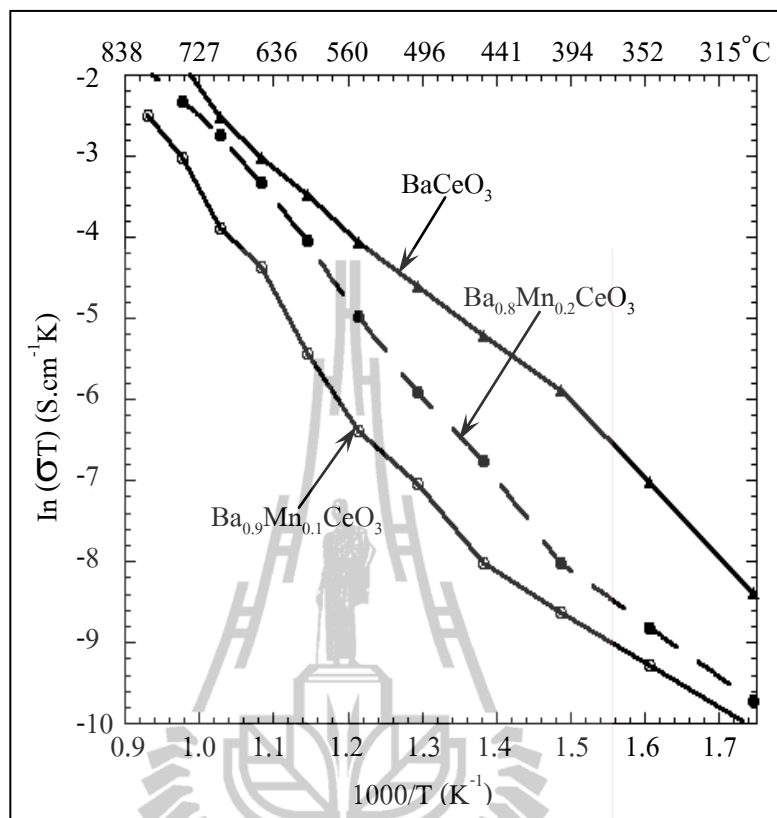
#### 4.4.1.6 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CeO}_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$

การเติมสารเจือ Mn ลงใน โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ จะต้องทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงถึง  $1450^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  เพื่อเพิ่มความหนาแน่นให้กับชิ้นงาน โดยรูปที่ 4.71 แสดงค่าความต้านทานของสารประกอบ  $\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CeO}_3$  เมื่อ  $x = 0.1$  และ  $0.2$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel และเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1450^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่เผาที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{CeO}_3$  จะมีค่าความต้านทานภายในเกรนสูงที่สุด ซึ่งเท่ากับ  $70 \text{ k}\Omega\text{-cm}$  ส่วนชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{CeO}_3$  จะมีค่าความต้านทานภายในเกรนเท่ากับ  $40 \text{ k}\Omega\text{-cm}$



รูปที่ 4.71 Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> และ Ba<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>CeO<sub>3</sub> (x = 0.1 - 0.2) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1350 และ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงตามลำดับ

สำหรับค่าการนำไฟฟ้าของ ชิ้นงานที่เจือด้วย Mn และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับสาร BaCeO<sub>3</sub> ที่เผาที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงได้ดัง รูปที่ 4.72 พบว่าชิ้นงาน Ba<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> และ Ba<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>CeO<sub>3</sub> จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำกว่า ชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> ทุกช่วงอุณหภูมิ ซึ่งส่วนผสม Ba<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> จะแสดง ค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำที่สุด ดังนั้นจะเห็นได้ว่าการเติมสารเจือ Mn ลงไปในปริมาณที่มากขึ้น มีแนวโน้มทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานเพิ่มขึ้นด้วย แต่เนื่องจากงานวิจัยครั้งนี้ มุ่งเน้นเพื่อลดอุณหภูมิในการเผา ซึ่งการเติมสารเจือ Mn มีผลให้ชิ้นงานต้องเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น จึงไม่เหมาะที่จะทำการเติมสารเจือในปริมาณที่มากกว่า 20 โมลเปอร์เซ็นต์

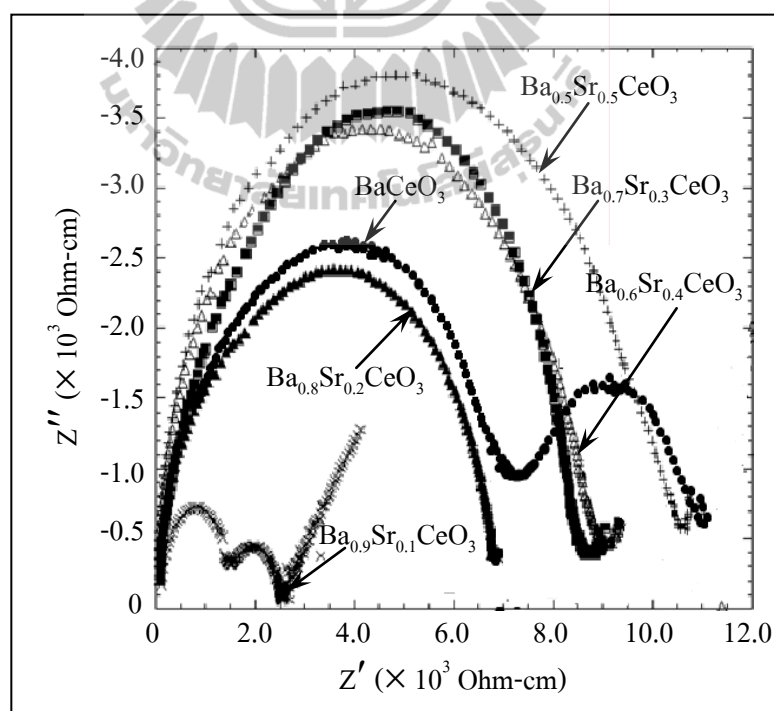


รูปที่ 4.72 Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CeO}_3$  ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350 และ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ

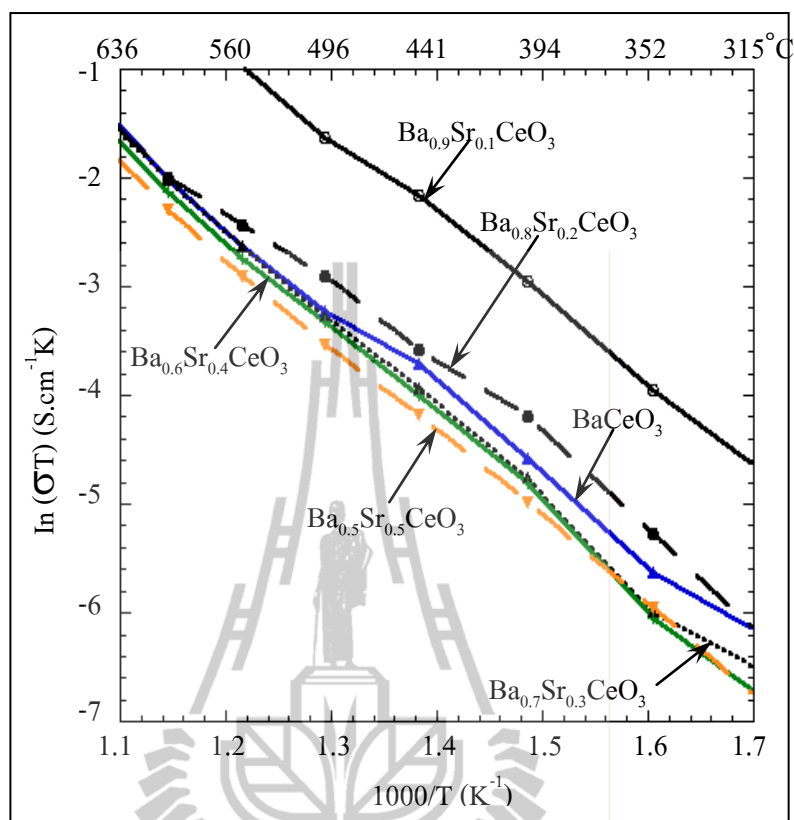
#### 4.4.1.7 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$

เมื่อ  $x = 0.1 \ 0.2 \ 0.3 \ 0.4$  และ  $0.5$

เมื่อทำการเติมสารเจือ Sr ลงไปแทนที่ตำแหน่งของ Ba และผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel หลังจากนั้นทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พร้อมกับศึกษาค่าความต้านทานและค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ จากรูปที่ 4.73 แสดงค่าความต้านทานของชิ้นงานที่เจือด้วย Sr และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ  $BaCeO_3$  ที่เผาผนึกที่สภาวะเดียวกัน พบว่าสารเจือ Sr ในปริมาณ 10 โมลเปอร์เซ็นต์ พบส่วนโค้งของความต้านทานภายในเกรนและที่ขอบเกรน ส่วนการเติมสารเจือ Sr ลงไปในปริมาณ 20 - 50 โมลเปอร์เซ็นต์ ปรากฏส่วนโค้งของความต้านทานภายในเกรนเพียงอย่างเดียว เมื่อพิจารณาจากรูปจะเห็นว่า การเติมสารเจือ Sr ลงไปในปริมาณ 10 - 20 โมลเปอร์เซ็นต์ จะแสดงค่าความต้านทานภายในเกรนที่ต่ำกว่าชิ้นงาน  $BaCeO_3$  โดยชิ้นงานที่เติมสารเจือ Sr ในปริมาณ 10 โมลเปอร์เซ็นต์ จะแสดงค่าความต้านทานที่ต่ำที่สุด ซึ่งมีค่าความต้านทานภายในเกรนและที่ขอบเกรนเท่ากับ 1.6 และ 1.0  $k\Omega\text{-cm}$  ตามลำดับ



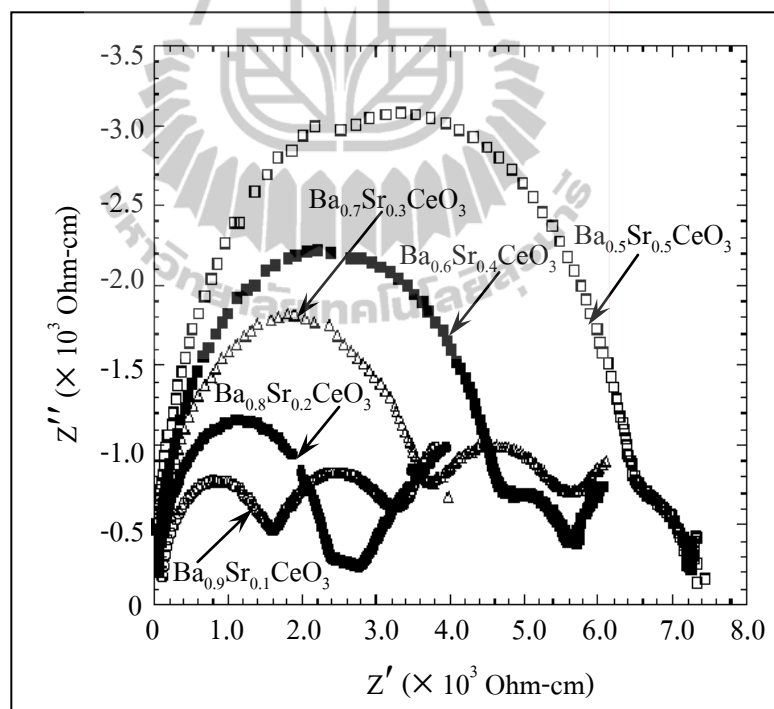
รูปที่ 4.73 Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน  $BaCeO_3$  และ  $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$  ( $x = 0.1 \ 0.2 \ 0.3 \ 0.4$  และ  $0.5$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



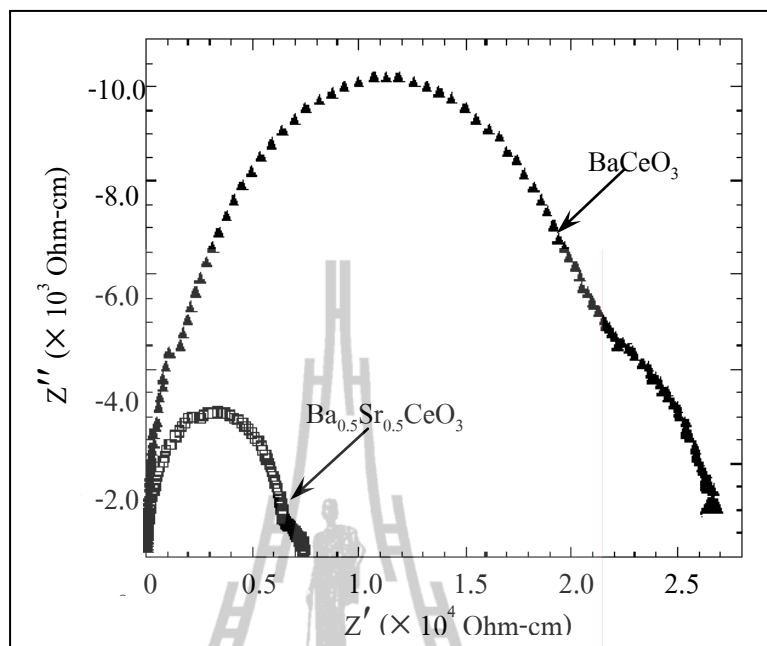
รูปที่ 4.74 Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชั้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeO}_3$  ( $x = 0.1$  0.2 0.3 0.4 และ 0.5) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

รูปที่ 4.74 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของชั้นงานที่เจือด้วย Sr และเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าการเติมสารเจือ Sr ในปริมาณ 10 โมลเปอร์เซ็นต์ จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าที่สูงสุดทุกช่วงอุณหภูมิ และเมื่อเติมสารเจือ Sr ในปริมาณเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของชั้นงานลดลง

นอกจากนั้น เมื่อทำการเผาผนึกชิ้นงาน  $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$  เมื่อ  $x = 0.1 - 0.5$  ที่อุณหภูมิ  $1350^\circ C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อศึกษาค่าความต้านทานของ ชิ้นงานเปรียบเทียบกับ ชิ้นงาน  $BaCeO_3$  ที่เผาผนึกที่สภาวะเดียวกัน เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.75 พบว่าการเติมสารเจือ Sr ในปริมาณ 10 - 50 โมลเปอร์เซ็นต์ จะแสดงส่วนโค้งของความต้านทานภายในเกรนและที่ขอบเกรน โดย ชิ้นงาน  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$  จะแสดงค่าความต้านทานภายในเกรนต่ำที่สุด ซึ่งมีค่าประมาณ  $1.6 k\Omega\text{-cm}$  และเมื่อพิจารณาจากรูป พบว่าการเติมสารเจือ Sr ในปริมาณที่มากขึ้น มีแนวโน้มให้ค่าความต้านทานของชิ้นงานมากขึ้นด้วย และรูปที่ 4.76 แสดงค่าความต้านทานของชิ้นงานที่เจือด้วย Sr ลงไปในปริมาณ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ เปรียบเทียบกับชิ้นงาน  $BaCeO_3$  ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^\circ C$  และจากรูปพบว่า  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}CeO_3$  จากรูปที่ 4.75 และ 4.76 คือชิ้นงานตัวเดียวกัน ดังนั้นการเติมสารเจือ Sr ลงไป จะส่งผลให้ค่าความต้านทานมีค่าต่ำกว่าชิ้นงาน  $BaCeO_3$  โดยที่ ชิ้นงาน  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$  จะมีค่าความต้านทานที่ต่ำสุดทุกช่วงอุณหภูมิ



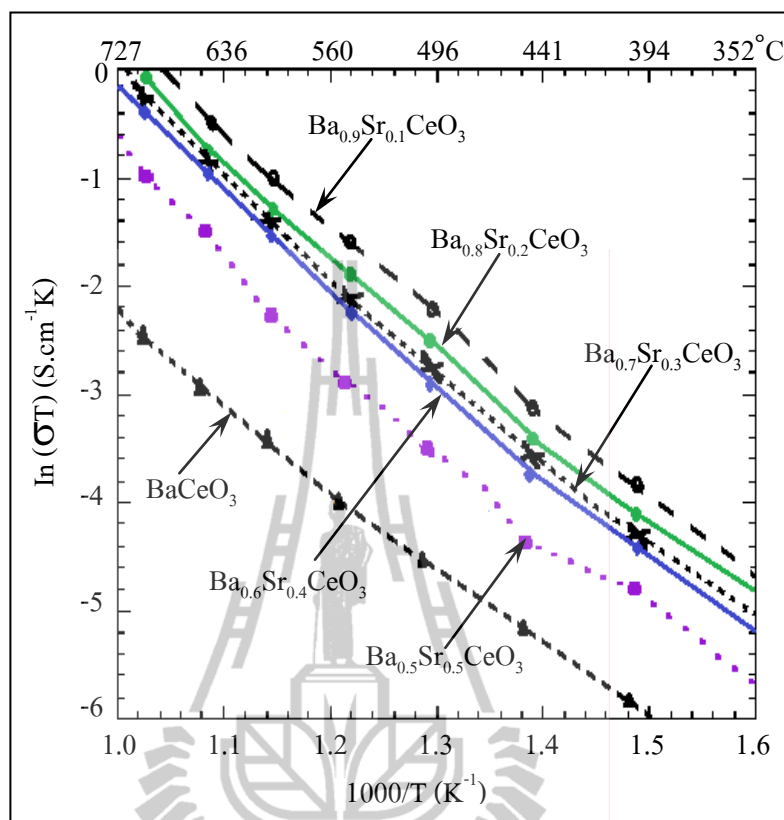
รูปที่ 4.75 Impedance spectra ที่อุณหภูมิ  $400^\circ C$  ของชิ้นงาน  $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  และ  $0.5$ ) ที่ผ่านการเผาผนึก ที่อุณหภูมิ  $1350^\circ C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.76 Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> และ Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CeO<sub>3</sub> (x = 0.5) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

รูปที่ 4.77 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่เจือด้วย Sr และผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับสาร BaCeO<sub>3</sub> ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิเดียวกัน พบว่า การเติมสารเจือ Sr ลงไปจะส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุสูงขึ้น โดย ชิ้นงาน Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> จะมีขนาดเกรนที่เล็กที่สุด จึงทำให้ความต้านทานภายในเกรนลดลง ในขณะที่ ปริมาณ Sr ที่เพิ่มขึ้น มีแนวโน้มทำให้เกรนมีขนาดเพิ่มขึ้น จึงทำให้ความต้านทานไฟฟ้าภายในเกรนเพิ่มขึ้นด้วย





รูปที่ 4.77 Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeO}_3$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  และ  $0.5$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

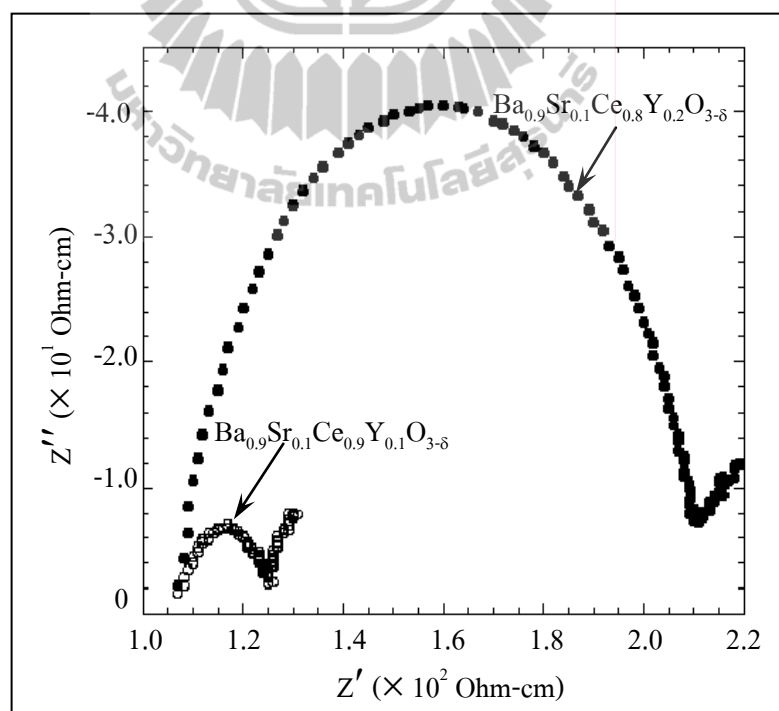
ผลของการเติมสารเจือ Sr และสังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel แต่เผาผนึกที่อุณหภูมิต่างกัน พบว่าชิ้นงานที่เติมสารเจือ Sr เมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  จะมีผลทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าภายในเกรนมีค่ามากกว่าชิ้นงานที่เติมสารเจือ Sr แต่เผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้น มีผลให้ชิ้นงานเกิดความหนาแน่นที่ดีขึ้น และรูพรุนน้อยลง จึงส่งผลให้ชิ้นงานที่เจือด้วย Sr แต่เผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าชิ้นงานที่เจือด้วย Sr แต่เผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$

#### 4.4.1.8 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$

เมื่อ  $y = 0.1$  และ  $0.2$

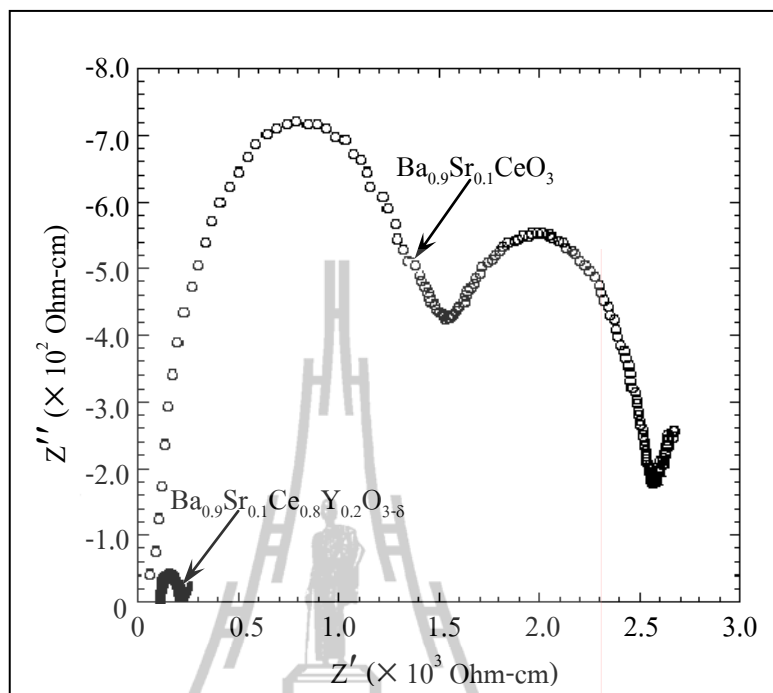
หลังจากทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า พบว่าสารประกอบ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่า  $\text{BaCeO}_3$  และสารประกอบตัวอื่น ๆ จึงได้ทำการเลือกสูตร  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  เพื่อเติมสารเจือ Y ลงไปที่ตำแหน่งของ Ce เพื่อปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าให้ดีขึ้น โดยการวัดค่าความต้านทานของวัสดุที่อุณหภูมิ  $300 - 800^\circ\text{C}$

รูปที่ 4.78 และ 4.79 แสดงค่าความต้านทานของชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$  เมื่อ  $x = 0.1$  และ  $0.2$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิเดียวกัน พบว่าปริมาณการเจือ Y ที่ 10 และ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ จะมีค่าความต้านทานที่ขอบเกรนน้อยกว่าชิ้นงาน ที่ไม่ได้เติม Y โดยที่ค่าความต้านทานที่ขอบเกรนของ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  และ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  จะมีค่าเท่ากับ 20 และ  $105 \Omega\text{-cm}$  ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  จะมีค่าความต้านทานที่ขอบเกรนน้อยที่สุด



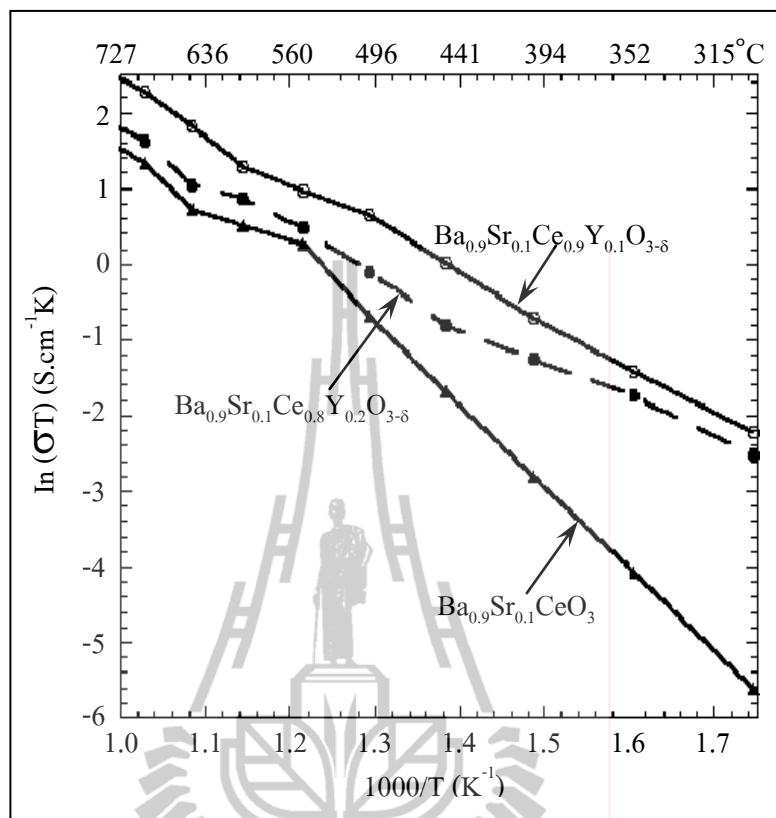
รูปที่ 4.78 Impedance spectra ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  ของชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$

