



ผลการเติมอิทเทรียและโลหะโคบอลต์ต่อการอบผนึกและค่าการนำไอออนของ
อิเล็กโตรไลต์ซีเรียที่เจือด้วยซามาเรีย

EFFECTS OF YTTRIA AND COBALT METAL ADDITIONS ON SINTERING
AND IONIC CONDUCTIVITY OF SAMARIA-DOPED CERIA
SOLID ELECTROLYTE

จิรัชญา อายะวรรณ

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

2550

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

ผลการเติมอิทเทรียและโลหะโคบอลต์ต่อการอบผนึกและค่าการนำไอออนของ
อิเล็กโตรไลต์ซีเรียที่เจือด้วยซามาเรีย

EFFECTS OF YTTRIA AND COBALT METAL ADDITIONS ON SINTERING
AND IONIC CONDUCTIVITY OF SAMARIA-DOPED CERIA
SOLID ELECTROLYTE

จิรัชญา อายะวรรณ

วิทยานิพนธ์นี้เสนอต่อมหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวงเพื่อเป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

2550

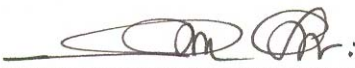
©ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

ผลการเติมอิทธิพลและโลหะโคบอลต์ต่อการอบผนึกและค่าการนำไอออนของ
อิเล็กโตรไลต์ซีเรียที่เจือด้วยขามาเรีย

จิรัชญา อายะวรรณ

วิทยานิพนธ์นี้ได้รับการอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวัสดุศาสตร์
2550

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ดร. กาวดี อังควัฒนะ)

.....กรรมการ

(อาจารย์ ดร. สุธี วัฒนศิริเวช)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ครุณี วัฒนศิริเวช)

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลงได้ด้วยการชี้แนะแนวทางและให้คำปรึกษา ตลอดจนความรู้ทางวิชาการต่างๆ ที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่ง จากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ครุณี วัฒนศิริเวช และ ดร. สุธี วัฒนศิริเวช ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ เป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านที่กรุณาให้ข้อเสนอแนะแก้ไขต่างๆ เพื่อให้งานวิจัยมีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวงทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือในการวิเคราะห์และทดสอบตัวอย่างจนกระทั่งงานวิจัยสำเร็จด้วยดี

ขอขอบคุณ พี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในสาขาวิทยาศาสตร์และสาขาเทคโนโลยี อุตสาหกรรมเซรามิก ที่สนับสนุนจนกระทั่งวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยดี

นอกจากนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และครอบครัว ที่คอยให้กำลังใจ และสนับสนุนการศึกษาทุกๆ ด้านมาโดยตลอด

ท้ายที่สุดนี้ ผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ภายใต้โครงการ Reverse Brain Drain project (RBD) ผู้มอบทุนสนับสนุนงานวิจัยจนกระทั่งสำเร็จลงได้ด้วยดี ผู้วิจัยขอขอบคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

จิรัชญา อายะวรรณ

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ ผลการเดิมอิทธิพลและโลหะโคบอลต์ต่อการอบผนึกและค่าการนำ
ไอออนของอิเล็กโตรไลต์ซีเรียที่เจือด้วยซามาเรีย

ชื่อผู้เขียน นางสาวจิรัชญา อายะวรรณ

หลักสูตร วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (สาขาวิชาวัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ตรีณี วัฒนศิริเวช ประธานกรรมการ
อาจารย์ ดร. สุทธิ วัฒนศิริเวช กรรมการ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลการเดิมอิทธิพลและโลหะโคบอลต์ที่มีต่อพฤติกรรมกรอบผนึกและความสามารถในการนำไอออนของสารประกอบซีเรียที่เจือด้วยซามาเรีย (SDC) สำหรับใช้เป็นวัสดุอิเล็กโตรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (SOFC) การทดลองแบ่งเป็น 3 ส่วน โดยเริ่มจากการเตรียมชิ้นทดสอบซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียในอัตราส่วน 10 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (ชื่อ: 10SDC, 15SDC และ 20SDC ตามลำดับ) บดผสมสารตั้งต้นด้วยหม้อบดความเร็วสูงเป็นเวลา 15 นาที ก่อนจะทำกรอบแห้งและอัดขึ้นรูปให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 และ 2.0 เซนติเมตร ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก ที่กำลังอัด 100 เมกะพาสกาล แล้วเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก และโครงสร้างทางจุลภาค วัดขนาดเกรนเฉลี่ยของเกรน ค่าความหนาแน่น ค่าการนำไอออน ค่าความต้านทานต่อการหักงอ ค่าความแข็งแรง และค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของชิ้นทดสอบ ผลการทดลองพบว่าเกิดสารละลายของแข็งของซามาเรียในโครงสร้างของซีเรียอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส โดยชิ้นทดสอบ 10SDC มีขนาดเกรนเฉลี่ยใหญ่ที่สุด (11.60 ไมโครเมตร) และมีค่าความหนาแน่นสูงที่สุด (96.2 เปอร์เซ็นต์) หลังจากเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส มีค่าความแข็งแรงต่อการหักงอ 156.1 เมกะพาสกาล และมีค่าความแข็งแรง 8.68 จิกะพาสกาล นอกจากนี้ 10SDC ยังให้ค่าการนำไอออนรวมสูงที่สุด (1.0×10^{-5} ต่อ