( $y = 0.1$  และ  $0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



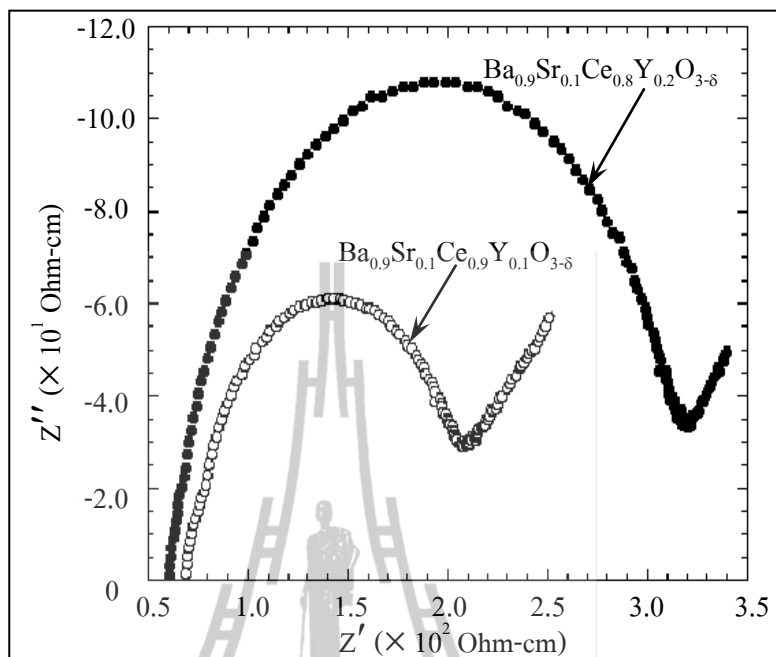
รูปที่ 4.79 Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากกราฟ Arrhenius plot แสดง ค่าการนำไฟฟ้าของ ของสารประกอบ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$  เมื่อ  $x = 0.1$  และ  $0.2$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเปรียบเทียบกับชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  ซึ่งเผาผนึกอุณหภูมิที่อุณหภูมิเดียวกัน แสดงได้ดังรูปที่ 4.80 พบว่า  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  และ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  ทุกช่วงอุณหภูมิ โดยส่วนผสม  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด ทุกช่วงอุณหภูมิของการทดสอบ

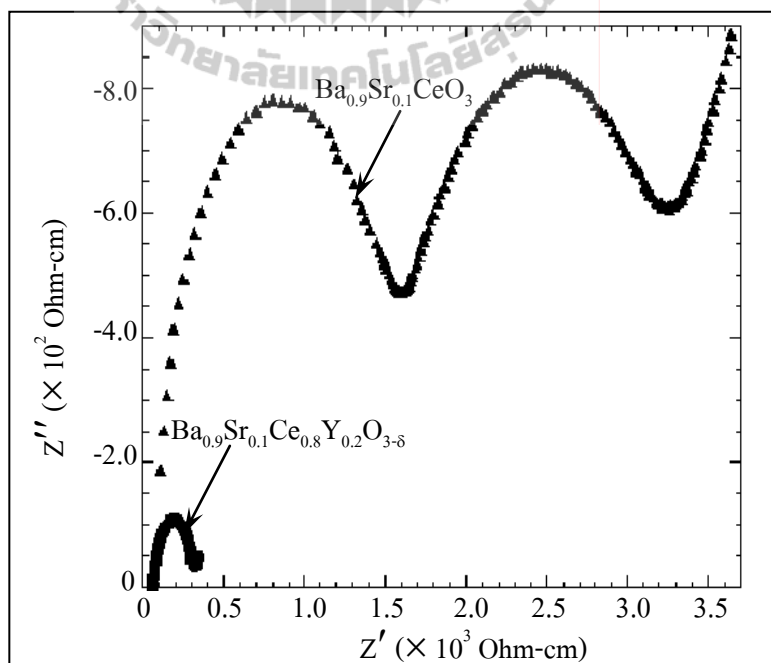


รูปที่ 4.80 Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนของชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0.1$  และ  $0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

นอกจากนี้ ชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$  เมื่อ  $x = 0.1$  และ  $0.2$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเปรียบเทียบกับชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิเดียวกัน แสดงได้ดังรูปที่ 4.81 - 4.82 เมื่อทดสอบ ค่าความต้านทานของวัสดุ ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  พบว่า  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  และ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  จะมีค่าความต้านทานที่ขอบเกรนเกิดขึ้นที่ความถี่ที่ทดลอง ซึ่งมีค่าน้อยกว่าชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  โดยที่ค่าความต้านทานที่ขอบเกรนของ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  และ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  จะมีค่าเท่ากับ 166 และ  $273 \Omega\text{-cm}$  ตามลำดับ โดยที่  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  จะมีค่าความต้านทานที่ขอบเกรนน้อยที่สุด

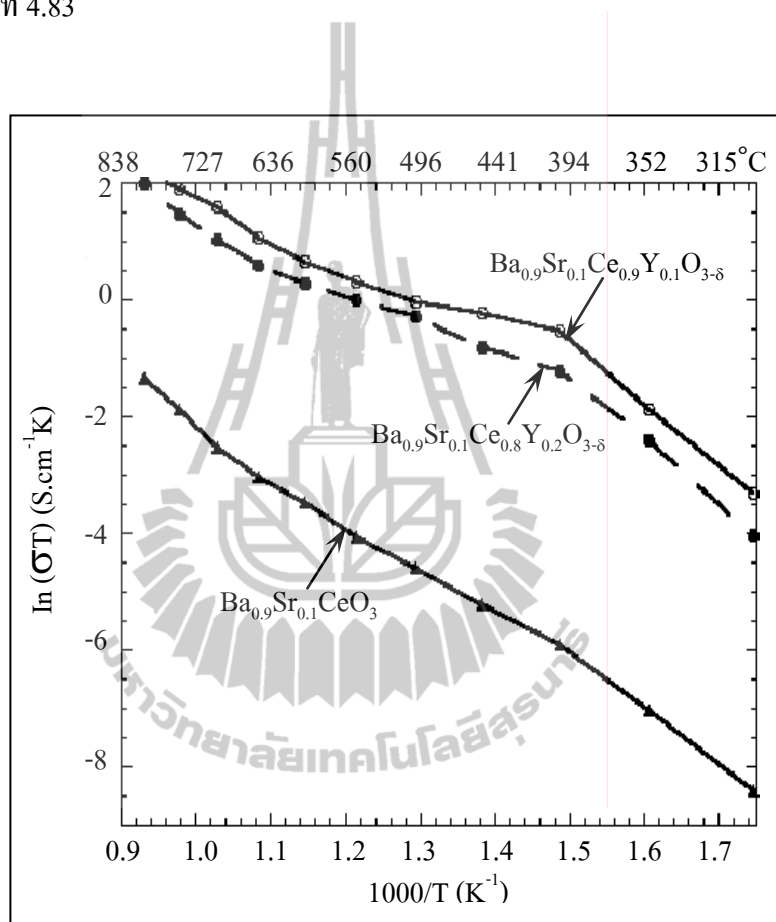


รูปที่ 4.81 Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0.1$  และ  $0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.82 Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ค่าการนำไฟฟ้า ของชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$  เมื่อ  $x = 0.1$  และ  $0.2$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่า เมื่อ เปรียบเทียบกับชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  ซึ่งเผาผนึกอุณหภูมิที่อุณหภูมิเดียวกัน โดยส่วนผสม  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  จะแสดงค่าการนำไฟฟ้า ที่สูงที่สุด ทุกช่วงอุณหภูมิในการทดสอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.83

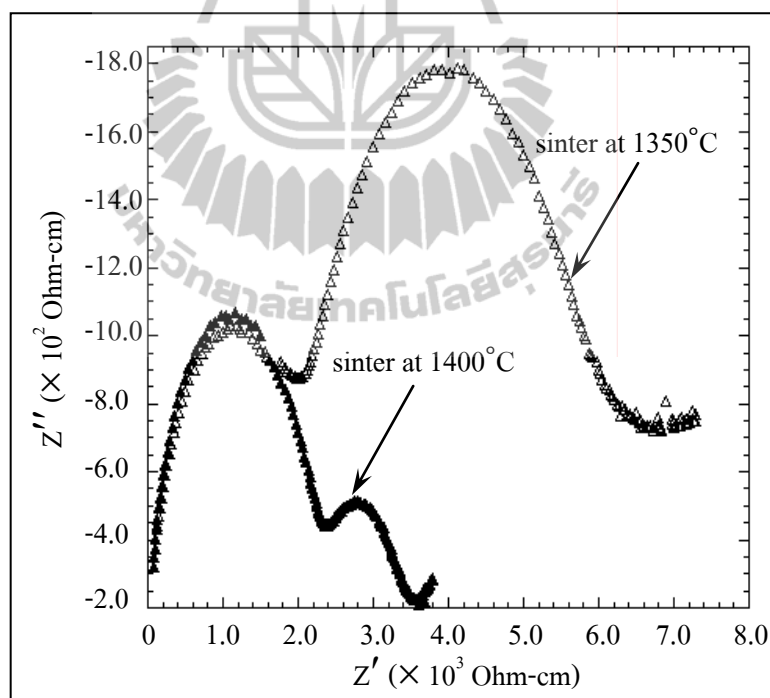


รูปที่ 4.83 Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนของชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0.1$  และ  $0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

#### 4.4.2 สารประกอบที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction

##### 4.4.2.1 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบสารประกอบพื้นฐาน $\text{BaCeO}_3$

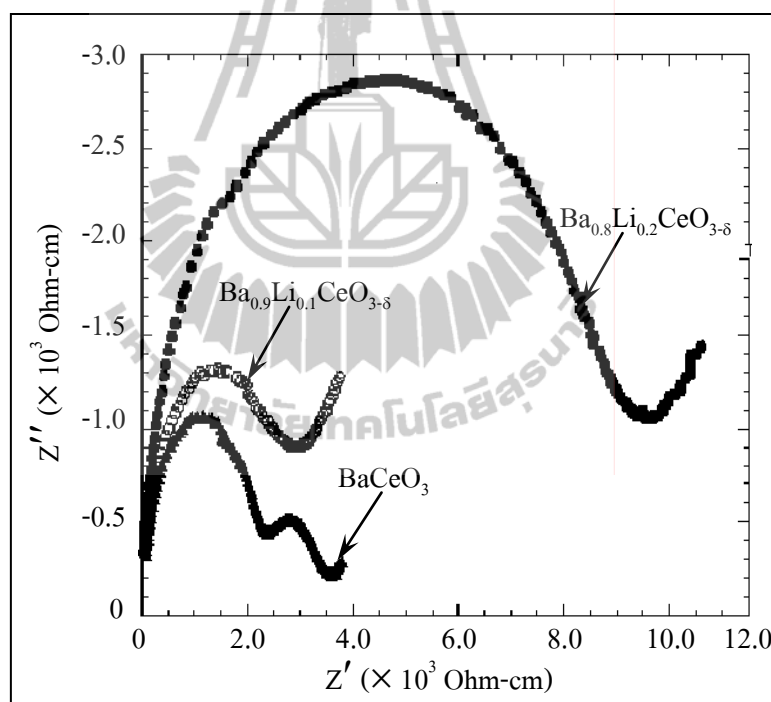
การวัดค่าความต้านทาน ของสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  โดยทำการทดสอบ ในช่วงอุณหภูมิ 300 - 800°C แต่ในหัวข้อนี้ จะแสดงตัวอย่างผลของ impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C เพียงอย่างเดียว โดยในรูป 4.84 แสดงค่า impedance spectra ของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1350 และ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยจะพบส่วนโค้ง 2 ส่วน และจากการคำนวณค่าการเก็บประจุ พบว่าส่วนโค้งแรกมีค่าความเก็บประจุอยู่ในช่วง pF แสดงถึงความต้านทานภายในเกรน และส่วนที่สองมีค่าความเก็บประจุอยู่ในช่วง nF แสดงถึงความต้านทานที่ขอบเกรน โดยค่าความต้านทานภายในเกรน ของ  $\text{BaCeO}_3$  หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1350 และ 1400°C เท่ากับ 2.0 และ 2.3 k $\Omega$ -cm ตามลำดับ ส่วนค่าความต้านทานที่ขอบเกรน ของ  $\text{BaCeO}_3$  หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1350 และ 1400°C เท่ากับ 4.5 และ 1.2 k $\Omega$ -cm ตามลำดับ



รูปที่ 4.84 Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1350 และ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณาจากรูป จะเห็นว่าการเผาผนึกชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  จะแสดงค่าความต้านทานที่สูงกว่าชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  เมื่อตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานทั้งสอง พบว่าชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  จะยังคงมีรูพรุนจำนวนมาก เมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  ทั้งนี้อาจเป็นผลจากการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะช่วยเพิ่มความหนาแน่นให้ดีขึ้น จึงส่งผลทำให้ชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  มีค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำลงด้วย และรูพรุนภายในเกรนมีผลต่อความต้านทานที่ขอบเกรนมากกว่าภายในเกรน

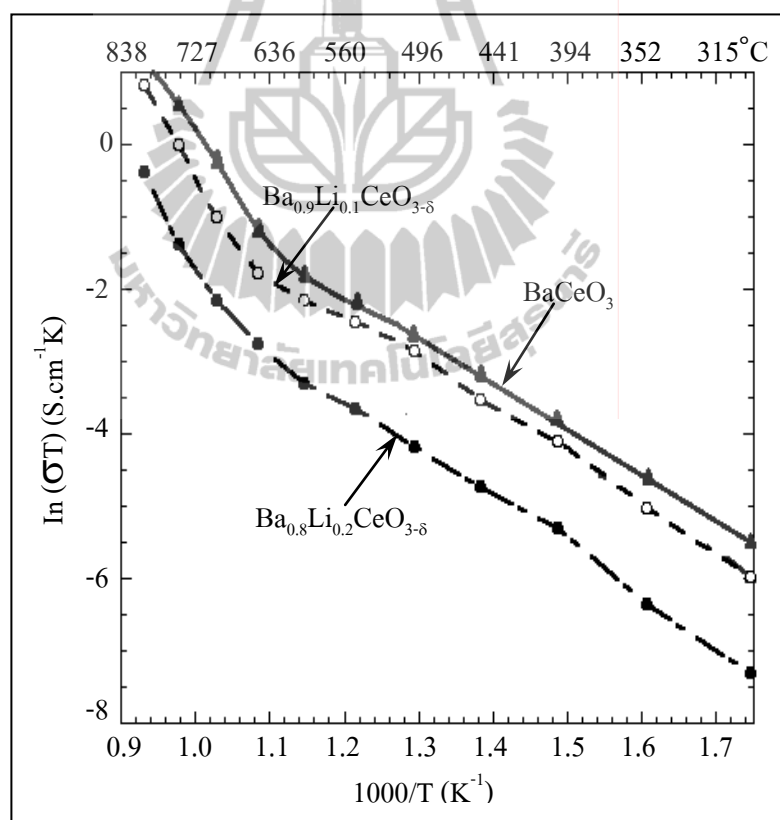
#### 4.4.2.2 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{CeO}_{3-\delta}$ เมื่อ $x = 0.1$ และ $0.2$



รูปที่ 4.85 Impedance spectra ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  ของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{CeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1400$  และ  $1450^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ



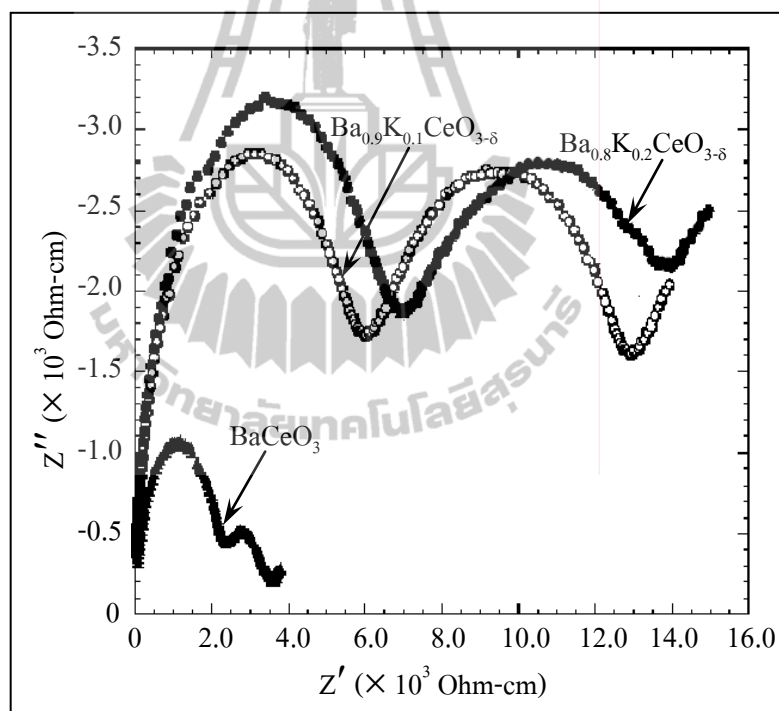
การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่เติมสารเจือ Li เข้าไป และทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1450°C ซึ่งเป็นการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงกว่าชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> เนื่องจากชิ้นงานที่เติมสารเจือ Li จะมีความหนาแน่นน้อยมากเมื่อเผาผนึกที่สภาวะ เดียวกับ BaCeO<sub>3</sub> ดังนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาผนึก เพื่อให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น โดยรูปที่ 4.85 แสดงค่าความต้านทานของ ชิ้นงาน Ba<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>CeO<sub>3-δ</sub> เมื่อ x = 0.1 และ 0.2 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ ชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าการเติมสารเจือ Li จะทำให้ค่าความต้านทาน ภายในเกรน มีค่ามากกว่าชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> โดยที่ค่าความต้านทานภายในเกรนของ Ba<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>CeO<sub>3-δ</sub> และ Ba<sub>0.8</sub>Li<sub>0.2</sub>CeO<sub>3-δ</sub> มีค่าเท่ากับ 3 และ 9.7 kΩ·cm แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการเติมสารเจือ Li ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น จะทำให้ค่าความต้านทานมากขึ้นด้วย



รูปที่ 4.86 Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> และ Ba<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>CeO<sub>3-δ</sub> (x = 0.1 - 0.2) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400 และ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ

รูปที่ 4.86 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของ ชี้นงานที่เจือด้วย Li และผ่านการเผาผืนิกที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับสาร BaCeO<sub>3</sub> ที่เผาผืนิกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าการเติมสารเจือ Li ลงไป จะส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุต่ำลง โดย ชี้นงาน Ba<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>CeO<sub>3-δ</sub> และ Ba<sub>0.8</sub>Li<sub>0.2</sub>CeO<sub>3-δ</sub> จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำกว่า ชี้นงาน BaCeO<sub>3</sub> ทุกช่วงอุณหภูมิ ซึ่งส่วนผสม Ba<sub>0.8</sub>Li<sub>0.2</sub>CeO<sub>3-δ</sub> จะแสดงค่าการนำไฟฟ้า ที่ต่ำที่สุด เนื่องจากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชี้นงานที่เจือด้วย Li พบว่าชี้นงาน Ba<sub>0.8</sub>Li<sub>0.2</sub>CeO<sub>3-δ</sub> จะมีเกรนขนาดใหญ่กว่า ชี้นงาน Ba<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>CeO<sub>3-δ</sub>

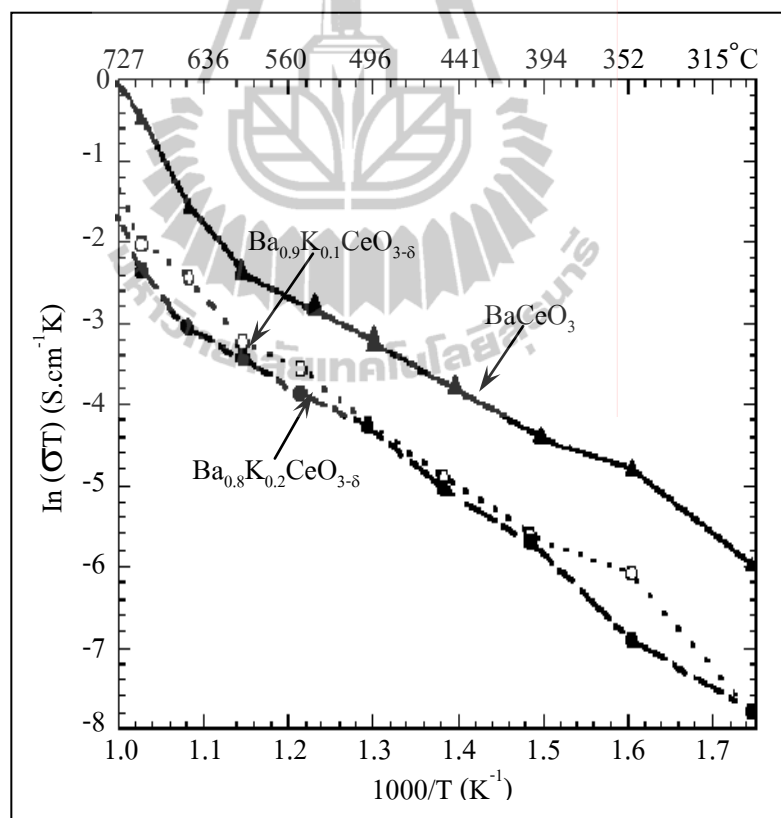
#### 4.2.2.3 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>CeO<sub>3-δ</sub> เมื่อ x = 0.1 และ 0.2



รูปที่ 4.87 Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชี้นงาน BaCeO<sub>3</sub> และ Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>CeO<sub>3-δ</sub> (x = 0.1 - 0.2) ที่ผ่านการเผาผืนิกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ชิ้นงานที่มีการเติมสารเจือ K ลงไปประมาณ 10 - 20 โมลเปอร์เซ็นต์ เมื่อผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction หลังจากทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้ชิ้นงาน มีความหนาแน่นสูงขึ้น เมื่อทดสอบ ค่าความต้านทาน ของวัสดุ ที่อุณหภูมิ 400°C แสดงดังรูปที่ 4.87 พบว่าการเติมสารเจือ K ในปริมาณที่มากขึ้นจะทำให้ค่าความต้านทานมากขึ้นด้วย โดยชิ้นงาน  $Ba_{0.8}K_{0.2}CeO_{3-\delta}$  จะแสดงค่าความต้านทานภายในเกรน และที่ขอบเกรนมากที่สุด ซึ่งเท่ากับ 6.5 และ 7.4 k $\Omega$ -cm ตามลำดับ

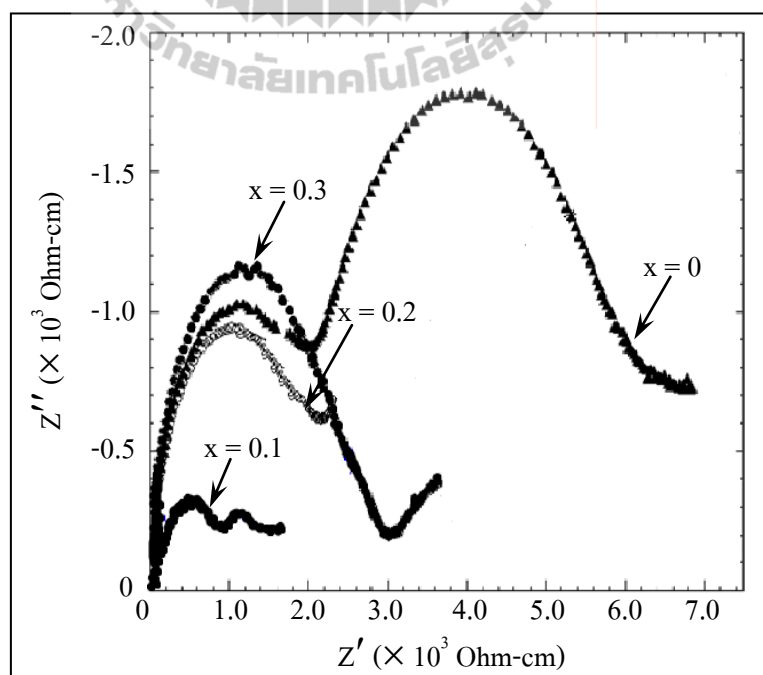
รูปที่ 4.88 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่เติมสารเจือ K ลงไปประมาณ 10 - 20 โมลเปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำกว่าสารประกอบพื้นฐาน  $BaCeO_3$  ตลอดทุกช่วงอุณหภูมิในการทดสอบ ทั้งนี้เนื่องจาก  $Ba_{0.9}K_{0.1}CeO_{3-\delta}$  และ  $Ba_{0.8}K_{0.2}CeO_{3-\delta}$  มีความหนาแน่นต่ำกว่าชิ้นงาน  $BaCeO_3$



รูปที่ 4.88 Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้ารวมของชิ้นงาน  $BaCeO_3$  และ  $Ba_{1-x}K_xCeO_{3-\delta}$  ( $x = 0.1 - 0.2$ ) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

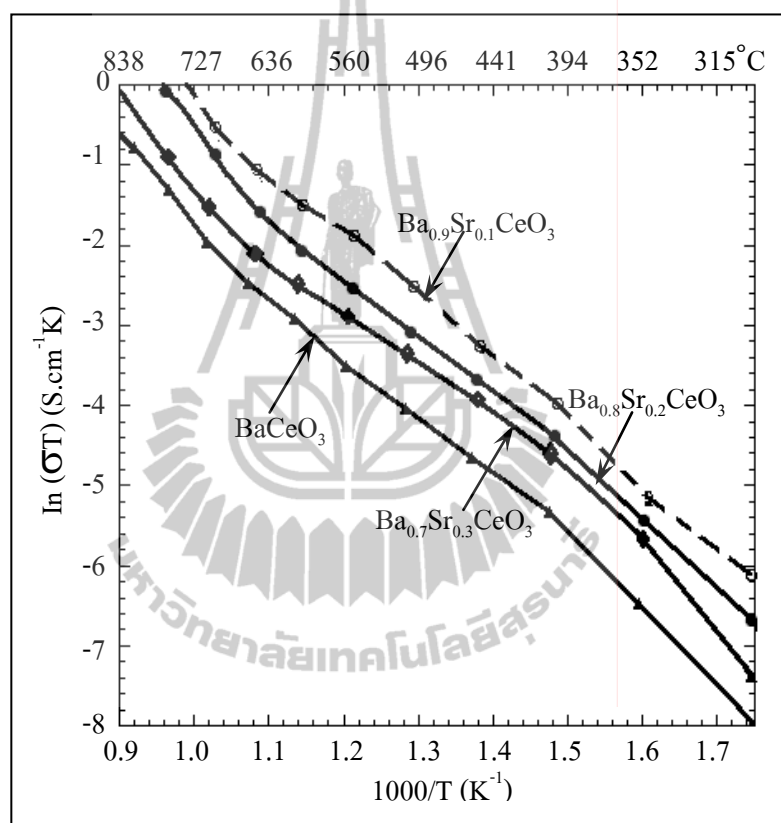
#### 4.3.2.4 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$ เมื่อ $x = 0.1, 0.2$ และ $0.3$