ไอหุ้ม.เซนติเมตร ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส) โดยมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนเท่ากับ 14×10^{-6} ต่อองศาเซลเซียส ในช่วงอุณหภูมิ 250-1000 องศาเซลเซียส

ในการทดลองส่วนที่ 2 เป็นการแทนที่ขามาเริ่มด้วยอิทธิฤทธิ์ปริมาณ 2.5 5 และ 7.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (ชื่อ: 2.5YSDC, 5YSDC และ 20YSDC ตามลำดับ) โดยเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะและสมบัติของชั้นทดสอบเช่นเดียวกับชั้นทดสอบ 10SDC จากการศึกษาพบว่าการเติมอิทธิฤทธิ์ลงใน SDC ส่งผลให้ขนาดเฉลี่ยของเกรนเพิ่มขึ้น ค่าความหนาแน่น และค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของชั้นทดสอบ 10SDC ดีขึ้น แต่ทำให้ค่าการนำไอออนภายในเกรนลดลง โดยชั้นทดสอบ 2.5YSDC ที่เผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส มีค่าการนำไอออนรวมสูงที่สุดเป็น 1.3×10^{-4} ต่อไอหุ้ม.เซนติเมตร ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ขณะที่ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของชั้นทดสอบ 10SDC ที่มีการเติมอิทธิฤทธิ์ทั้งสามความเข้มข้นมีค่าใกล้เคียงกับชั้นทดสอบ 10SDC

การทดลองในส่วนที่ 3 จะเป็นการศึกษาการลดอุณหภูมิในการเผาอบผนังโดยใช้สารประกอบโคบอลต์ ทำโดยเติมผงโลหะโคบอลต์ในปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักลงในชั้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC และเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากการศึกษาพบว่าหลังเผาที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส โลหะโคบอลต์เกิดการเปลี่ยนเป็นสารประกอบโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4 และ CoO) สารละลายของแข็งของขามาเรียและอิทธิฤทธิ์ในโครงสร้างของซีเรียเกิดอย่างสมบูรณ์ตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่าชั้นทดสอบที่ไม่มีการเติมโคบอลต์ประมาณ 100 องศาเซลเซียส การเติมโลหะโคบอลต์ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำให้สามารถเผาอบผนังชั้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC ให้มีค่าความหนาแน่นสูงถึง 96 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส และส่งผลให้ชั้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC มีค่าการนำไอออนสูงขึ้น โดยชั้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC มีค่าการนำไอออนรวมเป็น 3.0×10^{-4} ต่อไอหุ้ม.เซนติเมตร และ 2.2×10^{-4} ต่อไอหุ้ม.เซนติเมตร ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

คำสำคัญ: อิทธิฤทธิ์ / โลหะโคบอลต์/ อิเล็กโตรไลต์ / ซีเรีย / ขามาเรีย/ การนำไอออน

Thesis Title Effects of Yttria and Cobalt Metal Additions on Sintering and Ionic Conductivity of Samaria-doped Ceria Solid Electrolyte

Author Ms. Jiratchaya Ayawanna

Degree Master of Science (Materials Science)

Supervisory Committee	Assist. Prof. Dr. Darunee Wattanasiriwech	Chairperson
	Lecturer Dr. Suthee Wattanasiriwech	Member

ABSTRACT

This research was aimed to study the effects of yttria and cobalt additions on sintering behavior and ionic conductivity of samaria-doped ceria electrolyte for solid oxide fuel cell (SOFC). The experiments were divided into 3 parts. Firstly, ceria powder with 10, 15, and 20 mol% samarium (Code: 10SDC, 15SDC and 20SDC respectively) was mixed in a vibrational mill for 15 min. After drying, the mixtures were pressed into 1.5 and 2.0 cm pellets at 100 MPa using a hydraulic press. The samples were sintered at 1400, 1500 and 1600 °C with 5 hr soaking time. Phase development and microstructure of sintered samples, average grain size, density, ionic conductivity, flexural strength, Vickers hardness and the thermal expansion coefficient of sintered samples were determined. It was found that a complete solid solution between samaria and ceria was obtained at 1400 °C. 10SDC sample showed the largest average grain size (11.60 μm) and the highest density (96.2%) after sintering at 1600 °C. Maximum flexural strength (156.1 MPa), Vickers hardness value (8.68 GPa), and total ionic conductivity ($1.0 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) measured at 350 °C were also obtained in the 10SDC sample. This sample exhibited thermal expansion coefficient of $14 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ at the temperature range of 250-1000 °C.