เมื่อทำการเติมสารเจือ Sr ลงไปแทนที่ตำแหน่งของ Ba และผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction หลังจากนั้นทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350 และ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พร้อมกับศึกษาค่าความต้านทานและค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ จากรูปที่ 4.89 แสดงค่าความต้านทานของชิ้นงานที่เจือด้วย Sr และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเปรียบเทียบกับ  $BaCeO_3$  ที่เผาผนึกที่สภาวะเดียวกัน พบว่าจะสามารถเติมสารเจือ Sr ลงไปในปริมาณ 10 - 30 โมลเปอร์เซ็นต์ โดยที่สารประกอบเหล่านั้นยังคงมีค่าความต้านทานที่ต่ำกว่าชิ้นงาน  $BaCeO_3$  จากการตรวจสอบค่าความต้านทานไฟฟ้าของชิ้นงานที่เติมสารเจือ Sr พบส่วนโค้ง 2 ส่วนของชิ้นงาน พบว่าชิ้นงาน  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$  และจากการคำนวณค่าการเก็บประจุ พบว่าส่วนโค้งแรกมีค่าความเก็บประจุอยู่ในช่วง pF แสดงถึงความต้านทานภายในเกรน และส่วนที่สองมีค่าความเก็บประจุอยู่ในช่วง nF แสดงถึงความต้านทานที่ขอบเกรน โดยค่าความต้านทานภายในเกรนและที่ขอบเกรนของชิ้นงาน  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$  หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C มีค่าประมาณ 1.0 และ 0.5 k $\Omega$ -cm ตามลำดับ ส่วนชิ้นงาน  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}CeO_3$  และ  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}CeO_3$  จะพบเพียงส่วนโค้งของความต้านทานภายในเกรน ซึ่งมีค่าประมาณ 2.2 และ 3.0 k $\Omega$ -cm ตามลำดับ จะเห็นว่าการเติมสารเจือ Sr ในปริมาณที่มากขึ้น มีแนวโน้มทำให้ค่าความต้านทานของชิ้นงาน โดยเฉพาะที่เกรนสูงขึ้นด้วย



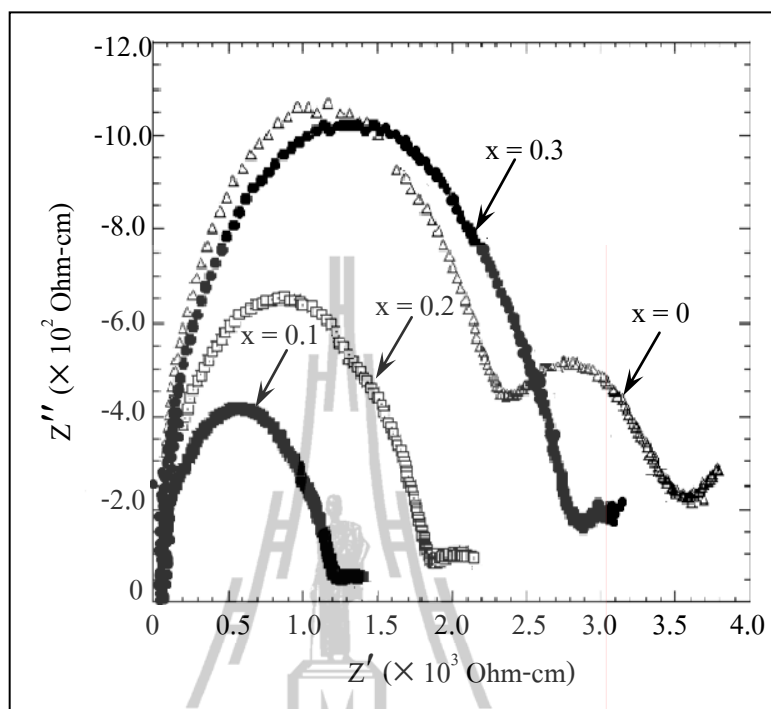
รูปที่ 4.89 Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน  $BaCeO_3$  และ  $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$  ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

รูปที่ 4.90 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่เจือด้วย Sr ในปริมาณ 10 - 30 โมลเปอร์เซ็นต์ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเติมสารเจือ Sr ลงไปจะส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุเพิ่มขึ้น จากกราฟ จะเห็นว่าการเติมสารเจือ Sr ลงในปริมาณ 10 โมลเปอร์เซ็นต์ จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่า BaCeO<sub>3</sub> และสารประกอบอื่น ๆ



รูปที่ 4.90 Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> และ Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CeO<sub>3</sub> (x = 0.1, 0.2 และ 0.3) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

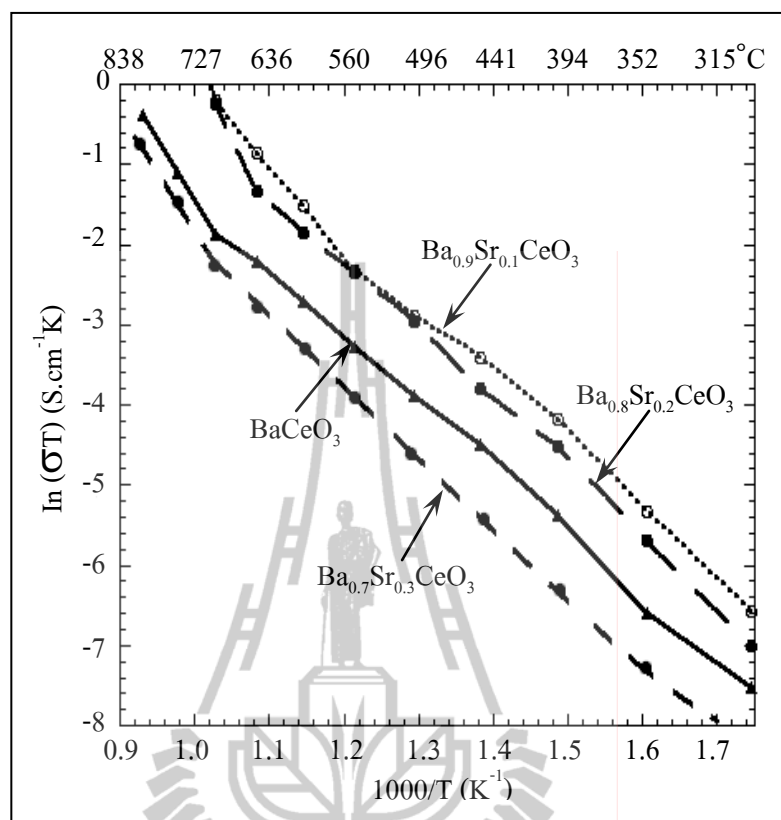
นอกจากนั้น เมื่อทำการเผาผนึกชิ้นงาน Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CeO<sub>3</sub> เมื่อ x = 0.1 - 0.3 ที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วทำการศึกษาค่าความต้านทานของ ชิ้นงานเปรียบเทียบกับ ชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> ที่เผาผนึกที่สภาวะเดียวกัน เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.91 พบว่าการเติมสารเจือ Sr เข้าไป จะทำให้ค่าความต้านทานภายในเกรนมีค่าต่ำกว่าชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> โดยที่ชิ้นงาน Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> จะมีค่าความต้านทานภายในเกรนที่ต่ำสุด ซึ่งเท่ากับ 1.2 kΩ-cm



รูปที่ 4.91 Impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeO}_3$  ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

รูปที่ 4.92 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของ ชิ้นงานที่เจือด้วย Sr และผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับสาร  $\text{BaCeO}_3$  ที่เผาที่อุณหภูมิเดียวกัน พบว่า การเติมสารเจือ Sr ลงไปจะส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุสูงขึ้น โดย ชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีที่สุด และสูงกว่าชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ทุกช่วงอุณหภูมิ

เมื่อพิจารณาค่าความต้านทานและค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่เจือด้วย Sr และสังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction เผาผนึกที่อุณหภูมิต่างกัน พบว่าการเผาผนึกชิ้นงานที่เจือด้วย Sr โดยใช้อุณหภูมิ 1400°C จะมีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าต่ำลง เมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C โดยชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด ทั้งนี้เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน ประกอบ จะพบว่าการเผาผนึกที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นมีผลทำให้ขนาดเกรนของชิ้นงานที่เจือด้วย Sr ใหญ่ขึ้น จึงส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลงด้วย ประกอบกับการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นมากนัก จึงไม่ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าดีขึ้น



รูปที่ 4.92 Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeO}_3$  ( $x = 0.1, 0.2$  และ  $0.3$ ) ที่ผ่านการเผาผนึก ที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

สำหรับชิ้นงานที่เจือด้วย Sr แต่สังเคราะห์ด้วยวิธีที่ต่างกัน พบว่าการสังเคราะห์สารประกอบด้วยวิธีที่ต่างกัน มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ โดยจากการทดลองพบว่าชิ้นงานที่เติมสารเจือ Sr แล้วสังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าที่ดีกว่าชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการสังเคราะห์สารด้วยวิธี citrate gel จะทำให้สารประกอบมีขนาดผงที่เล็กและกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction อีกทั้งเมื่อตรวจสอบ โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel พบว่ามีขนาดเกรนเล็กกว่าชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction จึงส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel ดีขึ้นด้วย

ดังนั้นจะเห็นได้ว่า ชนิดของ สารที่ใช้เป็น ตัวเจือและปริมาณ ของสารเจือ จะมีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าแล้ว การเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้นก็อาจมีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน ด้วย ตารางที่ 4.5 - 4.10 แสดงค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700°C ของทุกสารที่เตรียม ขึ้นทั้งวิธี citrate gel และ solid state reaction

ตารางที่ 4.5 แสดงค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700°C ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel หลังผ่านการเผา ผนึกที่อุณหภูมิ ต่าง ๆ พบว่า ชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C มีค่าการนำไฟฟ้า ของเกรน ที่อุณหภูมิ 500°C เท่ากับ  $5.13 \times 10^{-5}$  S/cm แต่ค่าการนำไฟฟ้าหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C เท่ากับ  $1.30 \times 10^{-5}$  S/cm ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงทำให้ชิ้นงานมีขนาดเกรนใหญ่ขึ้น ส่งผลให้ความต้านทานของเกรนสูง จึงทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของเกรนลดลง โดยชิ้นงาน Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าของเกรนที่สูงสุดตลอดช่วงของการทดสอบ ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าของเกรนเมื่อทดสอบที่อุณหภูมิ 500 และ 700°C เท่ากับ  $2.93 \times 10^{-4}$  และ  $2.12 \times 10^{-3}$  S/cm ตามลำดับ

สำหรับค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700°C ของ ชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 4.6 พบว่าชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C มีค่าการนำไฟฟ้าของเกรนที่อุณหภูมิ 500°C เท่ากับ  $6.78 \times 10^{-5}$  S/cm แต่ค่าการนำไฟฟ้าหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เท่ากับ  $8.78 \times 10^{-5}$  S/cm ทั้งนี้เมื่อตรวจสอบ โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานทั้งสองพบว่าชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C จะยังคงมีรูพรุนจำนวนมากเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> ที่อุณหภูมิ 1400°C ดังนั้นจะเห็นได้ว่าจาก การเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะช่วยเพิ่มความหนาแน่นให้ดีขึ้น จึงอาจส่งผลทำให้ชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้นด้วย ซึ่งชิ้นงาน Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> ที่ผ่านการเผาผนึกที่ อุณหภูมิ 1350 และ 1400°C จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าของเกรนที่ใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 4.7 แสดงค่าการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700°C ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel หลังผ่านการเผา ผนึกที่อุณหภูมิ ต่าง ๆ พบว่า ชิ้นงาน Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C จะแสดงค่าการนำไฟฟ้า ที่ขอบ เกรนที่สูงสุดตลอดช่วงของการทดสอบ ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนเมื่อทดสอบที่อุณหภูมิ 500 และ 700°C เท่ากับ  $2.48 \times 10^{-3}$  และ  $9.34 \times 10^{-3}$  S/cm ตามลำดับ สำหรับตารางที่ ตารางที่ 4.8 แสดง ค่าการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction หลังผ่านการเผาผนึก ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าชิ้นงาน Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C จะแสดงค่าการ นำไฟฟ้าที่ขอบเกรนที่สูงสุดตลอดช่วงการของทดสอบ ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนเมื่อทดสอบที่ อุณหภูมิ 500 และ 700°C เท่ากับ  $2.43 \times 10^{-4}$  และ  $5.12 \times 10^{-3}$  S/cm ตามลำดับ



ตารางที่ 4.5 ค่าการนำไฟฟ้าของเกรน (grain conductivity,  $\sigma_g$ ) ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700°C ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel

ชิ้นงาน	อุณหภูมิ เผาขึ้น (°C)	ค่าการนำไฟฟ้า (S/cm)		
		500°C	600°C	700°C
<b>BaCeO<sub>3</sub></b>	<b>1300</b>	<b>5.13 × 10<sup>-5</sup></b>	<b>1.13 × 10<sup>-4</sup></b>	<b>2.29 × 10<sup>-4</sup></b>
Ba <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	1.26 × 10 <sup>-4</sup>	3.15 × 10 <sup>-4</sup>	7.17 × 10 <sup>-4</sup>
Ba <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	1.59 × 10 <sup>-4</sup>	3.46 × 10 <sup>-4</sup>	7.19 × 10 <sup>-4</sup>
Ba <sub>0.9</sub> Ni <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	5.62 × 10 <sup>-6</sup>	1.64 × 10 <sup>-5</sup>	4.69 × 10 <sup>-5</sup>
Ba <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	4.60 × 10 <sup>-6</sup>	1.49 × 10 <sup>-5</sup>	3.42 × 10 <sup>-5</sup>
<b>Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub></b>	<b>1300</b>	<b>2.55 × 10<sup>-4</sup></b>	<b>6.28 × 10<sup>-4</sup></b>	<b>8.86 × 10<sup>-4</sup></b>
Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	5.12 × 10 <sup>-5</sup>	1.55 × 10 <sup>-4</sup>	4.05 × 10 <sup>-4</sup>
Ba <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	4.97 × 10 <sup>-5</sup>	1.53 × 10 <sup>-4</sup>	3.89 × 10 <sup>-4</sup>
Ba <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	4.41 × 10 <sup>-5</sup>	1.30 × 10 <sup>-4</sup>	3.59 × 10 <sup>-4</sup>
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	3.79 × 10 <sup>-5</sup>	1.15 × 10 <sup>-4</sup>	3.54 × 10 <sup>-4</sup>
<b>BaCeO<sub>3</sub></b>	<b>1350</b>	<b>1.30 × 10<sup>-5</sup></b>	<b>3.54 × 10<sup>-5</sup></b>	<b>8.36 × 10<sup>-5</sup></b>
Ba <sub>0.8</sub> Na <sub>0.2</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1350	1.99 × 10 <sup>-5</sup>	6.20 × 10 <sup>-5</sup>	1.57 × 10 <sup>-4</sup>
<b>Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub></b>	<b>1350</b>	<b>2.93 × 10<sup>-4</sup></b>	<b>7.55 × 10<sup>-4</sup></b>	<b>2.12 × 10<sup>-3</sup></b>
Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	1.43 × 10 <sup>-4</sup>	4.06 × 10 <sup>-4</sup>	1.04 × 10 <sup>-3</sup>
Ba <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	1.22 × 10 <sup>-4</sup>	3.53 × 10 <sup>-4</sup>	9.64 × 10 <sup>-4</sup>
Ba <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	1.01 × 10 <sup>-4</sup>	2.62 × 10 <sup>-4</sup>	7.74 × 10 <sup>-4</sup>
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	9.96 × 10 <sup>-5</sup>	3.29 × 10 <sup>-4</sup>	8.00 × 10 <sup>-4</sup>
Ba <sub>0.9</sub> Li <sub>0.1</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1450	6.26 × 10 <sup>-6</sup>	1.73 × 10 <sup>-5</sup>	4.52 × 10 <sup>-5</sup>
Ba <sub>0.8</sub> Li <sub>0.2</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1450	6.67 × 10 <sup>-6</sup>	1.85 × 10 <sup>-5</sup>	5.18 × 10 <sup>-5</sup>
Ba <sub>0.9</sub> Na <sub>0.1</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1450	3.97 × 10 <sup>-6</sup>	1.07 × 10 <sup>-5</sup>	2.82 × 10 <sup>-5</sup>
Ba <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	1450	1.13 × 10 <sup>-6</sup>	5.02 × 10 <sup>-6</sup>	2.09 × 10 <sup>-5</sup>
Ba <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1450	3.52 × 10 <sup>-6</sup>	2.01 × 10 <sup>-5</sup>	8.13 × 10 <sup>-5</sup>

ตารางที่ 4.6 ค่าการนำไฟฟ้าของเกรน (grain conductivity,  $\sigma_g$ ) ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700°C ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction

ชิ้นงาน	อุณหภูมิ เผาขึ้น (°C)	ค่าการนำไฟฟ้า (S/cm)		
		500°C	600°C	700°C
<b>BaCeO<sub>3</sub></b>	<b>1350</b>	<b><math>6.78 \times 10^{-5}</math></b>	<b><math>1.29 \times 10^{-4}</math></b>	<b><math>4.91 \times 10^{-4}</math></b>
<b>Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub></b>	<b>1350</b>	<b><math>9.07 \times 10^{-5}</math></b>	<b><math>2.67 \times 10^{-4}</math></b>	<b><math>1.52 \times 10^{-3}</math></b>
Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	$6.87 \times 10^{-5}$	$2.30 \times 10^{-4}$	$5.16 \times 10^{-4}$
Ba <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	$7.32 \times 10^{-5}$	$1.56 \times 10^{-4}$	$4.11 \times 10^{-4}$
<b>BaCeO<sub>3</sub></b>	<b>1400</b>	<b><math>8.78 \times 10^{-5}</math></b>	<b><math>2.18 \times 10^{-4}</math></b>	<b><math>1.14 \times 10^{-3}</math></b>
<b>Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub></b>	<b>1400</b>	<b><math>9.12 \times 10^{-5}</math></b>	<b><math>2.26 \times 10^{-4}</math></b>	<b><math>1.31 \times 10^{-3}</math></b>
Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1400	$8.96 \times 10^{-5}$	$2.25 \times 10^{-4}$	$1.20 \times 10^{-3}$
Ba <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CeO <sub>3</sub>	1400	$7.42 \times 10^{-5}$	$9.63 \times 10^{-5}$	$3.02 \times 10^{-4}$
Ba <sub>0.9</sub> K <sub>0.1</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1400	$4.01 \times 10^{-5}$	$8.97 \times 10^{-5}$	$2.54 \times 10^{-4}$
Ba <sub>0.8</sub> K <sub>0.2</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1400	$4.07 \times 10^{-5}$	$8.85 \times 10^{-5}$	$2.24 \times 10^{-4}$
Ba <sub>0.9</sub> Li <sub>0.1</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1450	$7.41 \times 10^{-5}$	$1.33 \times 10^{-4}$	$3.81 \times 10^{-4}$
Ba <sub>0.8</sub> Li <sub>0.2</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1450	$1.98 \times 10^{-5}$	$4.21 \times 10^{-5}$	$9.86 \times 10^{-5}$

ตารางที่ 4.7 ค่าการนำไฟฟ้าของขอบเกรน (grain boundary conductivity,  $\sigma_{gb}$ ) ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700°C ของชั้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel

ชั้นงาน	อุณหภูมิ เผาผลึก (°C)	ค่าการนำไฟฟ้า (S/cm)		
		500°C	600°C	700°C
<b>BaCeO<sub>3</sub></b>	<b>1300</b>	<b>5.41 × 10<sup>-5</sup></b>	<b>2.27 × 10<sup>-4</sup></b>	<b>5.07 × 10<sup>-4</sup></b>
Ba <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	1.69 × 10 <sup>-4</sup>	1.28 × 10 <sup>-3</sup>	4.46 × 10 <sup>-3</sup>
Ba <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	1.14 × 10 <sup>-4</sup>	3.66 × 10 <sup>-4</sup>	1.37 × 10 <sup>-3</sup>
Ba <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	4.12 × 10 <sup>-4</sup>	3.78 × 10 <sup>-3</sup>	8.04 × 10 <sup>-3</sup>
<b>Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub></b>	<b>1300</b>	<b>2.48 × 10<sup>-3</sup></b>	<b>4.19 × 10<sup>-3</sup></b>	<b>9.34 × 10<sup>-3</sup></b>
Ba <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	1300	1.17 × 10 <sup>-3</sup>	2.75 × 10 <sup>-3</sup>	5.25 × 10 <sup>-3</sup>
Ba <sub>0.8</sub> Na <sub>0.2</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1350	3.24 × 10 <sup>-5</sup>	1.08 × 10 <sup>-4</sup>	4.21 × 10 <sup>-4</sup>
Ba <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	3.84 × 10 <sup>-5</sup>	9.32 × 10 <sup>-5</sup>	2.24 × 10 <sup>-4</sup>
Ba <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	3.50 × 10 <sup>-5</sup>	8.36 × 10 <sup>-5</sup>	1.79 × 10 <sup>-4</sup>
Ba <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	3.99 × 10 <sup>-4</sup>	1.81 × 10 <sup>-3</sup>	6.67 × 10 <sup>-3</sup>
Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	3.42 × 10 <sup>-4</sup>	9.21 × 10 <sup>-4</sup>	4.02 × 10 <sup>-3</sup>
Ba <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	2.03 × 10 <sup>-4</sup>	6.43 × 10 <sup>-4</sup>	3.65 × 10 <sup>-3</sup>
Ba <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	1.37 × 10 <sup>-4</sup>	5.27 × 10 <sup>-4</sup>	3.24 × 10 <sup>-3</sup>
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	1.26 × 10 <sup>-4</sup>	3.86 × 10 <sup>-4</sup>	3.08 × 10 <sup>-3</sup>
<b>Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub></b>	<b>1350</b>	<b>1.26 × 10<sup>-3</sup></b>	<b>2.23 × 10<sup>-3</sup></b>	<b>5.14 × 10<sup>-3</sup></b>
Ba <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	1350	9.68 × 10 <sup>-4</sup>	1.52 × 10 <sup>-3</sup>	2.93 × 10 <sup>-3</sup>

ตารางที่ 4.8 ค่าการนำไฟฟ้าของขอบเกรน (grain boundary conductivity,  $\sigma_{gb}$ ) ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700°C ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction

ชิ้นงาน	อุณหภูมิ เผาขึ้น (°C)	ค่าการนำไฟฟ้า (S/cm)		
		500°C	600°C	700°C
BaCeO <sub>3</sub>	1350	$5.37 \times 10^{-5}$	$1.84 \times 10^{-4}$	$5.97 \times 10^{-4}$
Ba <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	$2.43 \times 10^{-4}$	$4.32 \times 10^{-4}$	$5.12 \times 10^{-3}$
BaCeO <sub>3</sub>	1400	$5.16 \times 10^{-5}$	$2.60 \times 10^{-4}$	$1.75 \times 10^{-3}$
Ba <sub>0.9</sub> K <sub>0.1</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1400	$3.36 \times 10^{-5}$	$9.00 \times 10^{-5}$	$2.89 \times 10^{-4}$
Ba <sub>0.8</sub> K <sub>0.2</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1400	$3.28 \times 10^{-5}$	$6.32 \times 10^{-5}$	$1.69 \times 10^{-4}$

ตารางที่ 4.9 - 4.10 แสดงค่าการนำไฟฟ้ารวมที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700°C ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel และ solid state reaction ตามลำดับ หลังผ่านการเผาขึ้นที่อุณหภูมิ ต่าง ๆ พบว่าชิ้นงาน Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel และผ่านการเผาขึ้นที่อุณหภูมิ 1350°C จะแสดงค่าการนำไฟฟ้า รวมที่สูงสุดตลอดช่วงของการทดสอบ ซึ่งค่าการนำไฟฟ้ารวมเมื่อทดสอบที่อุณหภูมิ 500 และ 700°C เท่ากับ  $1.96 \times 10^{-4}$  และ  $1.35 \times 10^{-3}$  S/cm สำหรับการสังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction พบว่าชิ้นงาน Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> ที่ผ่านการเผาขึ้นที่อุณหภูมิ 1350°C จะแสดงค่าการนำไฟฟ้ารวมที่สูงสุดตลอดช่วงของการทดสอบ ซึ่งค่าการนำไฟฟ้ารวมเมื่อทดสอบที่อุณหภูมิ 500 และ 700°C เท่ากับ  $1.25 \times 10^{-4}$  และ  $2.13 \times 10^{-3}$  S/cm ตามลำดับ

จากการทดลองโดยใช้สารเจือ Li Na K Ca Ni Mn และ Sr แทนที่บางส่วนในตำแหน่งของ Ba สารประกอบที่ให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ดีที่สุด ที่อุณหภูมิ 700°C คือ  $2.13 \times 10^{-3}$  S/cm โดยการเตรียมสารด้วยวิธี solid state reaction และเมื่อเติมสารเจือ Y แทนที่บางส่วนใน Ce ของสาร Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel แล้วส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น จากงานวิจัยนี้สาร Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> ให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด

ตารางที่ 4.9 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity,  $\sigma_T$ ) ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700°C  
ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel

ชิ้นงาน	อุณหภูมิ เผาผลาญ (°C)	ค่าการนำไฟฟ้า (S/cm)		
		500°C	600°C	700°C
BaCeO <sub>3</sub>	1300	$2.63 \times 10^{-5}$	$7.56 \times 10^{-5}$	$1.58 \times 10^{-4}$
Ba <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	$7.22 \times 10^{-5}$	$2.53 \times 10^{-4}$	$5.02 \times 10^{-4}$
Ba <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1300	$6.65 \times 10^{-5}$	$1.78 \times 10^{-4}$	$4.72 \times 10^{-4}$
<b>Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub></b>	<b>1300</b>	<b><math>1.58 \times 10^{-4}</math></b>	<b><math>5.38 \times 10^{-4}</math></b>	<b><math>7.98 \times 10^{-4}</math></b>
Ba <sub>0.8</sub> Na <sub>0.2</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1350	$1.23 \times 10^{-5}$	$3.94 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-4}$
<b>Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub></b>	<b>1350</b>	<b><math>1.69 \times 10^{-4}</math></b>	<b><math>5.33 \times 10^{-4}</math></b>	<b><math>1.35 \times 10^{-3}</math></b>
Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	$8.12 \times 10^{-5}$	$3.14 \times 10^{-4}$	$7.68 \times 10^{-4}$
Ba <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	$7.52 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-4}$	$7.09 \times 10^{-4}$
Ba <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	$6.68 \times 10^{-5}$	$2.04 \times 10^{-4}$	$6.87 \times 10^{-4}$
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CeO <sub>3</sub>	1350	$6.19 \times 10^{-5}$	$1.19 \times 10^{-4}$	$3.84 \times 10^{-4}$

ตารางที่ 4.10 ค่าการนำไฟฟ้ารวม (total conductivity,  $\sigma_T$ ) ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700°C  
ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction

ชิ้นงาน	อุณหภูมิ เผาผลาญ (°C)	ค่าการนำไฟฟ้า (S/cm)		
		500°C	600°C	700°C
<b>BaCeO<sub>3</sub></b>	<b>1350</b>	<b><math>2.30 \times 10^{-5}</math></b>	<b><math>7.64 \times 10^{-5}</math></b>	<b><math>2.64 \times 10^{-4}</math></b>
<b>BaCeO<sub>3</sub></b>	<b>1400</b>	<b><math>3.25 \times 10^{-5}</math></b>	<b><math>1.19 \times 10^{-4}</math></b>	<b><math>6.88 \times 10^{-4}</math></b>
<b>Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub></b>	<b>1350</b>	<b><math>1.25 \times 10^{-4}</math></b>	<b><math>3.42 \times 10^{-4}</math></b>	<b><math>2.13 \times 10^{-3}</math></b>
Ba <sub>0.9</sub> K <sub>0.1</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1400	$1.83 \times 10^{-5}$	$4.49 \times 10^{-5}$	$1.35 \times 10^{-4}$
Ba <sub>0.8</sub> K <sub>0.2</sub> CeO <sub>3-δ</sub>	1400	$1.82 \times 10^{-5}$	$3.69 \times 10^{-5}$	$9.64 \times 10^{-5}$

## บทที่ 5

### บทสรุป

#### 5.1 สรุปผลงานวิจัย

ผลของการศึกษาโครงสร้าง และสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ สำหรับ เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งชนิด  $\text{BaCeO}_3$  เมื่อทำการเติมสารเจือลงในตำแหน่ง A-site และการเติมสารเจือร่วมกันใน A-site และ B-site ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ โดยการสังเคราะห์สารแบบ citrate gel และ solid state reaction ซึ่งสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

##### 5.1.1 สถานะการสังเคราะห์สาร

สารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel จะแสดงความเป็นวัฏภาคเดียวได้เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $950^\circ\text{C}$  แต่สำหรับสารประกอบที่เติมสารเจือ จะต้องแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 และ  $1000^\circ\text{C}$  ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของสารเจือ

สำหรับสารประกอบพื้นฐาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  จะทำให้สารประกอบแสดงความเป็นวัฏภาคเดียว ส่วนสารประกอบที่เติมสารเจือ จะต้องแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 และ  $1250^\circ\text{C}$  ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของสารเจือ

ดังนั้นจะเห็นว่า การสังเคราะห์สารด้วยวิธีที่ต่างกัน จะส่งผลต่ออุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์สารประกอบด้วย การสังเคราะห์สารด้วยวิธี citrate gel จะใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์สารประกอบที่ต่ำกว่าการสังเคราะห์สารด้วยวิธี solid state reaction ทั้งนี้เพราะการสังเคราะห์สารด้วยวิธี citrate gel จะทำให้สารมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และได้เกิดการเผาไหม้ด้วยตนเองในระหว่างการสังเคราะห์สาร จึงทำให้สารบางส่วนเกิดการเปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบ  $\text{BaCeO}_3$  ประกอบกับการสังเคราะห์สารด้วยวิธี citrate gel จะมีผลให้สารประกอบที่ได้มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าการสังเคราะห์สารด้วยวิธี solid state reaction จึงส่งผลให้อุณหภูมิในการแคลไซน์ต่ำลงด้วย

### 5.1.2 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน

เมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel พบว่าชิ้นงานจะมีความพรุนตัวสูง โดยมีความหนาแน่นประมาณ  $4.93 - 5.03 \text{ g/cm}^3$  และมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ  $4 - 5 \mu\text{m}$  แต่เมื่อเติมสารเจือ Sr Ca และการเจือร่วมระหว่าง Sr กับ Y จะช่วยปรับปรุงสมบัติทำให้ความพรุนตัวลดลง ความหนาแน่นสูงขึ้น รวมทั้งขนาดเกรนของชิ้นงาน เล็กลง ส่วนสารเจือชนิด Li Na Ni และ Mn จะทำให้ความพรุนตัวมากขึ้น ความหนาแน่นลดลง รวมทั้งขนาดเกรนของชิ้นงานใหญ่ขึ้นด้วย

โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction พบว่าชิ้นงานจะมีความพรุนตัว และความหนาแน่นประมาณ  $4.76 - 4.98 \text{ g/cm}^3$  เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่เผาที่อุณหภูมิ  $1350$  และ  $1400^\circ\text{C}$  โดยมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ  $4 - 5$  และ  $5 - 6 \mu\text{m}$  ตามลำดับ แต่เมื่อเติมสารเจือ Sr จะช่วยปรับปรุงสมบัติทำให้ความพรุนตัวลดลง ความหนาแน่นสูงขึ้น รวมทั้งทำให้ขนาดเกรนของชิ้นงาน เล็กลงด้วย สำหรับตัวเจือชนิด Li และ K จะทำให้ความพรุนตัวมากขึ้น ความหนาแน่นลดลง รวมทั้งขนาดเกรนของชิ้นงานใหญ่ขึ้นด้วย

### 5.1.3 ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน

ชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี citrate gel และเผาที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  จะมึค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ  $1.58 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  ที่อุณหภูมิ  $700^\circ\text{C}$  ซึ่งมีค่าต่ำกว่าชิ้นงานที่มีการเติมสารเจือ โดยส่วนผสม  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดเท่ากับ  $1.35 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  ที่อุณหภูมิ  $700^\circ\text{C}$  และชิ้นงาน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CeO}_{3-\delta}$  จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนที่สูงที่สุด ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $9.34 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  ที่อุณหภูมิ  $700^\circ\text{C}$

สำหรับชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction และเผาที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  จะมึค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ  $6.88 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  ที่อุณหภูมิ  $700^\circ\text{C}$  ซึ่งมีค่าต่ำกว่าชิ้นงานที่มีการเติมสารเจือ โดยส่วนผสม  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดเท่ากับ  $3.42 \times 10^{-4}$  และ  $2.13 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  ที่อุณหภูมิ  $600$  และ  $700^\circ\text{C}$  ตามลำดับ

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ สามารถปรับปรุงและศึกษาขั้นต่อไปได้โดยสามารถเพิ่มเติมได้ ดังนี้

1. ศึกษาค่าการนำไฟฟ้า ของวัสดุ สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน และความเสถียรภาพทางเคมี ที่สภาวะการใช้งานจริง เมื่อนำไปประกอบกับวัสดุส่วนอื่น เช่น แคโทด และ แอโนด

2. ทดสอบความเสถียรภาพทางเคมี และค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่สภาวะการใช้งานจริง

3. ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน เมื่อทำการเติมสารเจือชนิดอื่น ๆ

4. ศึกษาเลขออกซิเดชันของ Ce ที่มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ





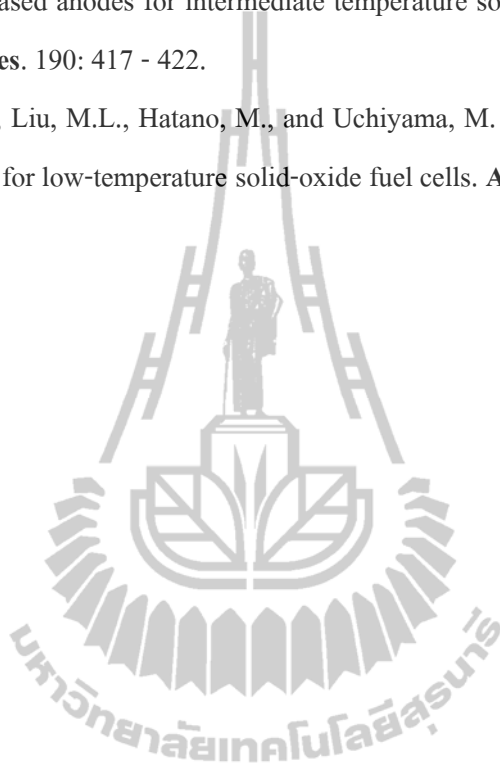
## รายการอ้างอิง

- สุทิน คุหาเรืองรอง (2544). เอกสารประกอบการสอนวิชา 426408 Electronic Ceramic. สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- Abram, E.J., Sinclair, D.C., and West, A.R. (2003). A strategy for analysis and impedance spectroscopy data of electroceramics : doped lanthanum gallate. **Journal of Electroceramics**. 10: 165 - 177.
- Azad, A.K., and Irvine, J.T.S. (2008). High density and low temperature sintered proton conductor  $BaCe_{0.5}Zr_{0.35}Sc_{0.1}Zn_{0.05}O_{3-\delta}$ . **Solid State Ionics**. 179: 678 - 682.
- Bi, L., Zhang, S., Zhang, L., Tao, Z., Wang, H., and Liu, W. (2009). Indium as an ideal functional dopant for a proton-conducting solid oxide fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**. 34: 2421 - 2425.
- Chiodelli, G., Malavasi, L., Tealdi, C., Barison, S., Battagliarin, M., Doubova, L., Fabrizio, M., Mortalò, C., and Gerbasi, R. (2009). Role of synthetic route on the transport properties of  $BaCe_{1-x}Y_xO_3$  proton conductor. **Journal of Alloy and Compounds**. 470: 477 - 485.
- Dalslet, B., Blennow, P., Hendriksen, P.V., Bonanos, N., Lybye, D., and Mogensen, M. (2006). Assessment of doped ceria as electrolyte. **Journal of Solid State Electrochemical**. 10: 547 - 561.
- Fabrizi, E., D'Epifanio, A., Bartolomeo, E.D., Licoccia, S., and Traversa, E. (2008). Tailoring the chemical stability of  $Ba(Ce_{0.8-x}Zr_x)Y_{0.2}O_{3-\delta}$  proton conductors for Intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). **Solid State Ionics**. 179: 558 - 564
- Fergus, J.W. (2006). Electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**. 162: 30 - 40.
- Fu, X.Z., Luo, J.L., Sanger, A.R., Luo, N., and Chuang, K.T. (2010). Y-doped  $BaCeO_{3-\delta}$  nanopowders as proton-conducting electrolyte materials for ethane fuel cells to co-generate ethylene and electricity. **Journal of Power Sources**. 195: 2659 - 2663.
- Giannici, F., Longo, A., Deganello, F., Balerna, A., Arico, A.S., and Martorana, A. (2007). Local environment of Barium, Cerium and Yttrium in  $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$  ceramic protonic conductors. **Solid State Ionics**. 178: 587 - 591.

- Hung, I.M., Peng, H.W., Zheng, S.L., Lin, C.P., and Wu, J.S. (2009). Phase stability and conductivity of  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  solid oxide fuel cell electrolyte. **Journal of Power Sources**. 193: 155 - 159.
- Katahira, K., Kohchi, Y., Shimura, T., and Iwahara, H.(2005). Protonic conduction in Zr-substituted  $\text{BaCeO}_3$ . **Solid State Ionics**. 138: 91 - 98.
- Lee, D.W., Won, J.H., and Shim, K.B. (2003). Low temperature synthesis of  $\text{BaCeO}_3$  nano powders by the citrate process. **Materials Letters**. 57: 3346 - 3351.
- Lee, T.H., Dorris, S.E., and Balachandran, U., (2005). Thin film preparation and hydrogen pumping characteristics of  $\text{BaCe}_{0.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_3$ . **Solid State Ionics**. 176: 1479 - 1485.
- Lin, H.L., Chiang, R.K., Kuo, C.L., and Chang, C.W. (2007). Synthesis of  $\text{BaCeO}_3$  powders by a fast aqueous citrate –nitrate process. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 33: 1188 - 1194
- Liou, Y.C., and Yang, S.L. (2008). A simple and effective process for  $\text{Sr}_{0.995}\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$  and  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_3$  solid electrolyte ceramics. **Journal of Powder Sources**. 179: 553 - 559.
- Matsumoto, H., Nomura, I., Okada, S., and Ishihara, T. (2008). Intermediate-temperature solid oxide fuel cells using perovskite-type oxide based on barium cerate. **Solid State Ionics**. 179: 1486 - 1489.
- Nomura, K., Mizutani, Y., Kawai, M., Nakamura, Y., and Yamamoto, O. (2000). Aging and Raman scattering study of Scandia and yttria doped zirconia. **Solid State Ionics**. 132: 235 - 239.
- Pasierb, P., Wierzbicka, M., Komornicki, S., and Rekas, M. (2009). Electrochemical impedance spectroscopy of  $\text{BaCeO}_3$  modified by Ti and Y. **Journal of Power Sources**. 194: 31 - 37.
- Ricote, S., Bonanos, N., and Caboche, G. (2009). Water vapour solubility and conductivity study of the proton conductor  $\text{BaCe}_{(0.9-x)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$ . **Solid State Ionics**. 180: 990 - 997.
- Sammes, N., Phillips, R., and Smirnova, A. (2004). Proton conductivity in stoichiometric and sub-stoichiometric yttrium doped  $\text{SrCeO}_3$  ceramic electrolytes. **Journal of Powder Sources**. 134: 153 - 159.
- Seremak-Peczki, P., Schneider, K., Zajaczkowski, W., Kapusta, Cz., Zaja, D.A., Pasierb, P., Bucko, M., Drozd-Ciesła, E., and Rekas, M. (2009). XAFS study of  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  and  $\text{Ba}_{1-y}\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$  protonic solid electrolytes. **Radiation Physics and Chemistry**. 78: S86 - S88.

- Steele, M., Hellgardt, B.C.H., Barth, K., Effendi, D., Mantzavinos, A., and Metcalfe, I.S. (2000). Intermediate temperature solid oxide fuel cells operated with methanol fuels. **Chemical Engineering Sciences**. 55: 3077 - 3089.
- Su, X.T., Yan, Q.Z., Ma, X.H., Zhang, W.F., and Ge, C.C. (2006). Effect of co-dopant addition on the properties of yttrium and neodymium doped barium cerate electrolyte. **Solid State Ionics**. 177: 1041 - 1045.
- Venkatasubramanian, A., Gopalan, P., and Prasanna, T.R.S. (2010). Synthesis and characterization of electrolytes based on BaO-CeO<sub>2</sub>-GdO<sub>1.5</sub> system for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. **International Journal of Hydrogen Energy**. 35: 4597 - 4605.
- Wang, W.B., Liu, J.W., Li, Y.D., Wang, H.T., Zhang, F., and Ma, G.L. (2010). Microstructure and proton conduction behaviors of Dy-doped BaCeO<sub>3</sub> ceramics at intermediate temperature. **Solid State Ionics**. 181: 667 - 671.
- Xie, K., Yan, R., Chen, X., Dong, D., Wang, S., Liu, X., and Meng, G. (2008). A new stable BaCeO<sub>3</sub>-based proton conductor for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). **Journal of Alloy and Compounds**. 426: 551 - 555.
- Xie, K., Yan, R., and Liu, X. (2009). Stable Ba(Ce<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.1</sub>)Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> proton conductor for solid oxide fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**. 479: L40 - L42.
- Yan, R., Chen, G., Wang, F.Q., and Huang, W. (2009). A novel proton conducting Ba<sub>0.95</sub>K<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.04</sub>O<sub>3</sub> for SOFC. **Journal of Alloy and Compounds**. 486: L10 - L12.
- Zhan, S., Zhua, X., Ji, B., Wang, W., Zhang, X., Wang, J., Yang, W., and Lina, L. (2009). Preparation and hydrogen permeation of SrCe<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> asymmetrical membranes. **Journal of Membrane Science**. 340: 241 - 248.
- Zhang, J., Wen, Z., Huang, S., Wu, J., Han, J., and Xu, X. (2008). High-temperature proton conductor Sr(Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>)<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>: Preparation, sintering and electrical properties. **Ceramic International**. 34: 1273 - 1278.
- Zhang, L., Lan, R., Xu, X., Tao, S., Jiang, Y., and Kraft, A. (2009). A high performance intermediate temperature solid oxide fuel cell based on a thick oxide-carbonate electrolyte. **Journal of Power Sources**. 194: 967 - 971.

- Zhong, Z. (2007). Stability and conductivity study of the  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  systems, **Solid State Ionics**. 178: 213 - 220.
- Zunic, M., Chevallier, L., Deganello, F., Epifanio, A.D., Licocchia, S., Bartolomeo, E.D., and Traversa, E. (2009). Electrophoretic deposition of dense  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$  electrolyte thick-films on Ni-based anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**. 190: 417 - 422.
- Zuo, C.D., Zha, S.W., Liu, M.L., Hatano, M., and Uchiyama, M. (2006).  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_3$  as an electrolyte for low-temperature solid-oxide fuel cells. **Adv. Mater.** 18: 3315 - 3318.





Pattern : 01-082-2425		Radiation = 1.540600					Quality : Calculated				
Ba(CeO <sub>3</sub> )		2th	i	h	k	l	2th	i	h	k	l
Barium Cerium Oxide Perovskite (Ba, Ce), syn Also called: Barium cerate(IV)		17.437	1	1	1	0	76.464	1	4	4	1
		20.161	7	0	1	1	*76.464	1	0	3	4
		*20.161	7	2	0	0	76.645	1	4	1	4
		22.585	5	1	1	1	77.326	1	1	4	3
		28.710	999	2	1	1	77.478	1	5	3	2
		*28.710	999	0	0	2	*77.478	1	5	2	3
		30.500	3	1	0	2	77.640	1	7	1	0
		32.100	1	0	2	1	78.117	1	0	5	1
		32.166	1	0	1	2	78.404	1	0	1	5
		33.725	4	1	2	1	*78.404	1	6	2	2
		33.828	5	1	1	2	79.018	1	1	5	1
		*33.828	5	3	1	0	79.304	2	1	1	5
		35.294	4	2	2	0	80.113	1	2	3	4
		35.375	7	2	0	2	81.706	33	2	5	1
		36.872	2	3	1	1	81.846	36	4	4	2
		38.294	1	2	2	1	81.984	91	6	3	1
		*38.294	1	2	1	2	*81.984	91	2	1	5
		40.982	190	0	2	2	82.948	1	5	0	4
		41.120	170	4	0	0	*82.948	1	7	0	2
		42.312	4	1	2	2	84.531	1	5	4	1
		42.414	4	3	0	2	*84.531	1	3	3	4
		44.897	2	3	2	1	84.774	1	7	2	1
		*44.897	2	3	1	2	*84.774	1	7	1	2
		46.113	3	2	2	2	86.149	1	3	5	1
		*46.113	3	0	1	3	86.431	2	5	3	3
		46.207	2	4	1	1	*86.431	2	3	1	5
		47.231	1	1	3	1	87.017	1	2	5	2
		47.359	6	1	1	3	87.264	1	2	2	5
		50.744	161	2	3	1	*87.264	1	6	3	2
		50.865	291	2	1	3	88.874	11	0	4	4
		*50.865	291	4	0	2	89.237	7	8	0	0
		51.964	2	3	2	2	89.758	1	1	4	4
		52.969	1	0	3	2	*89.758	1	5	4	2
		53.043	1	0	2	3	89.964	1	5	2	4
		53.043	1	4	2	1					
		53.141	1	4	1	2					
		54.140	1	3	3	0					
		*54.140	1	1	2	3					
		54.264	1	5	1	0					
		56.353	3	3	1	3					
		*56.353	3	5	1	1					
		57.347	1	2	2	3					
		59.239	28	0	4	0					
		59.453	123	4	2	2					
		*59.453	123	0	0	4					
		60.477	2	1	0	4					
		61.268	1	0	4	1					
		61.468	1	0	1	4					
		62.270	1	1	4	1					
		62.454	1	3	2	3					
		*62.454	1	1	1	4					
		62.542	1	5	2	1					
		*62.542	1	5	1	2					
		63.270	1	2	4	0					
		63.503	1	2	0	4					
		*63.503	1	4	1	3					
		64.334	1	1	3	3					
		65.225	1	2	4	1					
		65.419	1	2	1	4					
		67.138	32	0	4	2					
		67.240	65	2	3	3					
		*67.240	65	0	2	4					
		67.435	82	6	1	1					
		68.094	1	1	4	2					
		68.246	3	1	2	4					
		*68.246	3	3	0	4					
		69.171	1	4	3	2					
		*69.171	1	4	2	3					
		70.003	1	3	4	1					
		70.137	1	5	3	0					
		*70.137	1	3	1	4					
		70.923	1	2	4	2					
		71.072	1	2	2	4					
		71.214	1	6	0	2					
		71.953	2	3	3	3					
		*71.953	2	5	3	1					
		72.098	2	5	1	3					
		73.052	1	6	2	1					
		*73.052	1	6	1	2					
		74.646	20	4	4	0					
		74.840	28	4	0	4					
		75.537	1	3	4	2					
		75.683	2	3	2	4					
Radiation : CuKα1		Filter : Not specified									
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings									
SS/FOM : F30= 66(0.0103,44)											

Pattern : 03-065-6619		Radiation = 1.540600		Quality : Calculated		
BaO <sub>2</sub>		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Barium Peroxide		26.029	487	0	0	2
		26.778	999	1	0	1
		33.255	682	1	1	0
		42.709	450	1	1	2
		46.378	380	1	0	3
		47.742	214	2	0	0
		53.539	32	0	0	4
		55.177	194	2	0	2
		55.581	244	2	1	1
		64.500	71	1	1	4
		68.754	196	2	1	3
		69.821	56	2	2	0
		73.491	93	1	0	5
		74.529	46	2	0	4
		75.905	66	2	2	2
		76.249	49	3	0	1
		79.561	73	3	1	0
		85.002	10	0	0	6
		85.425	92	3	1	2
		88.003	45	3	0	3
		92.484	93	2	1	5
		93.484	25	2	2	4
		94.395	28	1	1	6
		95.152	51	3	2	1
		102.976	42	3	1	4
		103.910	24	2	0	6
		107.018	61	3	2	3
		108.065	18	4	0	0
		108.930	26	1	0	7
		111.769	34	3	0	5
		114.301	28	4	0	2
		114.667	46	4	1	1
		118.285	16	3	3	0
		124.606	21	2	2	6
		125.120	35	3	3	2
		128.331	56	4	1	3
		129.615	32	4	2	0
		130.688	48	2	1	7
		134.299	62	3	2	5
		135.711	19	4	0	4
		137.028	41	3	1	6
		137.651	61	4	2	2
		141.874	29	1	1	8
<b>Lattice :</b> Body-centered tetragonal <b>S.G. :</b> I4/mmm (139) <b>a =</b> 3.80700 <b>c =</b> 6.84100 <b>Z =</b> 2		<b>Mol. weight =</b> 169.33 <b>Volume [CD] =</b> 99.15 <b>Dx =</b> 5.672 <b>I/Cor =</b> 8.65				
<b>NIST M&amp;A collection code:</b> A 11567 50431 0 <b>Temperature factor:</b> TF Isotropic TF given by author <b>Melting point:</b> 650d <b>Remarks from ICSD/CSD:</b> Experimental patterns from PDF: 12-438 and 41-1184. Cell can be transformed to I4/mmm with a=3.807(7), c=6.841(5) with corresponding transformations of atomic coordinates. <b>Temperature of data collection:</b> 25 <b>Sample preparation:</b> BaO <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O, obtained by the addition of 3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> to a saturated solution of pure Ba(OH) <sub>2</sub> , dried in vacuum at 60 C over silica gel, then at 100 C over P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> and heated at 550-600 C for several hours in dried oxygen flow. Phase purity: 97.9-98.3%. <b>Data collection flag:</b> Ambient.						
Abrahams, S.C., Kalnajs, J., Acta Crystallogr., volume 7, page 838 (1954) Calculated from NIST using POWD-12++						
<b>Radiation :</b> CuKα1 <b>Lambda :</b> 1.54060 <b>SS/FOM :</b> F30=1000(0.0001,30)		<b>Filter :</b> Not specified <b>d-sp :</b> Calculated spacings				

Pattern : 00-005-0378		Radiation = 1.540600		Quality : Indexed		
BaCO <sub>3</sub>		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Barium Carbonate Witherite, syn		19.451	9	1	1	0
		19.936	4	0	2	0
		23.901	4	1	1	1
		24.299	15	0	2	1
		27.725	15	0	0	2
		29.505	4	0	1	2
		32.546	3	1	0	2
		33.719	11	2	0	0
		34.089	24	1	1	2
		34.605	23	1	3	0
		39.474	6	2	2	0
		40.491	2	0	4	0
		41.989	28	2	2	1
		42.952	12	0	4	1
		44.187	10	2	0	2
		44.856	21	1	3	2
		46.789	100	1	1	3
		48.958	3	2	2	2
		49.786	2	0	4	2
		52.650	2	3	1	0
		53.683	1	2	4	0
		54.688	5	3	1	1
		55.697	4	2	4	1
		56.291	53	1	5	1
		59.054	3	2	2	3
		59.897	1	0	4	3
		60.854	4	3	3	0
		61.435	2	2	4	2
		62.540	1	0	6	0
		68.142	6	3	3	2
		68.653	4	1	3	4
		69.701	4	0	6	2
		70.480	3	2	4	3
		70.907	4	4	0	0
		73.000	3	2	6	0
		76.228	1	2	3	4
		77.326	2	3	5	1
		78.690	1	1	7	1
		79.710	1	1	2	5
		79.710	1	2	6	2
		82.327	1	2	4	4
		85.621	2	4	3	2
		89.402	2	0	8	1
		89.402	2	4	2	3
<b>Lattice</b> : Orthorhombic		<b>Mol. weight</b> = 197.34				
<b>S.G.</b> : Pmcn (62)		<b>Volume [CD]</b> = 304.24				
<b>a</b> = 5.31400		<b>Dx</b> = 4.308				
<b>b</b> = 8.90400		<b>l/lcor</b> = 4.20				
<b>c</b> = 6.43000		<b>Z</b> = 4				
<b>a/b</b> = 0.59681						
<b>c/b</b> = 0.72215						
<b>Optical data</b> : A=1.530, B=1.679, Q=1.680, Sign=-, 2V=9°(calc.)						
<b>Color</b> : Colorless						
<b>Sample source or locality</b> : Sample from Mallinckrodt Chemical Works						
<b>Analysis</b> : Spectroscopic analysis: showed <0.01% Al, Ca, Na, Sr, <0.001% Cu, Fe, Mg, Pb						
<b>Temperature of data collection</b> : Pattern taken at 26 C.						
<b>Additional pattern</b> : To replace 00-001-0506.						
<b>Data collection flag</b> : Ambient.						
Swanson, Fuyat., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume II, page 54 (1953)						
CAS Number: 14941-39-0						
<b>Radiation</b> : CuKα1		<b>Filter</b> : Beta				
<b>Lambda</b> : 1.54050		<b>d-sp</b> : Not given				
<b>SS/FOM</b> : F30= 34(0.0123,71)						



Pattern : 00-043-1002		Radiation = 1.540600		Quality : Calculated		
CeO <sub>2</sub>		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
		28.550	100	1	1	1
		33.077	27	2	0	0
		47.485	46	2	2	0
Cerium Oxide		56.343	34	3	1	1
Cerianite-(Ce), syn		59.091	6	2	2	2
		69.418	6	4	0	0
		76.707	12	3	3	1
		79.079	7	4	2	0
		88.431	10	4	2	2
		95.408	9	5	1	1
<b>Lattice</b> : Face-centered cubic		<b>Mol. weight</b> = 172.12				
<b>S.G.</b> : Fm-3m (225)		<b>Volume [CD]</b> = 158.46				
<b>a</b> = 5.41134		<b>Dx</b> = 7.215				
<b>Z</b> = 4		<b>I/Cor</b> = 13.20				
<p><b>General comments:</b> Calculation of diffractometer peak intensities done with MICRO-POWD v. 2.2 (D. Smith and K. Smith) using default instrument broadening function (NBS Table), diffracted beam monochromator polarization correction, and atomic scattering factors corrected for anomalous dispersion. Cell parameters from 34-394. Atomic positions from Wyckoff for fluorite structure with Ce in 4a and O in 8c. Isotropic thermal parameters estimated as 1.0 for each atom.</p> <p><b>Additional pattern:</b> See ICSD 61595 (PDF 01-078-0694); ICSD 72155 (PDF 01-081-0792).</p> <p><b>Data collection flag:</b> Ambient.</p>						
<p>Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., ICDD Grant-in-Aid (1991)</p>						
<b>Radiation</b> : CuKα1		<b>Filter</b> : Monochromator crystal				
<b>Lambda</b> : 1.54056		<b>d-sp</b> : Calculated spacings				
<b>SS/FOM</b> : F10=625(0.0016,10)						



ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณค่าความเก็บประจุ

### ข.1 การคำนวณค่าความเก็บประจุ (C)

ตารางที่ ข.1 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าอิมพีแดนซ์ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C

ความถี่ (Hz)	Z' (Ohm)	Z'' (Ohm)
$1.00 \times 10^7$	$7.55 \times 10^1$	$-3.23 \times 10^2$
$9.33 \times 10^6$	$8.57 \times 10^1$	$-3.48 \times 10^2$
$8.71 \times 10^6$	$9.49 \times 10^1$	$-3.73 \times 10^2$
$8.12 \times 10^6$	$1.05 \times 10^2$	$-4.01 \times 10^2$
$7.58 \times 10^6$	$1.16 \times 10^2$	$-4.30 \times 10^2$
$7.07 \times 10^6$	$1.31 \times 10^2$	$-4.61 \times 10^2$
$6.60 \times 10^6$	$1.48 \times 10^2$	$-4.92 \times 10^2$
$6.16 \times 10^6$	$1.66 \times 10^2$	$-5.22 \times 10^2$
$5.74 \times 10^6$	$1.87 \times 10^2$	$-5.55 \times 10^2$
$5.36 \times 10^6$	$2.08 \times 10^2$	$-5.89 \times 10^2$
$5.00 \times 10^6$	$2.32 \times 10^2$	$-6.22 \times 10^2$
$4.67 \times 10^6$	$2.63 \times 10^2$	$-6.58 \times 10^2$
$4.35 \times 10^6$	$2.91 \times 10^2$	$-6.94 \times 10^2$
$4.06 \times 10^6$	$3.25 \times 10^2$	$-7.29 \times 10^2$
$3.79 \times 10^6$	$3.63 \times 10^2$	$-7.64 \times 10^2$
$3.54 \times 10^6$	$4.01 \times 10^2$	$-8.01 \times 10^2$
$3.30 \times 10^6$	$4.47 \times 10^2$	$-8.37 \times 10^2$
$3.08 \times 10^6$	$4.93 \times 10^2$	$-8.69 \times 10^2$
$2.87 \times 10^6$	$5.40 \times 10^2$	$-9.04 \times 10^2$
$2.68 \times 10^6$	$5.97 \times 10^2$	$-9.29 \times 10^2$
$2.50 \times 10^6$	$6.50 \times 10^2$	$-9.58 \times 10^2$
$2.33 \times 10^6$	$7.13 \times 10^2$	$-9.83 \times 10^2$
$2.18 \times 10^6$	$7.73 \times 10^2$	$-1.00 \times 10^3$
$2.03 \times 10^6$	$8.40 \times 10^2$	$-1.03 \times 10^3$

ตารางที่ ข.1 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าอิมพีแดนซ์ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C (ต่อ)

ความถี่ (Hz)	Z' (Ohm)	Z'' (Ohm)
$1.89 \times 10^6$	$9.03 \times 10^2$	$-1.04 \times 10^3$
$1.77 \times 10^6$	$9.69 \times 10^2$	$-1.06 \times 10^3$
$1.65 \times 10^6$	$1.04 \times 10^3$	$-1.06 \times 10^3$
$1.54 \times 10^6$	$1.09 \times 10^3$	$-1.05 \times 10^3$
<b><math>1.44 \times 10^6</math></b>	<b><math>1.17 \times 10^3</math></b>	<b><math>-1.07 \times 10^3</math></b>
$1.34 \times 10^6$	$1.25 \times 10^3$	$-1.05 \times 10^3$
$1.25 \times 10^6$	$1.32 \times 10^3$	$-1.05 \times 10^3$
$1.17 \times 10^6$	$1.38 \times 10^3$	$-1.03 \times 10^3$
$1.09 \times 10^6$	$1.44 \times 10^3$	$-1.03 \times 10^3$
$1.02 \times 10^6$	$1.51 \times 10^3$	$-9.99 \times 10^2$
$9.47 \times 10^5$	$1.63 \times 10^3$	$-9.27 \times 10^2$
$8.84 \times 10^5$	$1.69 \times 10^3$	$-9.08 \times 10^2$
$8.25 \times 10^5$	$1.73 \times 10^3$	$-8.86 \times 10^2$
$7.69 \times 10^5$	$1.78 \times 10^3$	$-8.63 \times 10^2$
$7.18 \times 10^5$	$1.83 \times 10^3$	$-8.42 \times 10^2$
$6.70 \times 10^5$	$1.87 \times 10^3$	$-8.18 \times 10^2$
$6.25 \times 10^5$	$1.91 \times 10^3$	$-7.93 \times 10^2$
$5.83 \times 10^5$	$1.94 \times 10^3$	$-7.67 \times 10^2$
$5.44 \times 10^5$	$1.98 \times 10^3$	$-7.40 \times 10^2$
$5.08 \times 10^5$	$2.01 \times 10^3$	$-7.16 \times 10^2$
$4.74 \times 10^5$	$2.04 \times 10^3$	$-6.91 \times 10^2$
$4.42 \times 10^5$	$2.06 \times 10^3$	$-6.72 \times 10^2$
$4.12 \times 10^5$	$2.09 \times 10^3$	$-6.46 \times 10^2$
$3.85 \times 10^5$	$2.11 \times 10^3$	$-6.28 \times 10^2$
$3.59 \times 10^5$	$2.14 \times 10^3$	$-6.05 \times 10^2$
$3.35 \times 10^5$	$2.16 \times 10^3$	$-5.87 \times 10^2$

ตารางที่ ข.1 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าอิมพีแดนซ์ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C (ต่อ)

ความถี่ (Hz)	Z' (Ohm)	Z'' (Ohm)
$3.13 \times 10^5$	$2.17 \times 10^3$	$-5.66 \times 10^2$
$2.92 \times 10^5$	$2.19 \times 10^3$	$-5.50 \times 10^2$
$2.72 \times 10^5$	$2.21 \times 10^3$	$-5.36 \times 10^2$
$2.54 \times 10^5$	$2.22 \times 10^3$	$-5.23 \times 10^2$
$2.37 \times 10^5$	$2.24 \times 10^3$	$-5.10 \times 10^2$
$2.21 \times 10^5$	$2.25 \times 10^3$	$-4.98 \times 10^2$
$2.06 \times 10^5$	$2.27 \times 10^3$	$-4.87 \times 10^2$
$1.92 \times 10^5$	$2.28 \times 10^3$	$-4.80 \times 10^2$
$1.79 \times 10^5$	$2.29 \times 10^3$	$-4.72 \times 10^2$
$1.67 \times 10^5$	$2.31 \times 10^3$	$-4.62 \times 10^2$
$1.56 \times 10^5$	$2.32 \times 10^3$	$-4.57 \times 10^2$
$1.46 \times 10^5$	$2.33 \times 10^3$	$-4.49 \times 10^2$
$1.36 \times 10^5$	$2.35 \times 10^3$	$-4.48 \times 10^2$
$1.27 \times 10^5$	$2.36 \times 10^3$	$-4.42 \times 10^2$
$1.18 \times 10^5$	$2.37 \times 10^3$	$-4.46 \times 10^2$
$1.10 \times 10^5$	$2.39 \times 10^3$	$-4.43 \times 10^2$
$1.03 \times 10^5$	$2.40 \times 10^3$	$-4.44 \times 10^2$
$9.62 \times 10^4$	$2.41 \times 10^3$	$-4.44 \times 10^2$
$8.97 \times 10^4$	$2.43 \times 10^3$	$-4.49 \times 10^2$
$8.37 \times 10^4$	$2.44 \times 10^3$	$-4.50 \times 10^2$
$7.81 \times 10^4$	$2.46 \times 10^3$	$-4.55 \times 10^2$
$7.29 \times 10^4$	$2.48 \times 10^3$	$-4.55 \times 10^2$
$6.80 \times 10^4$	$2.49 \times 10^3$	$-4.67 \times 10^2$
$6.35 \times 10^4$	$2.50 \times 10^3$	$-4.69 \times 10^2$
$5.92 \times 10^4$	$2.53 \times 10^3$	$-4.74 \times 10^2$
$5.52 \times 10^4$	$2.55 \times 10^3$	$-4.78 \times 10^2$

ตารางที่ ข.1 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าอิมพีแดนซ์ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C (ต่อ)

ความถี่ (Hz)	Z' (Ohm)	Z'' (Ohm)
$5.15 \times 10^4$	$2.57 \times 10^3$	$-4.83 \times 10^2$
$4.81 \times 10^4$	$2.59 \times 10^3$	$-4.87 \times 10^2$
$4.49 \times 10^4$	$2.61 \times 10^3$	$-4.94 \times 10^2$
$4.19 \times 10^4$	$2.64 \times 10^3$	$-4.98 \times 10^2$
$3.91 \times 10^4$	$2.66 \times 10^3$	$-5.01 \times 10^2$
$3.64 \times 10^4$	$2.68 \times 10^3$	$-5.05 \times 10^2$
$3.40 \times 10^4$	$2.71 \times 10^3$	$-5.03 \times 10^2$
$3.17 \times 10^4$	$2.74 \times 10^3$	$-5.13 \times 10^2$
<b><math>2.96 \times 10^4</math></b>	<b><math>2.76 \times 10^3</math></b>	<b><math>-5.14 \times 10^2</math></b>
$2.76 \times 10^4$	$2.79 \times 10^3$	$-5.12 \times 10^2$
$2.58 \times 10^4$	$2.82 \times 10^3$	$-5.10 \times 10^2$
$2.40 \times 10^4$	$2.84 \times 10^3$	$-5.10 \times 10^2$
$2.24 \times 10^4$	$2.87 \times 10^3$	$-5.05 \times 10^2$
$2.09 \times 10^4$	$2.90 \times 10^3$	$-5.02 \times 10^2$
$1.95 \times 10^4$	$2.92 \times 10^3$	$-5.01 \times 10^2$
$1.82 \times 10^4$	$2.95 \times 10^3$	$-4.96 \times 10^2$
$1.70 \times 10^4$	$2.98 \times 10^3$	$-4.88 \times 10^2$
$1.59 \times 10^4$	$3.01 \times 10^3$	$-4.83 \times 10^2$
$1.48 \times 10^4$	$3.03 \times 10^3$	$-4.73 \times 10^2$
$1.38 \times 10^4$	$3.05 \times 10^3$	$-4.68 \times 10^2$
$1.29 \times 10^4$	$3.08 \times 10^3$	$-4.55 \times 10^2$
$1.20 \times 10^4$	$3.09 \times 10^3$	$-4.50 \times 10^2$
$1.12 \times 10^4$	$3.11 \times 10^3$	$-4.42 \times 10^2$
$1.05 \times 10^4$	$3.14 \times 10^3$	$-4.34 \times 10^2$
$9.77 \times 10^3$	$3.15 \times 10^3$	$-4.20 \times 10^2$
$9.11 \times 10^3$	$3.17 \times 10^3$	$-4.12 \times 10^2$

ตารางที่ ข.1 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าอิมพีแดนซ์ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C (ต่อ)

ความถี่ (Hz)	Z' (Ohm)	Z'' (Ohm)
$8.50 \times 10^3$	$3.19 \times 10^3$	$-4.01 \times 10^2$
$7.93 \times 10^3$	$3.21 \times 10^3$	$-3.92 \times 10^2$
$7.40 \times 10^3$	$3.22 \times 10^3$	$-3.83 \times 10^2$
$6.91 \times 10^3$	$3.24 \times 10^3$	$-3.73 \times 10^2$
$6.44 \times 10^3$	$3.25 \times 10^3$	$-3.65 \times 10^2$
$6.01 \times 10^3$	$3.26 \times 10^3$	$-3.55 \times 10^2$
$5.61 \times 10^3$	$3.28 \times 10^3$	$-3.50 \times 10^2$
$5.23 \times 10^3$	$3.30 \times 10^3$	$-3.42 \times 10^2$
$4.88 \times 10^3$	$3.31 \times 10^3$	$-3.32 \times 10^2$
$4.56 \times 10^3$	$3.32 \times 10^3$	$-3.14 \times 10^2$
$4.25 \times 10^3$	$3.33 \times 10^3$	$-3.22 \times 10^2$
$3.97 \times 10^3$	$3.35 \times 10^3$	$-3.08 \times 10^2$
$3.70 \times 10^3$	$3.36 \times 10^3$	$-3.02 \times 10^2$
$3.45 \times 10^3$	$3.36 \times 10^3$	$-3.10 \times 10^2$
$3.22 \times 10^3$	$3.38 \times 10^3$	$-2.89 \times 10^2$
$3.01 \times 10^3$	$3.38 \times 10^3$	$-2.84 \times 10^2$
$2.80 \times 10^3$	$3.40 \times 10^3$	$-2.79 \times 10^2$
$2.62 \times 10^3$	$3.41 \times 10^3$	$-2.72 \times 10^2$
$2.44 \times 10^3$	$3.41 \times 10^3$	$-2.71 \times 10^2$
$2.28 \times 10^3$	$3.42 \times 10^3$	$-2.65 \times 10^2$
$2.13 \times 10^3$	$3.44 \times 10^3$	$-2.61 \times 10^2$
$1.98 \times 10^3$	$3.44 \times 10^3$	$-2.57 \times 10^2$
$1.85 \times 10^3$	$3.44 \times 10^3$	$-2.54 \times 10^2$
$1.73 \times 10^3$	$3.46 \times 10^3$	$-2.46 \times 10^2$
$1.61 \times 10^3$	$3.47 \times 10^3$	$-2.48 \times 10^2$
$1.50 \times 10^3$	$3.47 \times 10^3$	$-2.45 \times 10^2$

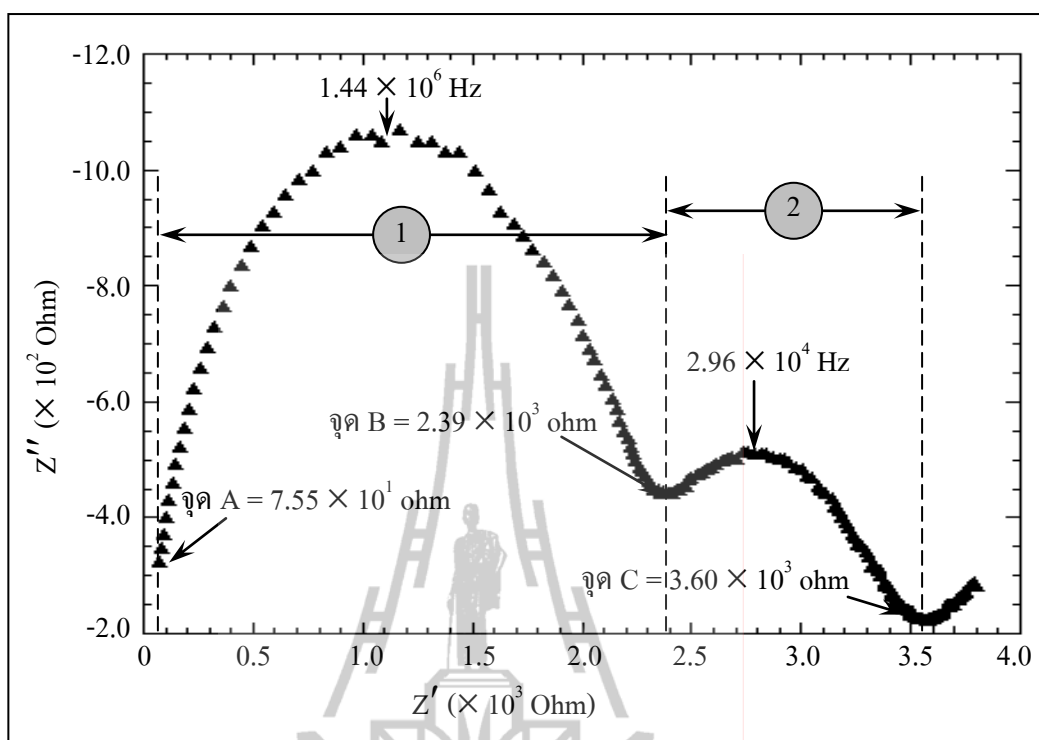
ตารางที่ ข.1 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าอิมพีแดนซ์ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C (ต่อ)

ความถี่ (Hz)	Z' (Ohm)	Z'' (Ohm)
$1.40 \times 10^3$	$3.49 \times 10^3$	$-2.40 \times 10^2$
$1.31 \times 10^3$	$3.50 \times 10^3$	$-2.38 \times 10^2$
$1.22 \times 10^3$	$3.50 \times 10^3$	$-2.32 \times 10^2$
$1.14 \times 10^3$	$3.51 \times 10^3$	$-2.39 \times 10^2$
$1.06 \times 10^3$	$3.52 \times 10^3$	$-2.31 \times 10^2$
$9.92 \times 10^2$	$3.52 \times 10^3$	$-2.31 \times 10^2$
$9.25 \times 10^2$	$3.54 \times 10^3$	$-2.28 \times 10^2$
$8.63 \times 10^2$	$3.55 \times 10^3$	$-2.30 \times 10^2$
$8.05 \times 10^2$	$3.55 \times 10^3$	$-2.26 \times 10^2$
$7.51 \times 10^2$	$3.55 \times 10^3$	$-2.26 \times 10^2$
$7.01 \times 10^2$	$3.57 \times 10^3$	$-2.24 \times 10^2$
$6.54 \times 10^2$	$3.58 \times 10^3$	$-2.26 \times 10^2$
$6.10 \times 10^2$	$3.58 \times 10^3$	$-2.23 \times 10^2$
$5.69 \times 10^2$	$3.59 \times 10^3$	$-2.26 \times 10^2$
$5.31 \times 10^2$	$3.60 \times 10^3$	$-2.28 \times 10^2$
$4.96 \times 10^2$	$3.60 \times 10^3$	$-2.31 \times 10^2$
$4.63 \times 10^2$	$3.62 \times 10^3$	$-2.29 \times 10^2$
$4.32 \times 10^2$	$3.62 \times 10^3$	$-2.33 \times 10^2$
$4.03 \times 10^2$	$3.65 \times 10^3$	$-2.33 \times 10^2$
$3.76 \times 10^2$	$3.60 \times 10^3$	$-2.12 \times 10^2$
$3.51 \times 10^2$	$3.68 \times 10^3$	$-2.57 \times 10^2$
$3.27 \times 10^2$	$3.65 \times 10^3$	$-2.36 \times 10^2$
$3.05 \times 10^2$	$3.66 \times 10^3$	$-2.37 \times 10^2$
$2.85 \times 10^2$	$3.67 \times 10^3$	$-2.46 \times 10^2$
$2.66 \times 10^2$	$3.68 \times 10^3$	$-2.47 \times 10^2$
$2.48 \times 10^2$	$3.69 \times 10^3$	$-2.21 \times 10^2$



ตารางที่ ข.1 ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าอิมพีแดนซ์ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C (ต่อ)

ความถี่ (Hz)	Z' (Ohm)	Z'' (Ohm)
$2.31 \times 10^2$	$3.70 \times 10^3$	$-2.51 \times 10^2$
$2.16 \times 10^2$	$3.72 \times 10^3$	$-2.58 \times 10^2$
$2.01 \times 10^2$	$3.72 \times 10^3$	$-2.61 \times 10^2$
$1.88 \times 10^2$	$3.73 \times 10^3$	$-2.64 \times 10^2$
$1.75 \times 10^2$	$3.74 \times 10^3$	$-2.68 \times 10^2$
$1.64 \times 10^2$	$3.75 \times 10^3$	$-2.71 \times 10^2$
$1.53 \times 10^2$	$3.75 \times 10^3$	$-2.74 \times 10^2$
$1.42 \times 10^2$	$3.78 \times 10^3$	$-2.82 \times 10^2$
$1.33 \times 10^2$	$3.77 \times 10^3$	$-2.82 \times 10^2$
$1.24 \times 10^2$	$3.79 \times 10^3$	$-2.88 \times 10^2$
$1.16 \times 10^2$	$3.80 \times 10^3$	$-2.82 \times 10^2$
$1.08 \times 10^2$	$3.82 \times 10^3$	$-2.93 \times 10^2$
$1.01 \times 10^2$	$3.79 \times 10^3$	$-3.07 \times 10^2$
$9.39 \times 10^1$	$3.82 \times 10^3$	$-3.03 \times 10^2$
$8.76 \times 10^1$	$3.88 \times 10^3$	$-3.30 \times 10^2$
$8.18 \times 10^1$	$3.84 \times 10^3$	$-2.93 \times 10^2$
$7.63 \times 10^1$	$3.91 \times 10^3$	$-3.66 \times 10^2$
$7.12 \times 10^1$	$3.80 \times 10^3$	$-3.32 \times 10^2$
$6.64 \times 10^1$	$3.99 \times 10^3$	$-3.26 \times 10^2$
$6.20 \times 10^1$	$3.78 \times 10^3$	$-3.24 \times 10^2$
$5.78 \times 10^1$	$4.11 \times 10^3$	$-4.17 \times 10^2$



รูปที่ ข.1 impedance spectra ที่อุณหภูมิ 400°C ของชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C

ตัวอย่างการคำนวณค่าความเก็บประจุของชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C โดยใช้สมการ  $2\pi f_{\max} RC = 1$  ซึ่งจากตารางที่ ข.1 จะทราบค่า  $f_{\max}$  และ R โดยตารางที่ ข.1 จะแสดงตัวอย่างข้อมูลที่ได้ออกจากการวัดค่าอิมพีแดนซ์ของ ชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> โดยใช้เครื่องวัดอิมพีแดนซ์สำหรับการตั้งค่า และใช้โปรแกรม Zplot สำหรับเก็บข้อมูล โดยทำการทดสอบใน ช่วงความถี่ 0.1 -  $1 \times 10^7$  Hz ซึ่งในการวัดค่าจะเริ่มจากความถี่สูงไปจนถึงความถี่ต่ำ และจะนำข้อมูลที่ได้นี้ไปเขียนกราฟ impedance spectra ดังแสดงดังรูปที่ ข.1 จะได้กราฟเป็นรูปคล้ายครึ่งวงกลม ซึ่งการที่จะทราบว่าส่วนโค้ง ดังกล่าวจะเกิดจากความต้านทานภายในเกรน ขอบเกรนหรืออิเล็กโทรด จะต้องทำการคำนวณหาค่าความเก็บประจุ โดยพิจารณาข้อมูลในตารางที่ ข.1 ประกอบกับรูปที่ ข.1 โดยจากรูปจะพบส่วนโค้งของความต้านทานเกิดขึ้น 2 โค้ง และสามารถคำนวณได้ดังนี้

การคำนวณค่าความเก็บประจุของส่วนโค้งที่ 1 ซึ่งมี  $f_{\max}$  คือ ค่าความถี่ ณ จุดสูงสุดของส่วนโค้งหรือค่าความถี่ที่จุดสูงสุดในแกน y ซึ่งจากตารางที่ ข.1 พบว่าค่า  $Z''$  มีค่าสูงสุดเท่ากับ  $-1.07 \times 10^3$  Ohm และค่าความถี่ ณ จุดนี้มีค่าเท่ากับ  $1.44 \times 10^6$  Hz สำหรับค่า R คือ ค่าความต้านทาน ซึ่ง

พิจารณาได้จากค่า  $Z'$  บนแกน  $x$  ดังรูปที่ ข.1 โดยจากจุด A - B จะมีส่วนโค้งของ ค่าความต้านทาน เกิดขึ้น จากรูปและข้อมูลจากการวัดพบว่า จุด A มีค่า  $Z'$  เท่ากับ  $7.55 \times 10^1 \text{ Ohm}$  และจุด B มีค่า  $Z'$  เท่ากับ  $2.39 \times 10^3 \text{ Ohm}$  ดังนั้นจากจุด A - B จะมีค่าความต้านทานเท่ากับ  $2.31 \times 10^3 \text{ Ohm}$  จากข้อมูลข้างต้น นำค่าที่ได้มาคำนวณหาค่าความเก็บประจุ ได้ดังนี้

การคำนวณค่าความเก็บประจุที่ส่วนโค้งที่ 1 (จุด A - B)

$$\text{จากสมการ} \quad 2\pi f_{\max} RC = 1$$

$$C = 1/(2\pi f_{\max} R)$$

$$C = 1/[2\pi(1.44 \times 10^6 \text{ Hz})(2.31 \times 10^3 \text{ Ohm})]$$

$$C = 4.78 \times 10^{-11} \text{ F}$$

$$C = 47.8 \text{ pF}$$

จะเห็นว่าส่วนโค้งดังกล่าวมีค่าความเก็บประจุอยู่ในช่วง pF แสดงว่าเป็นส่วนโค้งที่เกิดจากความต้านทานภายในเกรน

การคำนวณค่าความเก็บประจุของส่วนโค้งที่ 2 ซึ่งมี  $f_{\max}$  คือ ค่าความถี่ ณ จุดสูงสุดของส่วนโค้งหรือค่าความถี่ที่จุดสูงสุดในแกน  $y$  ซึ่งจากตารางที่ ข.1 พบว่าค่า  $Z''$  มีค่าสูงสุดเท่ากับ  $-5.14 \times 10^2 \text{ Ohm}$  และค่าความถี่ ณ จุดนี้มีค่าเท่ากับ  $2.96 \times 10^4 \text{ Hz}$  สำหรับค่า  $R$  คือ ค่าความต้านทาน ซึ่งพิจารณาได้จากค่า  $Z'$  บนแกน  $x$  ดังรูปที่ ข.1 โดยจากจุด B - C จะมีส่วนโค้งของ ค่าความต้านทาน เกิดขึ้น จากรูปและข้อมูลจากการวัดพบว่า จุด B มีค่า  $Z'$  เท่ากับ  $2.39 \times 10^3 \text{ Ohm}$  และจุด C มีค่า  $Z'$  เท่ากับ  $3.60 \times 10^3 \text{ Ohm}$  ดังนั้นจากจุด B - C จะมีค่าความต้านทานเท่ากับ  $1.21 \times 10^3 \text{ Ohm}$  จากข้อมูลข้างต้น นำค่าที่ได้มาคำนวณหาค่าความเก็บประจุ ได้ดังนี้

การคำนวณค่าความเก็บประจุที่ส่วนโค้งที่ 2 (จุด B - C)

$$\text{จากสมการ} \quad 2\pi f_{\max} RC = 1$$

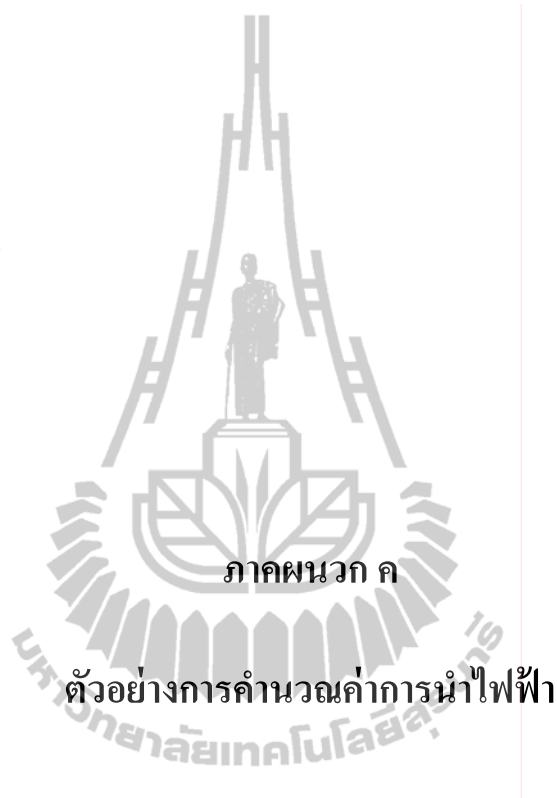
$$C = 1/(2\pi f_{\max} R)$$

$$C = 1/[2\pi(2.96 \times 10^4 \text{ Hz})(1.21 \times 10^3 \text{ Ohm})]$$

$$C = 4.44 \times 10^{-9} \text{ F}$$

$$C = 4.44 \text{ nF}$$

จะเห็นว่าส่วนโค้งดังกล่าวมีค่าความเก็บประจุอยู่ในช่วง nF แสดงว่าเป็นส่วนโค้งที่เกิดจากความต้านทานของขอบเกรน สำหรับส่วนโค้งที่เหลือหาคำนวณหาค่าความเก็บประจุ และมีหน่วยอยู่ในช่วง  $\mu\text{F}$  แสดงว่าส่วนโค้งนั้น ๆ เกิดจากความต้านทานของอิเล็กโทรด



ภาคผนวก ค

ตัวอย่างการคำนวณค่าการนำไฟฟ้า

### ค.1 การคำนวณค่าการนำไฟฟ้า ( $\sigma$ )

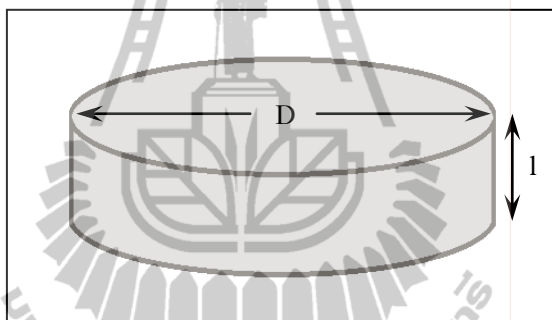
การใช้ค่าความต้านทาน ( $R$ ) ที่ได้จากการวัดค่าอิมพีแดนซ์ เพื่อคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ ดังแสดงตามการที่ ค.1

$$\sigma = 1/RA \quad (\text{ค.1})$$

โดยที่  $R = \rho l / A$

$l$  = ความหนาของชิ้นงาน

$A$  = พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงาน ( $A = \pi r^2$ )



รูปที่ ค.1 ลักษณะของชิ้นงานแบบเม็ดกลมที่นำมาวัดค่าการนำไฟฟ้า

ตารางที่ ค.1 ข้อมูลขนาดของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction

หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ความหนา ( $l$ , cm)	เส้นผ่าศูนย์กลาง ( $D$ , cm)	พื้นที่หน้าตัด ( $A$ , $\text{cm}^2$ )
0.115	1.268	1.263

ค่าความต้านทาน ภายในเกรน ที่ได้จากภาคผนวก ข. มีค่าเท่ากับ  $2.31 \times 10^3$  Ohm และจากข้อมูลขนาดของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่แสดง ในตารางที่ ค.1 จะสามารถคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้า  $\sigma$  ภายในเกรนได้ดังนี้

$$\begin{aligned}\sigma &= 1/R_g A \\ &= (0.115 \text{ cm}) / [(2.31 \times 10^3 \text{ Ohm})(1.263 \text{ cm}^2)] \\ &= 3.94 \times 10^{-5} \text{ S/cm}\end{aligned}$$

ดังนั้น ค่าการนำไฟฟ้า ภายในเกรน ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  ของ ชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าเท่ากับ  $3.94 \times 10^{-5}$  S/cm

สำหรับค่า ความต้านทาน ที่ขอบเกรน ที่ได้จาก ภาคผนวก ข. มีค่าเท่ากับ  $1.21 \times 10^3$  Ohm และจากข้อมูลขนาดของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่แสดง ในตารางที่ ค.1 จะสามารถคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าที่ขอบเกรนได้ดังนี้

$$\begin{aligned}\sigma &= 1/R_{gb} A \\ &= (0.115 \text{ cm}) / [(1.21 \times 10^3 \text{ Ohm})(1.263 \text{ cm}^2)] \\ &= 7.53 \times 10^{-5} \text{ S/cm}\end{aligned}$$

ดังนั้น ค่าการนำไฟฟ้า ที่ขอบเกรน ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  ของ ชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าเท่ากับ  $7.53 \times 10^{-5}$  S/cm

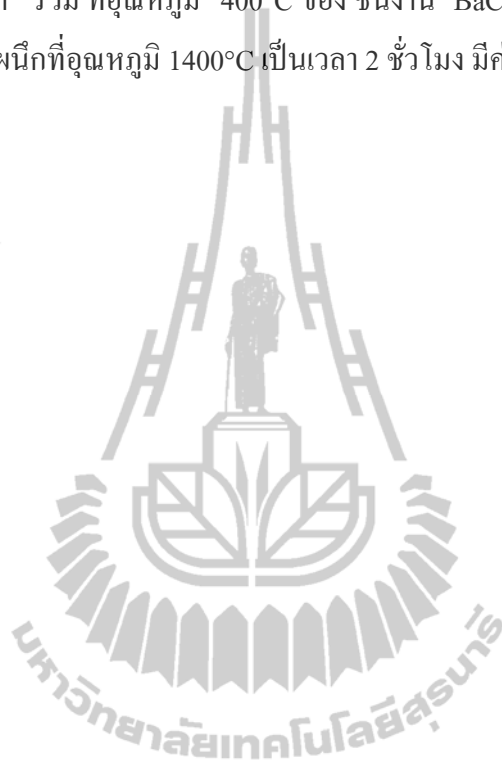
เมื่อวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  ของชิ้นงาน  $\text{BaCeO}_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังรูป ข.1. ในภาคผนวก ข. จะพบส่วนโค้งของความต้านทานภายในเกรนและที่ขอบเกรน ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $2.31 \times 10^3$  Ohm และ  $1.21 \times 10^3$  Ohm ตามลำดับ และจะสามารถคำนวณหาค่าความต้านทานไฟฟ้ารวมได้ดังนี้

$$\begin{aligned}R_{\text{total}} &= R_g + R_{gb} \\ &= (2.31 \times 10^3 \text{ Ohm}) + (1.21 \times 10^3 \text{ Ohm}) \\ &= 3.52 \times 10^3 \text{ Ohm}\end{aligned}$$

สามารถคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้ารวมได้ดังนี้

$$\begin{aligned}\sigma &= 1/R_{\text{total}}A \\ &= (0.115 \text{ cm}) / [(3.52 \times 10^3 \text{ Ohm})(1.263 \text{ cm}^2)] \\ &= 2.59 \times 10^{-5} \text{ S/cm}\end{aligned}$$

ดังนั้น ค่าการนำไฟฟ้า รวม ที่อุณหภูมิ 400°C ของ ชิ้นงาน BaCeO<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าเท่ากับ  $2.59 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$





บทความทางวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างศึกษา



## บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

- Chokkha, S., and Kuharuangrong, S. (2010). **Conductivity of Sr, Na and Li doped BaCeO<sub>3</sub>**. Journal of Metals, Materials and Minerals. Vol.20 (No.3): 55 - 59.
- Chokkha, S., and Kuharuangrong, S. (2010). **Conductivity of Sr, Na and Li doped BaCeO<sub>3</sub>**. The 6<sup>th</sup> Thailand Materials Science and Technology Conference. August 26-27, 2010. Bangkok, Thailand [นำเสนอด้วยวาจา]
- Chokkha, S., and Kuharuangrong, S. (2010). **Conductivity of Sr doped BaCeO<sub>3</sub> as proton conducting electrolyte**. The 20<sup>th</sup> Thailand Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference. November 22-23, 2010. Bangkok, Thailand [นำเสนอด้วยวาจา]
- Chokkha, S., and Kuharuangrong, S. (2011). **Effects of Sr on microstructure and conductivity of BaCeO<sub>3</sub>**. Siam Physics Congress 2011. March 23-26, 2011. Pattaya, Thailand [นำเสนอด้วยวาจา]

**Conductivity of Sr, Na and Li Doped BaCeO<sub>3</sub>****Siriwan CHOKKHA\* and Sutin KUCHARUANGRONG\****School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000***Abstract**

The compositions of BaCeO<sub>3</sub> doped with Sr, Na and Li and synthesized by citrate gel method have been investigated on phase, microstructure and electrical conductivity. The XRD results of 10 mole% dopant show a single phase after calcination at 950°C for BaCeO<sub>3</sub> and Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub>, and 1000°C for Ba<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>CeO<sub>3-δ</sub> and Ba<sub>0.9</sub>Na<sub>0.1</sub>CeO<sub>3-δ</sub>. The grain conductivity value at 500°C of Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> is  $2.55 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  and higher than those of undoped BaCeO<sub>3</sub> and other doped compositions for measurements at all temperatures.

**Key words:** Proton conductivity, Impedance spectroscopy, BaCeO<sub>3</sub>

**Introduction**

Solid Oxide Fuel cell (SOFC) electrolyte material based on yttria stabilized zirconia (YSZ) is required to operate at high temperature above 850°C to maintain the ionic conductivity.<sup>(3)</sup> To solve this problem, many researchers have developed new electrolyte materials to reduce the operating temperature to 500-650°C. The candidate materials such as ceria<sup>(10)</sup>, lanthanum gallate, barium cerate<sup>(1,5)</sup> and other electrolyte materials have been extensively investigated to replace YSZ. For ceria, Gd and Sm gave higher ionic conductivity than other dopants. However, doped ceria is required to sinter at high temperature to achieve high density electrolyte. In addition, it shows electronic conductivity at low oxygen partial pressures due to the reduction of Ce<sup>4+</sup> to Ce<sup>3+</sup>. For LaGaO<sub>3</sub>, Sr and Mg increase its ionic conductivity but this composition shows the chemical instability with electrode materials.<sup>(4)</sup> BaCeO<sub>3</sub> has been considered as a candidate for high proton conducting electrolyte operating at 400-700°C. There are many research works on BaCeO<sub>3</sub> with the dopants on B-site such as Y, Zr, Ti, Nb, Sm, Nd and Gd.<sup>(6,13)</sup> The grain conductivity at 600°C of BaCeO<sub>3</sub> synthesized by solid state method is  $3 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ .<sup>(7)</sup> For Nd doped BaCeO<sub>3</sub>, the value of grain conductivity at 500°C is between  $1.78 - 2.26 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  depending upon the preparation methods.<sup>(9)</sup> With 10 mol% of Y dopant, the conductivity of BaCeO<sub>3</sub> is  $9.6 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  at 700°C and  $3.1 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  at 500°C.<sup>(8)</sup> Only a few

works have been published on A-site dopant such as Sr and K.<sup>(2,12)</sup>

In this work, A-site doped BaCeO<sub>3</sub> compositions were studied and synthesized by citrate gel method. Sr, Na and Li were selected as dopants. The phase, microstructure and electrical conductivity of all compositions have been investigated using X-ray diffractometer (XRD), Scanning electron microscope (SEM) and Solartron impedance analyzer, respectively.

**Materials and Experimental Procedures**

Sr, Na and Li doped BaCeO<sub>3</sub> were synthesized by citrate gel method. The starting materials using Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (99.5%purity), Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99%purity), citric acid and other doped materials such as Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (99.5%purity), NaNO<sub>3</sub> (99%purity), and LiOH·H<sub>2</sub>O (95%purity) were dissolved in deionized water. After mixing with a magnetic stirrer, nitric acid was added to complete dissolution and followed by an addition of citric acid as the polymerizable combustion fuel. The mole ratio of the metal ions and citric acid was 1:2. The mixed solution was introduced and heated on a hot plate. After the water evaporated, the solution became viscous and changed to yellow gel. During continuous heating, the auto-combustion started at 110°C until the reaction completed and appeared to be dark gray residues.

\*Corresponding authors Tel: +66 8037 26850; E-Mail: meinoi\_ceramic@hotmail.com  
Tel: +66 4422 4474; E-Mail: sutin@sut.ac.th

After grinding, the residue powders were calcined in air and held at the reaction temperatures determined from Differential Thermal Analyzer (DTA) using the temperature range from room temperature to 1200°C in air with a heating rate of 10°C/min. The room temperature phase of calcined powder was investigated by means of X-ray diffraction using Bruker D5005 with CuK $\alpha$  in the 2-theta range of 20° - 80°. The disk specimens were formed by cold-isostatic press at 150 MPa and sintered at different temperatures in air.

The microstructure of sintered specimens was observed by scanning electron microscope (SEM, Jeol JSM6400). The samples were polished and thermally etched before gold sputtering.

The AC impedance spectra of sintered compositions were collected from 300°C to 800°C by a Solartron impedance analyzer (SI 1260A) as a function of frequency. All data were measured in air and sample temperatures were recorded with a thermocouple type K mounted close to the sample.

## Results and Discussion

The phase formations of all calcined compositions are shown in Figure 1. The results of BaCeO<sub>3</sub> and Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> after calcination at 950°C show a single phase in agreement with JCPDS No. 01-082-2425. For Ba<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>CeO<sub>3- $\delta$</sub>  and Ba<sub>0.9</sub>Na<sub>0.1</sub>CeO<sub>3- $\delta$</sub> , they required a higher temperature of 1000°C to obtain a single phase. However, a single phase for Ba<sub>0.8</sub>Li<sub>0.2</sub>CeO<sub>3- $\delta$</sub>  and Ba<sub>0.8</sub>Na<sub>0.2</sub>CeO<sub>3- $\delta$</sub>  cannot be achieved. The phases of CeO<sub>2</sub> and BaCO<sub>3</sub> appear in both compositions as indicated by \* and +, respectively. Although higher temperature up to 1350°C is employed, these two phases still exist in the compositions. These results indicate that the solubility limit in this work is 10 mol% for Na and Li dopants.

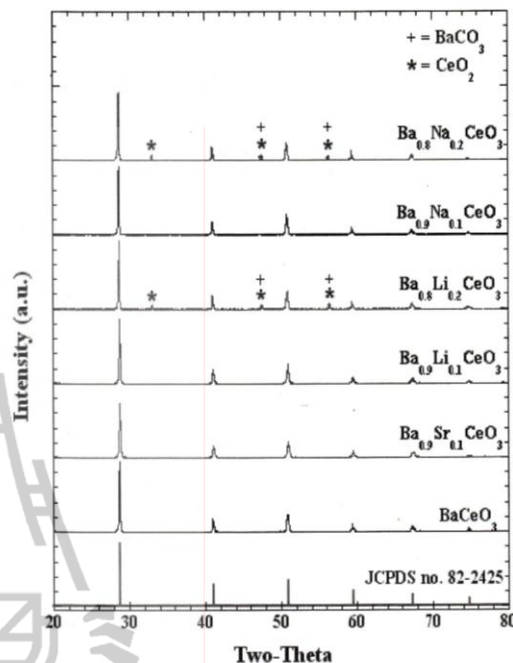


Figure 1. XRD patterns of calcined powders prepared by citrate gel method.

Figure 2 (a-f) show the SEM micrographs of BaCeO<sub>3</sub> and Ba<sub>0.8</sub>Na<sub>0.2</sub>CeO<sub>3- $\delta$</sub>  sintered at 1350°C, Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> sintered at 1300°C, Ba<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>CeO<sub>3- $\delta$</sub> , Ba<sub>0.8</sub>Li<sub>0.2</sub>CeO<sub>3- $\delta$</sub>  and Ba<sub>0.9</sub>Na<sub>0.1</sub>CeO<sub>3- $\delta$</sub>  sintered at 1450°C. The different sintering temperatures are attempted to increase the density of these compositions. The average grain size of BaCeO<sub>3</sub> is 4-5  $\mu$ m (Figure 2 (a)) which is higher than that of Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> grain size (Figure 2 (b)), An addition of 10 mol% Sr not only decreases the average grain size but increase the density of BaCeO<sub>3</sub>. In contrast, the addition of lithium increases the average grain size as shown in Figure 2(c) and (d), and this composition is required to sinter at higher temperature to achieve a high density. The average grain size of Ba<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>CeO<sub>3- $\delta$</sub> , is 7-8  $\mu$ m and Ba<sub>0.8</sub>Li<sub>0.2</sub>CeO<sub>3- $\delta$</sub>  is 6-7  $\mu$ m as shown in Figure 2(c) and (d). An increase amount of Li tends to reduce the grain size and the other phases appear in the composition. Na dopant increases the grain size of BaCeO<sub>3</sub> and tends to have exaggerated grain growth with an increasing amount of Na (Figure 2(e) and (f)). The intragranular pores occur in the

20 mol% Na dopant, therefore high density cannot be achieved in this composition.

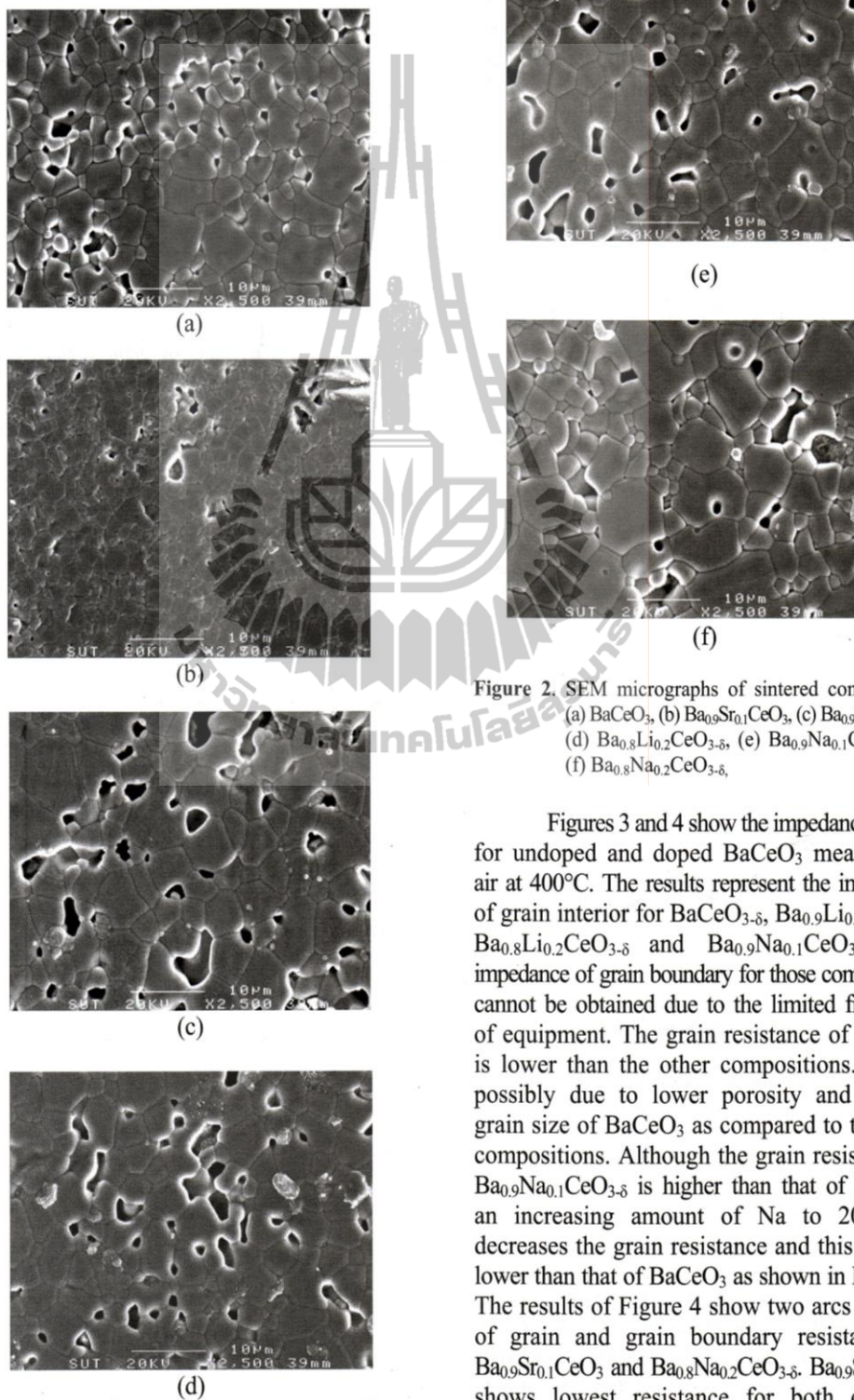


Figure 2. SEM micrographs of sintered compositions (a) BaCeO<sub>3</sub>, (b) Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub>, (c) Ba<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>CeO<sub>3-δ</sub>, (d) Ba<sub>0.8</sub>Li<sub>0.2</sub>CeO<sub>3-δ</sub>, (e) Ba<sub>0.9</sub>Na<sub>0.1</sub>CeO<sub>3-δ</sub> and (f) Ba<sub>0.8</sub>Na<sub>0.2</sub>CeO<sub>3-δ</sub>.

Figures 3 and 4 show the impedance spectra for undoped and doped BaCeO<sub>3</sub> measured in air at 400°C. The results represent the impedance of grain interior for BaCeO<sub>3-δ</sub>, Ba<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>CeO<sub>3-δ</sub>, Ba<sub>0.8</sub>Li<sub>0.2</sub>CeO<sub>3-δ</sub> and Ba<sub>0.9</sub>Na<sub>0.1</sub>CeO<sub>3-δ</sub>. The impedance of grain boundary for those compositions cannot be obtained due to the limited frequency of equipment. The grain resistance of BaCeO<sub>3</sub> is lower than the other compositions. This is possibly due to lower porosity and smaller grain size of BaCeO<sub>3</sub> as compared to the other compositions. Although the grain resistance of Ba<sub>0.9</sub>Na<sub>0.1</sub>CeO<sub>3-δ</sub> is higher than that of BaCeO<sub>3</sub>, an increasing amount of Na to 20 mol% decreases the grain resistance and this value is lower than that of BaCeO<sub>3</sub> as shown in Figure 4. The results of Figure 4 show two arcs for both of grain and grain boundary resistances in Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> and Ba<sub>0.8</sub>Na<sub>0.2</sub>CeO<sub>3-δ</sub>. Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> shows lowest resistance for both of grain interior and grain boundary as compared to the

other compositions. The results from SEM and impedance spectra imply the high conductivity of BaCeO<sub>3</sub> occurs in smaller grain size and high density. The small grain size has more influence than the density as appeared in the conductivity of Na-doped composition.

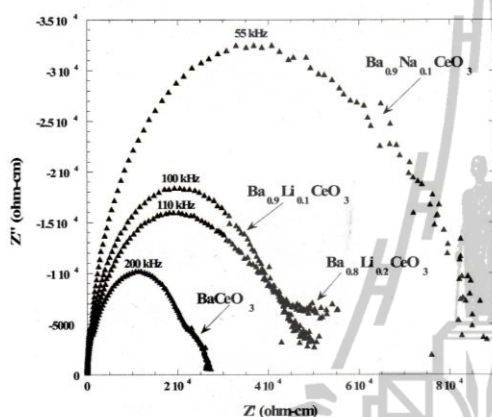


Figure 3. The impedance spectra at 400°C for BaCeO<sub>3</sub>, Ba<sub>0.9</sub>Na<sub>0.1</sub>CeO<sub>3-δ</sub>, Ba<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>CeO<sub>3-δ</sub> and Ba<sub>0.8</sub>Li<sub>0.2</sub>CeO<sub>3-δ</sub>

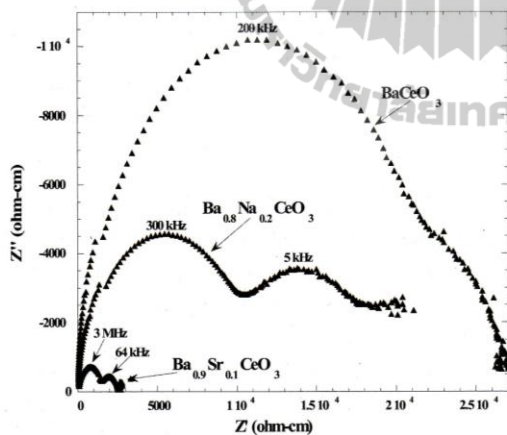


Figure 4. The impedance spectra at 400°C for BaCeO<sub>3</sub>, Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> and Ba<sub>0.8</sub>Na<sub>0.2</sub>CeO<sub>3-δ</sub>.

Figure 5 shows the Arrhenius plots of grain conductivities for all compositions. The grain conductivity of Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> is higher than that of the other compositions for all measurement temperatures. Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> shows the maximum grain conductivity around 2.55 x 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup> at 500 °C and the lowest conductivity occurs in Ba<sub>0.8</sub>Na<sub>0.2</sub>CeO<sub>3-δ</sub> composition. The grain conductivity values including the activation energies for all compositions at 500, 600 and 700 °C are given in Table 1.

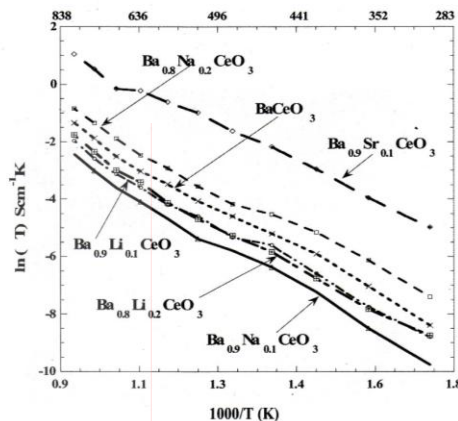


Figure 5. Arrhenius plots of grain conductivity for undoped and doped BaCeO<sub>3</sub>.

Table 1. Grain Conductivity of all compositions at 500°C, 600°C and 700°C.

Compositions	σ(S.cm <sup>-1</sup> )	σ(S.cm <sup>-1</sup> )	σ(S.cm <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (eV)
	T=500°C	T=600°C	T=700°C	
BaCeO <sub>3</sub>	1.30x10 <sup>-5</sup>	3.54x10 <sup>-5</sup>	8.32x10 <sup>-5</sup>	0.71
Ba <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	2.55x10 <sup>-4</sup>	6.28x10 <sup>-4</sup>	8.86x10 <sup>-4</sup>	0.61
Ba <sub>0.9</sub> Li <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	6.26x10 <sup>-6</sup>	1.73x10 <sup>-5</sup>	4.52x10 <sup>-5</sup>	0.69
Ba <sub>0.8</sub> Li <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	6.67x10 <sup>-6</sup>	1.85x10 <sup>-5</sup>	5.18x10 <sup>-5</sup>	0.73
Ba <sub>0.9</sub> Na <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	3.97x10 <sup>-6</sup>	1.07x10 <sup>-5</sup>	2.82x10 <sup>-5</sup>	0.74
Ba <sub>0.8</sub> Na <sub>0.2</sub> CeO <sub>3</sub>	1.99x10 <sup>-5</sup>	6.20x10 <sup>-5</sup>	1.57x10 <sup>-4</sup>	0.66

Figure 6 represents the Arrhenius plots of total conductivity for Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> and Ba<sub>0.8</sub>Na<sub>0.2</sub>CeO<sub>3-δ</sub>. This result shows the total conductivity of Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> is higher than that of Ba<sub>0.8</sub>Na<sub>0.2</sub>CeO<sub>3-δ</sub>.

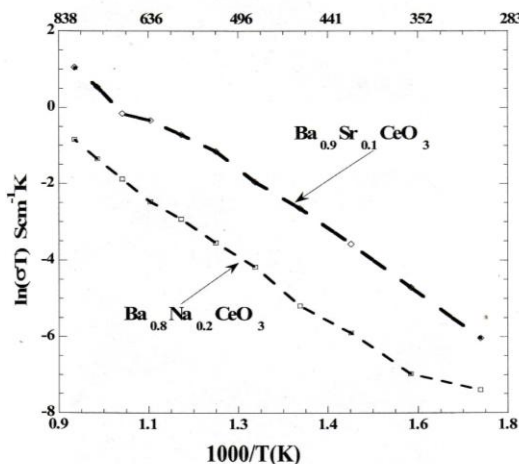


Figure 6. Arrhenius plots of total conductivity for Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> and Ba<sub>0.8</sub>Na<sub>0.2</sub>CeO<sub>3-δ</sub>.

### Conclusions

The single phase of BaCeO<sub>3</sub> and doped compositions with 10 mol% of Sr, Na and Li can be obtained from citrate gel method. Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> shows highest conductivity and lowest grain sizes as compared to other compositions in this work. The grain conductivity of 10 mol% Sr dopant was  $2.55 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  at 500°C. An increasing amount of Na and Li dopants to 20 mol% tends to have other phases of CeO<sub>2</sub> and BaCO<sub>3</sub> appeared with BaCeO<sub>3</sub>. The grain size and porosity tend to increase with Na and Li dopants and, therefore reduce the conductivity of BaCeO<sub>3</sub>.

### Acknowledgments

This work was supported from the National Science and Technology Development Agency (U-IRC).

### References

- Chiodelli, G., Malavasi, L., Tealdi, C., Barison, S., Battagliarin, M., Doubova, L., Fabrizio, M., Mortalò, C. & Gerbasi, R. (2009). Role of synthetic route on the transport properties of BaCe<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3</sub> proton conductor. *J. Alloy Comp.* **470(1-2)** : 477-485.
- Hung, I.M., Peng, H.W., Zheng, S.L., Lin, C.P. & Wu, J.S. (2009). Phase stability and conductivity of Ba<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>Ce<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> O<sub>3-δ</sub> solid oxide fuel cell electrolyte. *Journal of Power Sources* **193(1)** : 155–159.
- Lee, D.W., Won, J.H. & Shim, K.B. (2003). Low temperature synthesis of BaCeO<sub>3</sub> nano powders by the citrate process. *Mater. Lett.* **57(22-23)** : 3346–3351.
- Li, S., Li, Z. & Bergman, B. (2010). Lanthanum gallate and ceria composite as electrolyte for solid oxide fuel cells. *J. Alloy Comp.* **492(1-2)** : 392-395.
- Lin, H.L., Chiang, R.K., Kuo, C.L. & Chang, C.W. (2007). Synthesis of BaCeO<sub>3</sub> powders by a fast aqueous citrate-nitrate process. *J. Non-Cryst. Solids* **353(11-12)** : 1188-1194.
- Liou, Y.C. & Yang, S.L. (2008). A simple and effective process for Sr<sub>0.995</sub>Ce<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> and BaCe<sub>0.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> solid electrolyte ceramics. *Journal of Power Sources* **179(2)** : 553-559.
- Loridant, S., Abello, L., Siebert, E. & Lucazeau, G. (1995). Correlations between structural and electrical properties of BaCeO<sub>3</sub> studied by coupled in-situ Raman scattering and impedance spectroscopy. *Solid State Ionics* **78(3-4)** : 249-258.
- Matsumoto, H., Nomura, I., Okada, S. & Ishihara, T. (2008). Intermediate-temperature solid oxide fuel cells using perovskite-type oxide based on barium cerate. *Solid State Ionics* **179(27-32)** : 1486-1489.
- Su, X.T., Yan, Q.Z., Ma, X.H., Zhang, W.F. & Ge, C.C. (2006). Effect of co-dopant addition on the properties of yttrium and neodymium doped barium cerate electrolyte. *Solid State Ionics* **177(11-12)** : 1041-1045.
- Wang, Y., Mori, T., Li, J.G., Yajima, Y. & Drennan, J. (2006). Synthesis, characterization and sinterability of 10 mol% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub> nanopowders via carbonate precipitation. *J. Eur. Ceram. Soc.* **26(4-5)** : 417-422.
- Xie, K., Yan, R., Chen, X., Dong, D., Wang, S., Liu, X. & Meng, G. (2009). A new stable BaCeO<sub>3</sub>-base proton conductor for intermediate-temperature solid oxide fuel cell. *J. Alloy Comp.* **472(1-2)** : 551-555.
- Yan, R., Chen, G., Wang, F., Wang, Q. & Huang, W. (2009). A novel proton conducting Ba<sub>0.95</sub>K<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.04</sub>O<sub>3</sub> for SOFC. *J. Alloy Comp.* **486(1-2)** : L10-L12.
- Zunic, M., Chevallier, L., Deganello, F., D'Epifanio, A., Licoccia, S., Di Bartolomeo, E. & Traversa, E. (2009). Electrophoretic deposition of dense BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-x</sub> electrolyte thick-films on Ni-based anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **190(2)** : 417-422.

## Conductivity of Sr doped BaCeO<sub>3</sub> as proton conducting electrolyte

Siriwan Chokkha<sup>1</sup> and Sutin Kuharungrong<sup>1,\*</sup>

1) School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000

**Abstract** Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CeO<sub>3</sub> (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5) synthesized by citrate gel have been investigated as a potential proton conducting electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC). The gel compositions were heated to obtain gray residue and calcined at 950°C for 4 hrs in air. The XRD results of 10-50 mol% of Sr doped BaCeO<sub>3</sub> show a single phase as similar to BaCeO<sub>3</sub>. The calcined powders were formed by cold-isostatic press and sintered at 1300°C for 2 hrs. The results of electrical conductivity investigated by using a Solartron impedance analyzer (SI 1260A) show the higher conductivity can be obtained from Sr-doped BaCeO<sub>3</sub>.

Keywords: Electrical conductivity; Citrate gel; BaCeO<sub>3</sub>.

### 1. Introduction

Solid Oxide Fuel cell (SOFC) has been considered as future green energy sources because of low production of pollutants but high conversion energy efficiencies. Many researchers have developed new electrolyte materials such as ceria, lanthanum gallate, barium cerate [1-4] to replace yttria stabilized zirconia (YSZ). This commercial YSZ electrolyte is required to operate at high temperature above 800°C. Although doped ceria and lanthanum gallate show high conductivity at 500-650°C, the disadvantages of these two compositions such as high sintering temperature above 1500°C for ceria and chemical instability of lanthanum gallate with the electrode [5] are the major problems. BaCeO<sub>3</sub> has been considered as a candidate for high proton conducting electrolyte operating at 400-700°C. There are many research works on BaCeO<sub>3</sub> with the dopants on B-site such as Y, Ti, Nd and Gd [6-9]. The grain conductivity at 600°C of BaCeO<sub>3</sub> synthesized by solid state method is  $3 \times 10^{-7}$  S.cm<sup>-1</sup> [10]. For Nd doped BaCeO<sub>3</sub>, the value of grain conductivity reported at 500°C is between  $1.78 - 2.26 \times 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> depending upon the preparation methods [11]. The conductivity of 10 mol% Y doped BaCeO<sub>3</sub> is  $9.6 \times 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> at 700°C and  $3.1 \times 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> at 500°C [11]. However, only a few works have been published on A-site dopant such as Sr and K. The conductivity of

Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> is reported lower than that of BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>. For K dopant, the conductivity of Ba<sub>0.95</sub>K<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.04</sub>O<sub>3</sub> is 50% higher than that of BaCe<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.04</sub>O<sub>3</sub> and its conductivity at 700°C is 0.014 S.cm<sup>-1</sup>. [12-13].

In this work, Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CeO<sub>3</sub> (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5) have been synthesized by citrate gel method and investigated on phase, microstructure and electrical conductivity, using X-ray diffractometer (XRD), Scanning electron microscope (SEM) and Solartron impedance analyzer, respectively.

### 2. Experimental procedure

Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CeO<sub>3</sub> (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5) synthesized via citrate gel method, using Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (99.5%purity), Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99%purity) and Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (99.5%purity) were dissolved in deionized water. After mixing with a magnetic stirrer, nitric acid was added to complete dissolution and followed by an addition of citric acid as the polymerizable combustion fuel. The mixed solution was introduced and heated on a hot plate. After the water evaporated, the solution became viscous and changed to yellow gel. During continuous heating, the auto-combustion started at 110°C until the reaction completed and appeared to be gray residues.

After grinding, the residue powders were calcined in air and held at the reaction temperatures determined from Differential Thermal Analyzer (DTA) using the temperature range from room temperature to 1200°C in air with a heating rate of 10°C /min. The room temperature phase of calcined powder was investigated by means of X-ray diffraction using Bruker D5005 with CuKα in the 2-theta range of 20° - 90°. The disk specimens were formed by cold-isostatic press at 150 MPa and sintered at 1300°C for 2 hrs.

The AC impedance spectra of sintered compositions were collected from 300°C to 800°C by a Solartron impedance analyzer (SI 1260A) as a function of frequency. All data were measured in air and sample temperatures were recorded with a thermocouple type K mounted close to the sample.

\* Corresponding author ; sutin@sut.ac.th

### 3. Results and discussion

The DTA result of Sr doped  $\text{BaCeO}_3$  after synthesized via citrate gel method in Figure 1 shows the reactions occur at 280°C, 580°C, 810°C and 900°C. Although the reactions of Sr dopant complete at 900°C, the calcined temperature at 950°C with a soaking period for 4 hrs is employed to obtain a single phase for all compositions.

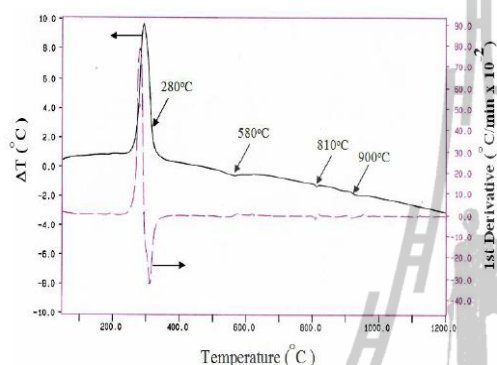


Figure 1. DTA of Sr doped  $\text{BaCeO}_3$  residue composition.

Figure 2 shows the results of XRD patterns for  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeO}_3$  ( $x = 0 - 0.5$ ) powders after calcination at 950°C for 4 hrs in air. All compositions show a single phase in agreement with JCPDS No. 01-082-2425. With increasing amount of Sr dopant, the peaks shift to higher two-theta, indicating a decrease of lattice parameter. This is due to smaller ionic radius of Sr than that of Ba.

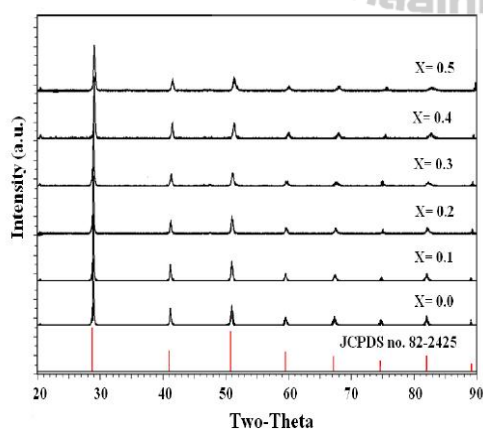


Figure 2. XRD patterns of calcined  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeO}_3$  prepared by citrate gel method.

The SEM micrographs of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeO}_3$  sintered at 1300°C for 2 hrs show in the Figure 3 (a-f). The average grain size of  $\text{BaCeO}_3$  is 4-5  $\mu\text{m}$  (Figure 3 (a)) which is higher than that of  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  grain size (Figure 3 (b)), An addition of

Sr with  $x = 0.1$  not only decreases the average grain size but increase the density of  $\text{BaCeO}_3$ . However, further increasing amount of Sr tends to increase the average grain size and the amount of pores as shown in Figure 3 (c-f).

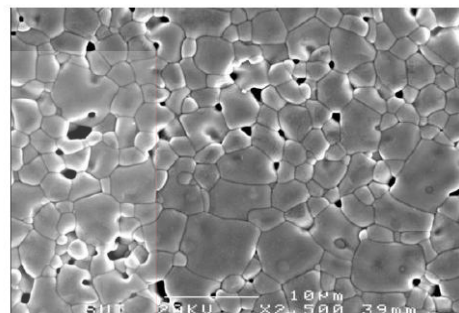


Figure 3 (a).

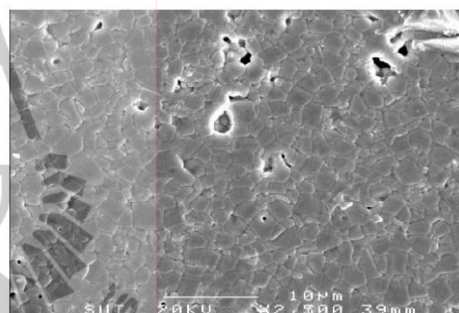


Figure 3 (b).

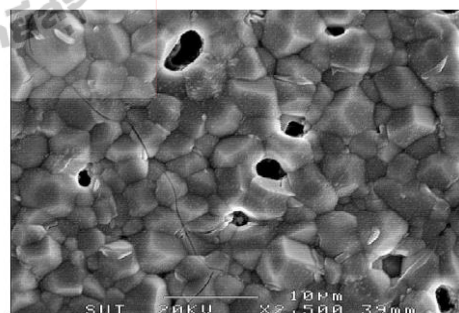


Figure 3 (c).

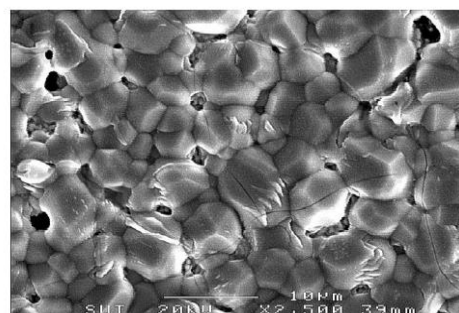


Figure 3 (d).



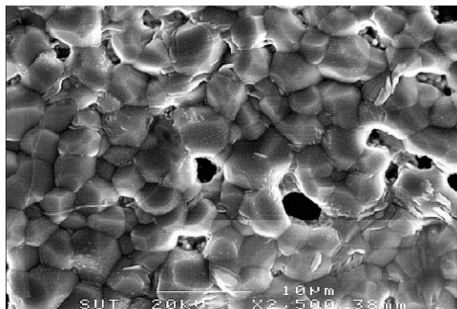


Figure 3 (e).

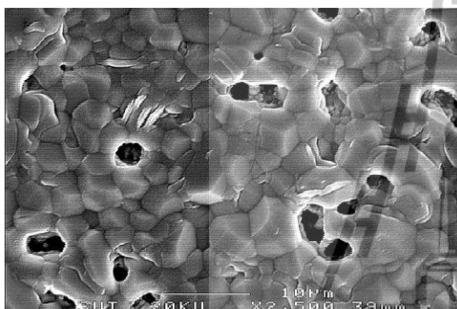


Figure 3 (f).

Figure 3. SEM micrographs of  $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$  sintering at  $1300^\circ C$  compositions (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.1$ , (c)  $x = 0.2$ , (d)  $x = 0.3$ , (e)  $x = 0.4$  and (f)  $x = 0.5$

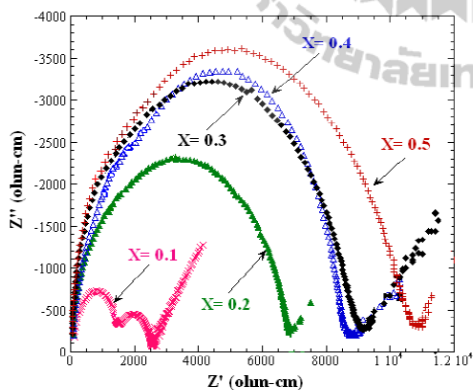


Figure 4. Impedance spectra at  $400^\circ C$  for  $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$

The impedance spectra measured in air at  $400^\circ C$  for undoped and doped  $BaCeO_3$  show in Figures 4 and 5. The results represent the grain impedance for  $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$  ( $x = 0, 0.2, 0.3, 0.4$  and  $0.5$ ). For  $x = 0.1$  there are two arcs for grain and grain boundary impedances. All Sr doped compositions exhibit lower impedance than  $BaCeO_3$  and  $x = 0.1$  shows lower total resistance than the other compositions. This is possibly due to smaller grain and lower porosity. An increasing amount

of Sr dopant tends to increase the total resistance and  $x = 0.5$  shows the highest total resistance of doped compositions. These results show the grain size affect the conductivity of this composition, in which the grain boundary conductivity is higher than the grain interior conductivity. At higher sintering temperature of  $1350^\circ C$ , the conductivity of  $Ba_{0.9}Sr_{0.2}CeO_3$  increases as compared to the sample sintered at  $1300^\circ C$  as shown in Figure 6.

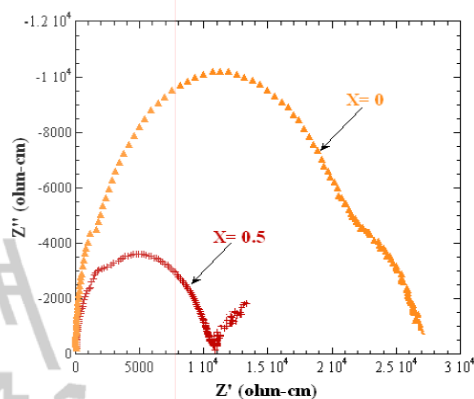


Figure 5. Impedance spectra at  $400^\circ C$  for  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}CeO_3$  and  $BaCeO_3$

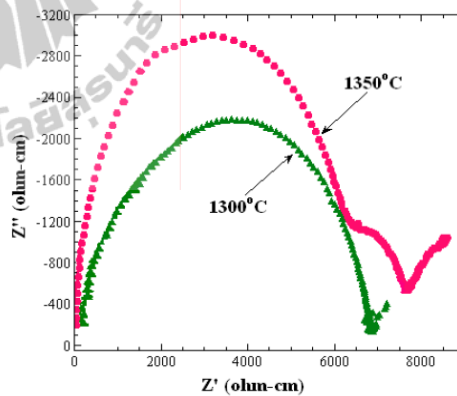


Figure 6. Impedance spectra at  $400^\circ C$  for  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}CeO_3$  after sintering at  $1300^\circ C$  and  $1350^\circ C$

Figure 7 shows the Arrhenius plots of grain conductivities for all compositions. Grain conductivity of  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$  is higher than that of the other compositions at all measurement temperatures.  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$  shows the maximum grain conductivity around  $2.55 \times 10^{-4} S.cm^{-1}$  at  $500^\circ C$  and the lowest conductivity occurs in  $Ba_{0.8}Sr_{0.5}CeO_3$  composition. The grain conductivity increases as the temperature increases and its values at  $500, 600$  and  $700^\circ C$

\* Corresponding author ; sutin@sut.ac.th

including activation energies determined from a slope of the plot for all compositions are given in Table 1.

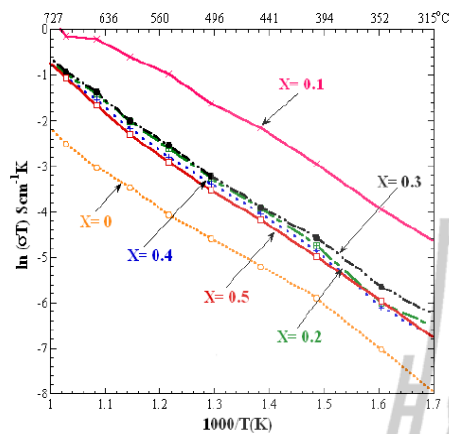


Figure 7. Arrhenius plots of conductivity for  $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$ .

Table 1 Grain Conductivity of  $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$  at 500°C, 600°C and 700°C

Compositions	$\sigma(S.cm^{-1})$ T=500°C	$\sigma(S.cm^{-1})$ T=600°C	$\sigma(S.cm^{-1})$ T=700°C	$E_a$ (eV)
X = 0	$1.30 \times 10^{-5}$	$3.54 \times 10^{-5}$	$8.32 \times 10^{-5}$	0.71
X = 0.1	$2.55 \times 10^{-4}$	$6.28 \times 10^{-4}$	$8.86 \times 10^{-4}$	0.61
X = 0.2	$5.12 \times 10^{-5}$	$1.55 \times 10^{-4}$	$4.05 \times 10^{-4}$	0.69
X = 0.3	$4.97 \times 10^{-5}$	$1.53 \times 10^{-4}$	$3.89 \times 10^{-4}$	0.73
X = 0.4	$4.41 \times 10^{-5}$	$1.30 \times 10^{-4}$	$3.59 \times 10^{-4}$	0.74
X = 0.5	$3.79 \times 10^{-5}$	$1.15 \times 10^{-4}$	$3.54 \times 10^{-4}$	0.73

#### 4. Conclusions

The single phase of  $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$  ( $x = 0 - 0.5$ ) synthesized by citrate gel method. A single phase of all compositions can be obtained after calcination at 950°C. The average grain size and porosity of  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$  are lower than those of other compositions after sintering at 1300°C. In addition, it shows lowest total resistance at all measuring temperatures. The total conductivity of  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$  is  $2.55 \times 10^{-4} S.cm^{-1}$  at 500°C.

#### 5. Acknowledgment

This work was supported from the National Science and Technology Development Agency (U-IRC).

#### 6. Reference

- [1] G. Chiodelli, L. Malavasi, C. Tealdi, S. Barison, M. Battagliarin, L. Doubova, M. Fabrizio, C. Mortalò, R. Gerbasi, Role of synthetic route on the transport

properties of  $BaCe_{1-x}Y_xO_3$  proton conductor, *Journal of Alloy and Compounds*. 470, 2009, 477-485.

- [2] M. Hiroshigo, N. Ikuyo, O. Sachio, I. Tatsumi, Intermediate-temperature solid oxide fuel cells using perovskite-type oxide based on barium cerate, *Solid State Ionics*. 179, 2008, 1486-1489.
- [3] Y. Wang, T. Mori, J.G. Li, Y. Yajima, J. Drennan, Synthesis, characterization and sinterability of 10 mol%  $Sr_{0.1}Ce_{0.9}O_3$  nanopowders via carbonate precipitation, *Journal of the European Ceramic Society*. 26, 2006, 417-422.
- [4] H.L. Lin, R.K. Chiang, C.L. Kuo, C.W. Chang, Synthesis of  $BaCeO_3$  powders by a fast aqueous citrate-nitrate process, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 353, 2007, 1188-1194.
- [5] L. Shuai, L. Zhienege, B. Bill, Lanthanum gallate and ceria composite as electrolyte for solid oxide fuel cells, *Journal of Alloys and Compounds*. 492, 2010, 392-395.
- [6] K. Xie, R. Yan, X. Chen, D. Dong, S. Wang, X. Liu, G. Meng, A new stable  $BaCeO_3$  - base proton conductor for intermediate-temperature solid oxide fuel cell, *Journal of Alloy and Compounds*. 426, 2008, 551-555.
- [7] Y.C. Liou, S.L. Yang, A simple and effective process for  $Sr_{0.995}Ce_{0.95}Y_{0.05}O_3$  and  $BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_3$  solid electrolyte ceramics, *Journal of Power Sources*. 179, 2008, 553-559.
- [8] T.S. Xin, Z.Y. Qing, H.M. Xiao, F.Z. Wen, C.G. Chang, Effect of co-dopant addition on the yttrium and neodymium doped barium cerate electrolyte, *Solid State Ionics*. 177, 2008, 1041-1045.
- [9] D. Wook, J. Han, K.B. Shim, Low temperature synthesis of  $BaCeO_3$  nanopowders by the citrate process, *Materials Letters*. 57, 2003, 3346-3351.
- [10] I.S. Loidant, L. Abello, E. Siebert, G. Lucazeau, Correlations between structural and electrical properties of  $BaCeO_3$  studied by coupled in-situ Raman scattering and impedance spectroscopy, *Solid State Ionics*. 78, 1995, 249-258.
- [11] M. Zunic, L. Chevallier, F. Deganello, A.D. Epifanio, S. Licocchia, E.D. Bartolomeo, E. Traversa, Electrophoretic deposition of dense  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_3$  electrolyte thick-films on Ni-based anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*. 190, 2009, 417-422.
- [12] I.M. Hung, H.W. Peng, S.L. Zheng, C.P. Lin, J.S. Wu, Phase stability and conductivity of  $Ba_{1-x}Sr_xCe_1$ .



## Effects of Sr on microstructure and conductivity of BaCeO<sub>3</sub>

Siriwan Chokkha<sup>1</sup>, and Sutin Kuharungrong<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000

<sup>2</sup>School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000

\*Corresponding author. E-mail: [Sutin@sut.ac.th](mailto:Sutin@sut.ac.th)

### Abstract

Sr doped BaCeO<sub>3</sub> powders synthesized by citrate gel method have been investigated as a potential proton conducting electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC). The all compositions were heated to obtain gray residue and calcined at 950°C for 4 hrs in air. The XRD results of 10-50 mol% of Sr doped BaCeO<sub>3</sub> show a single phase as similar to BaCeO<sub>3</sub>. The calcined powders were formed by cold-isostatic press and sintered at 1350°C for 2 hrs. The average grain size of sintered Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> decreases as compared to base material. Further addition of Sr increases the grain size and intragranular pores. The results of electrical conductivity investigated by using a Solartron impedance analyzer (SI 1260A) show the higher conductivity can be obtained from Sr-doped BaCeO<sub>3</sub>. The grain conductivity of Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CeO<sub>3</sub> is 2.93 x 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup> at 500°C and 2.12 x 10<sup>-3</sup> S.cm<sup>-1</sup> at 700°C and these values are higher than those of undoped and higher amount of Sr doped BaCeO<sub>3</sub> at all measurement temperatures.

**Keywords:** Electrical conductivity; Citrate gel; BaCeO<sub>3</sub>.

### Introduction

Solid Oxide Fuel cell (SOFC) electrolyte materials based on yttrium stabilized zirconia (YSZ) have a major problem due to high temperature operating above 800°C. Many researchers have attempted to develop new electrolyte materials such as ceria, lanthanum gallate and barium cerate to replace YSZ [1-4]. Although doped ceria and lanthanum gallate show high conductivity at 500-650°C, the disadvantages of these two compositions such as high sintering temperature above 1500°C for ceria and chemical instability of lanthanum gallate with the electrode are the major problems [5]. BaCeO<sub>3</sub> has been considered as a candidate for proton conducting electrolyte operating at 400-700°C. There are many research works on BaCeO<sub>3</sub> with the dopants on B-site such as Y, Ti, Nd and Gd [6-8]. The grain conductivity at 600°C of BaCeO<sub>3</sub> synthesized by solid state method is 3 x 10<sup>-7</sup> S.cm<sup>-1</sup> [9]. For Nd doped BaCeO<sub>3</sub>, the grain conductivity reported at 500°C is between 1.78 - 2.26 x 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup> depending upon the preparation methods. The conductivity of 10 mol% Y doped BaCeO<sub>3</sub> is 9.6 x 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup> at 700°C and 3.1 x 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup> at 500°C [10]. However, only a few works have been published on A-site dopant such as Sr and K. The reported conductivity of Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> is lower than that of BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> [11]. For K dopant, Ba<sub>0.95</sub>K<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.04</sub>O<sub>3</sub> shows 50% higher conductivity than BaCe<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.04</sub>O<sub>3</sub>, and its conductivity at 700°C is 0.014 S.cm<sup>-1</sup>. [12].

In this work, Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CeO<sub>3</sub> (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5) have been synthesized by citrate gel method and investigated on phase, microstructure and electrical conductivity using X-ray diffractometer (XRD), Scanning electron microscope (SEM) and Solartron impedance analyzer, respectively.

### Materials and Methods

Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CeO<sub>3</sub> (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5) synthesized by citrate gel method, using Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (99.5% purity), Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99% purity) and Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (99.5% purity) were dissolved in deionized water. After mixing with a magnetic stirrer, nitric acid was added to complete dissolution and followed by an addition of citric acid as the polymerizable combustion fuel. The mixed solution was introduced and heated on a hot plate. After the water evaporated, the solution became viscous and changed to yellow gel. During continuous heating, the auto-combustion started at 110°C until the reaction completed and appeared to be gray residues.

After grinding, the calcined temperature of residue powders was determined from Differential Thermal Analyzer (DTA) using a temperature range from room temperature to 1200°C in air with a heating rate of 10°C /min. The room temperature phase of calcined powder was investigated by means of X-ray diffraction using Bruker D5005 with CuKα in the 2-theta range of 20° - 90°. The disk specimens were formed by cold-isostatic press at 150 MPa and sintered at 1350°C for 2 hrs.



The microstructure of sintered specimens was observed by scanning electron microscope (SEM, Jeol JSM6400).

The AC impedance spectra of sintered compositions were collected from 300°C to 800°C using a Solartron impedance analyzer (SI 1260A) as a function of frequency. All data were measured in air and sample temperatures were recorded with a thermocouple type K mounted close to the sample.

### Results and Discussion

The DTA result of Sr doped  $\text{BaCeO}_3$  after synthesized by citrate gel method shows in Figure 1. The reactions occur at 280°C, 580°C, 810°C and 900°C as indicated on the derivative curve. Although the reactions complete at 900°C, the actual calcination temperature at 950°C with a soaking period for 4 hrs is employed to obtain a single phase for all compositions.

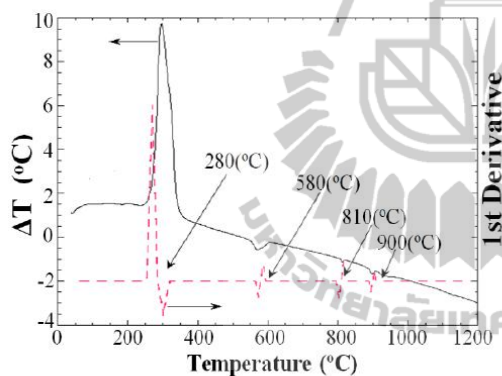


Figure 1. DTA of Sr doped  $\text{BaCeO}_3$  residue composition.

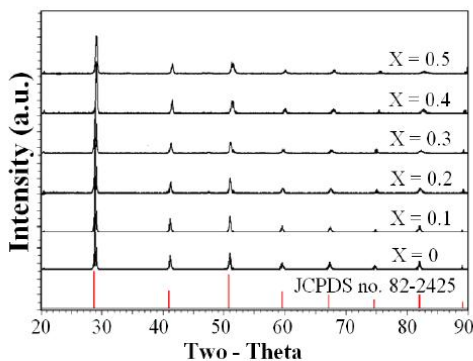


Figure 2. XRD patterns of calcined  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeO}_3$  prepared by citrate gel method.

Figure 2 shows the results of XRD for  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeO}_3$  ( $x = 0 - 0.5$ ) powders after calcination at 950°C for 4 hrs in air. All compositions show a single phase in agreement with JCPDS No. 01-082-2425 of  $\text{BaCeO}_3$ . With an increasing amount of Sr dopant, the

peaks shift to higher two-theta, indicating a decrease of lattice parameter. This is due to the substitution of smaller ionic radius of Sr for Ba.

The fracture surfaces by SEM micrographs of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeO}_3$  sintered at 1350°C for 2 hrs show in the Figure 3 (a-f). The average grain size of  $\text{BaCeO}_3$  is 4-5  $\mu\text{m}$  with a high porosity (Figure 3(a)). An addition of Sr with  $x = 0.1$  not only decreases the average grain size but increases the density of  $\text{BaCeO}_3$  (Figure 3 (b)). However, further increasing amount of Sr from  $x = 0.2$  to  $x = 0.5$  tends to increase the average grain size and the amount of intragranular pores as shown in Figure 3 (c-f). Therefore, high density cannot be achieved in the compositions with higher amount of Sr.

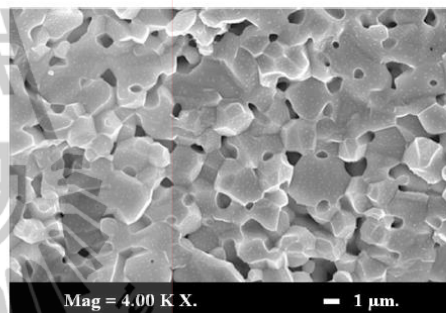


Figure 3 (a).

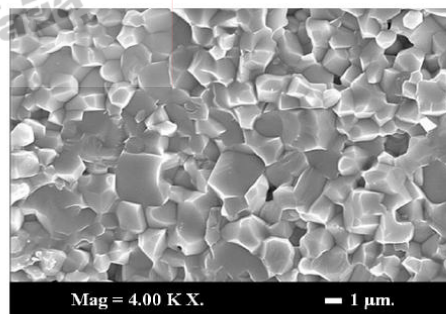


Figure 3 (b).

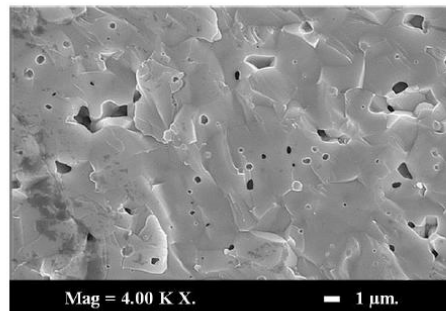


Figure 3 (c).

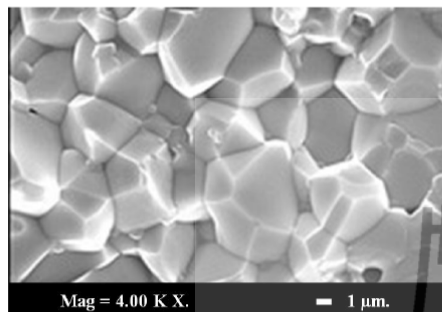


Figure 3 (d).

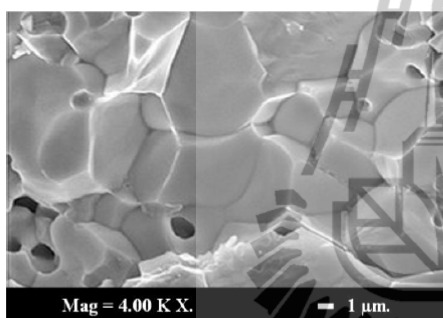


Figure 3 (e).

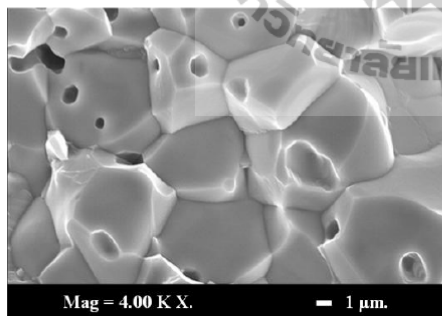


Figure 3 (f).

Figure 3. SEM micrographs of  $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$  sintered at  $1350^\circ C$  (a).  $x = 0$ , (b).  $x = 0.1$ , (c).  $x = 0.2$ , (d).  $x = 0.3$ , (e).  $x = 0.4$  and (f).  $x = 0.5$

The impedance spectra measured in air at  $400^\circ C$  for undoped and Sr doped  $BaCeO_3$  show in Figures 4 and 5. The results of two semicircles represent the grain and grain boundary impedances for  $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  and  $0.5$ ). All Sr doped compositions exhibit lower impedance than  $BaCeO_3$ , and  $x = 0.1$  shows lower total resistance than the other compositions as shown in Figure 4. This is possibly due to smaller grain and lower pores in this composition. An increasing amount of Sr dopant tends to increase the total resistance and  $x = 0.2$  shows the highest total resistance of doped compositions.

These results show the intragranular pores affect the conductivity of this composition.

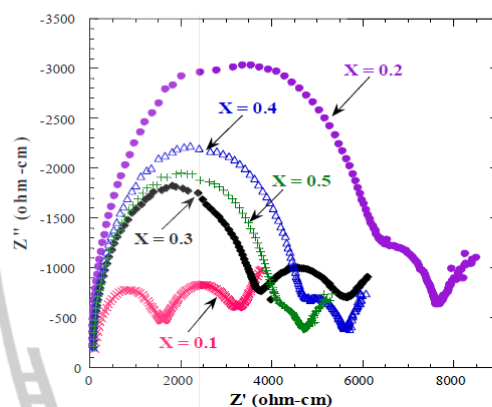


Figure 4. Impedance spectra at  $400^\circ C$  for  $Ba_{1-x}Sr_xCeO_3$

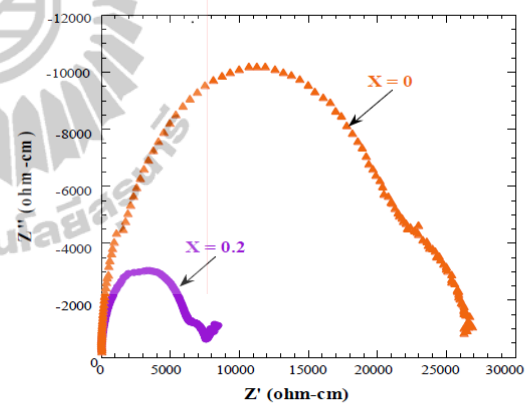


Figure 5. Impedance spectra at  $400^\circ C$  for  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}CeO_3$  and  $BaCeO_3$

Arrhenius plots of grain conductivities for all compositions are shown in Figure 6. Grain conductivity of  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$  is higher than that of the other compositions at all measurement temperatures.  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}CeO_3$  shows the maximum grain conductivity of  $2.93 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$  at  $500^\circ C$  and the lowest conductivity occurs in  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}CeO_3$  composition. The grain conductivity increases as the temperature increases and its values at 500, 600 and  $700^\circ C$  including activation energies determined from a slope of the plot for all compositions are given in Table 1. From this result, the activation energy is independent of dopant concentration.

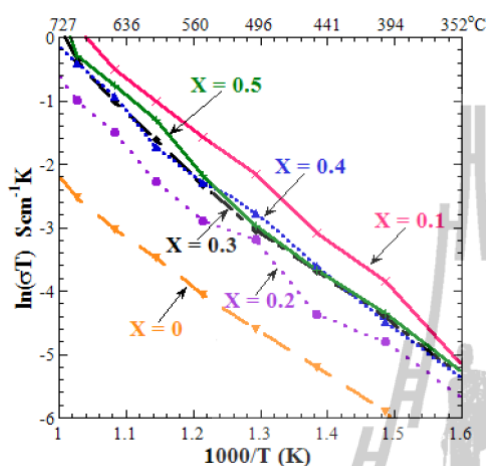


Figure 6. Arrhenius plots of conductivity for  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeO}_3$ .

Table 1 Grain Conductivity of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeO}_3$  and the activation energy.

Compositions	$\sigma(\text{S.cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S.cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S.cm}^{-1})$	$E_a$ (eV)
	T=500°C	T=600°C	T=700°C	
X=0	$1.30 \times 10^{-5}$	$3.54 \times 10^{-5}$	$8.32 \times 10^{-5}$	0.71
X=0.1	$2.93 \times 10^{-4}$	$7.55 \times 10^{-4}$	$2.12 \times 10^{-3}$	0.69
X=0.2	$8.96 \times 10^{-5}$	$1.73 \times 10^{-4}$	$4.28 \times 10^{-4}$	0.72
X=0.3	$1.22 \times 10^{-4}$	$3.53 \times 10^{-4}$	$9.64 \times 10^{-4}$	0.74
X=0.4	$1.01 \times 10^{-4}$	$2.62 \times 10^{-4}$	$7.74 \times 10^{-4}$	0.71
X=0.5	$9.96 \times 10^{-5}$	$3.29 \times 10^{-4}$	$8.00 \times 10^{-4}$	0.73

### Conclusion

The single phase of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeO}_3$  ( $x = 0 - 0.5$ ) synthesized by citrate gel method can be obtained after calcination at 950°C for 4 hrs in air. The average grain size and porosity of  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  are lower than those of other compositions after sintering at 1350°C for 2 hrs. In addition, it shows lowest total resistance at all measuring temperatures as compared to  $\text{BaCeO}_3$  and higher amount of Sr doped  $\text{BaCeO}_3$ . The grain conductivity at 500°C of  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$  is  $2.93 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ .

### Acknowledgments

This work was supported from the National Science and Technology Development Agency (University-Industry Research Collaboration: U-IRC).

### References

- G. Chiodelli, L. Malavasi, C. Tealdi, S. Barison, M. Battagliarin, L. Doubova, M. Fabrizio, C. Mortalò and R. Gerbasì, "Role of synthetic route on the transport properties of  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$  proton conductor", *Journal of Alloy and Compounds* **470** (2009), 477-485.
- M. Hiroshigo, N. Ikuyo, O. Sachio and I. Tatsumi, "Intermediate-temperature solid oxide fuel cells using perovskite-type oxide based on barium cerate", *Solid State Ionics* **179** (2008), 1486-1489.
- D. Wook, J. Han and K.B. Shim, "Low temperature synthesis of  $\text{BaCeO}_3$  nanopowders by the citrate process", *Materials Letters* **57** (2003), 3346-3351.
- H.L. Lin, R.K. Chiang, C.L. Kuo and C.W. Chang, "Synthesis of  $\text{BaCeO}_3$  powders by a fast aqueous citrate-nitrate process", *Journal of Non-Crystalline Solids* **353** (2007), 1188-1194.
- L. Shuai, L. Zhienege and B. Bill, "Lanthanum gallate and ceria composite as electrolyte for solid oxide fuel cells", *Journal of Alloys and Compounds* **492** (2010), 392-395.
- Y.C. Liou and S.L. Yang, "A simple and effective process for  $\text{Sr}_{0.995}\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$  and  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_3$  solid electrolyte ceramics", *Journal of Power Sources* **179** (2008), 553-559.
- K. Xie, R. Yan, X. Chen, D. Dong, S. Wang, X. Liu and G. Meng, "A new stable  $\text{BaCeO}_3$ -base proton conductor for intermediate-temperature solid oxide fuel cell", *Journal of Alloy and Compounds* **426** (2008), 551-555.
- M. Zunic, L. Chevallier, F. Deganello, A.D. Epifanio, S. Licoccia, E.D. Bartolomeo, and E. Traversa, "Electrophoretic deposition of dense  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$  electrolyte thick-films on Ni-based anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources* **190** (2009), 417-422.
- I.S. Loidant, L. Abello, E. Siebert and G. Lucazeau, "Correlations between structural and electrical properties of  $\text{BaCeO}_3$  studied by coupled in-situ Raman scattering and impedance spectroscopy", *Solid State Ionics* **78** (1995), 249-258.
- T.S. Xin, Z.Y. Qing, H.M. Xiao, F.Z. Wen and C.G. Chang, "Effect of co-dopant addition on the yttrium and neodymium doped barium cerate electrolyte", *Solid State Ionics* **177** (2008), 1041-1045.
- I.M. Hung, H.W. Peng, S.L. Zheng, C.P. Lin, and J.S. Wu, "Phase stability and conductivity of  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$  solid oxide fuel cell electrolyte", *Journal of Power Sources* **193**, (2009), 155-159.
- R. Yan, G. Chen, F.Q. Wang, and W. Huang, "A novel proton conducting  $\text{Ba}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Gd}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_3$  for SOFC", *Journal of Alloy and Compounds* **486** (2009), L10-L12.

## ประวัติผู้เขียน

นางสาวศิริวรรณ โชคคำ เกิดเมื่อวันที่ 6 เมษายน พ.ศ. 2530 ที่ตำบลในเมือง อำเภอพิมาย จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จการศึกษาระดับชั้นประถมศึกษาจากโรงเรียนชุมชนบ้านวังหิน ในปี พ.ศ. 2542 และเข้ารับการศึกษาคือต่อในระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนต้น และมัธยมศึกษาตอนปลายที่โรงเรียนพิมายวิทยา ตำบลในเมือง อำเภอพิมาย จังหวัดนครราชสีมา จนสำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาในปี พ.ศ. 2547 และเข้ารับการศึกษาคือต่อในระดับอุดมศึกษาจนสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเซรามิก) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปี พ.ศ. 2551

หลังจากสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีแล้วได้เข้ารับการศึกษาคือต่อในระดับปริญญาโท ที่สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปี พ.ศ. 2551 โดยได้รับทุนระดับบัณฑิตศึกษาจากโครงการสร้างขีดความสามารถด้านการวิจัยและพัฒนา และการแข่งขันของภาคอุตสาหกรรม (U-IRC) โดยกลไกความร่วมมือระหว่างภาครัฐ เอกชน และมหาวิทยาลัย ของสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ในระหว่างการศึกษาคือได้มีโอกาสทำงานวิจัยกับ บริษัท Lafarge Prestia จำกัด ในหัวข้อเรื่อง “การนำพลาสติกโมลที่ใช้แล้วกลับมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตยิปซัมพลาสติก” ประกอบกับในระหว่างการศึกษาคือได้ปฏิบัติงานในตำแหน่งผู้ช่วยสอนและผู้ช่วยวิจัยของสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก จึงทำให้เกิดการเรียนรู้และพัฒนาหลักการทำงานวิจัย ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับวิทยานิพนธ์ของผู้วิจัยได้

ระหว่างการศึกษาระดับปริญญาโทได้มีผลงานทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์และนำเสนอในงานประชุมวิชาการ โดยมีรายละเอียดปรากฏในภาคผนวก ง.