In the second part of experiment, samaria in 10SDC samples was equally replaced by yttrium at 2.5, 5 and 7.5 mol% (Code: 2.5YSDC, 5YSDC and 7.5YSDC respectively).

Preparation, characterization and properties were repeated. Addition of yttria to 10SDC was found to increase the average grain size, density and grain boundary conductivity value but decrease grain interior conductivity value of SDC sample. The highest total ionic conductivity of $1.3 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 350°C was obtained in the 2.5YSDC sample sintered at 1600°C while thermal expansion coefficient of these samples were similar to that of 10SDC sample.

The third part of experiment was to study the reduction of sintering temperature by cobalt addition. Cobalt metal powder in the ratios of 0.5 and 1.0 wt% were added to 10SDC and 2.5YSDC samples. The samples were sintered at 1300°C and 1400°C with 1 hr soaking time. After firing at 1400°C , cobalt metal was found to oxidised to cobalt oxide (Co_3O_4 and CoO). A complete solid solution of samaria and yttria in ceria structure could be achieved at 1300°C , 100°C lower than the sample without addition of cobalt. Adding 1 wt% cobalt metal, the 10SDC and 2.5YSDC samples showed the highest density value of 96% after sintering at 1400°C . The highest total ionic conductivity of $3.0 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ and $2.2 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ measured at 350°C were obtained in the 10SDC and 2.5YSDC samples.

Keyword: Yttria / Cobalt metal / Ceria / Samaria / Ionic conductivity

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ค
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ฉ
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญภาพ	ท
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา	3
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษา	3
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cells)	4
2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC)	8
2.3 โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง	8
2.4 รูปแบบโครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง	12
2.5 หลักการทำงานและหลักการทางเทอร์โมไดนามิกส์ ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง	13
2.6 สารซีเรียมออกไซด์ (CeO_2)	17
2.7 สารประกอบออกไซด์ในระบบของซีเรียที่มีคุณสมบัติในการนำไอออน	18
2.8 การเติมสารช่วยยอบผนึกโคบอลต์ออกไซด์	23
2.9 การนำไอออน (Ionic conduction)	25
2.10 เทคนิคในการวัดค่าการนำไอออน (Impedance spectroscopy technique)	32

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
3 วิธีการดำเนินงานวิจัยและผลการทดลองตอนที่ 1	41
3.1 วิธีการดำเนินงานวิจัย	41
3.2 ผลการดำเนินงานวิจัย	54
4 วิธีการดำเนินงานวิจัยและผลการทดลองตอนที่ 2	105
4.1 วิธีการดำเนินงานวิจัย	105
4.2 ผลการดำเนินงานวิจัย	108
5 วิธีการดำเนินงานวิจัยและผลการทดลองตอนที่ 3	142
5.1 วิธีการดำเนินงานวิจัย	142
5.2 ผลการดำเนินงานวิจัย	144
6 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	168
6.1 สรุปผลการทดลอง	168
6.2 ข้อเสนอแนะ	171
เอกสารอ้างอิง	173
ภาคผนวก	178
ภาคผนวก ก การศึกษาโครงสร้างผลึกของผงโลหะโคบอลต์ก่อนและหลังการเผาแคลไซน์	178
ภาคผนวก ข การศึกษาค่าความต้านทานเชิงซ้อนของซินทดสอบ	182
ประวัติผู้เขียน	193

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 ค่าการนำไอออนของอิเล็กโตรไลต์แบบต่างๆ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	19
2.2 ค่าการนำไอออนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ของวัสดุอิเล็กโตรไลต์ ที่เตรียมจากสารต่างชนิด	20
3.1 อัตราส่วนผสมเปอร์เซ็นต์โดยโมลระหว่างซีเรียออกไซด์ (CeO_2) และซามาเรียออกไซด์ (Sm_2O_3)	43
3.2 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของอนุภาคเซรามิก	56
3.3 รหัสย่อของขั้นตอนทดสอบ SDC	62
3.4 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของขั้นตอนทดสอบ 10SDC หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	80
3.5 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของขั้นตอนทดสอบ 15SDC หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	81
3.6 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของขั้นตอนทดสอบ 20SDC หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	82
3.7 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของขั้นตอนทดสอบซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	87
3.8 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของขั้นตอนทดสอบซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	88

สารบัญตาราง(ต่อ)

ตาราง	หน้า
3.9 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียในปริมาณต่างๆ	89
3.10 ค่าการนำไอออนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ SDC เผาอบผกที่อุณหภูมิต่างๆ	92
3.11 ค่าการนำไอออนรวมของ SDC อิเล็กโตรไลต์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	93
3.12 ค่าการขยายตัวทางความร้อนของชั้นทดสอบ SDC ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	101
3.13 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 250-1000 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ SDC	102
3.14 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของส่วนประกอบต่างๆในเซลล์ เซลล์เพอซิมิตออกไซด์ของแข็ง	103
4.1 อัตราส่วนผสมเปอร์เซ็นต์โดยโมลระหว่างซีเรียออกไซด์ (CeO_2) ซามาเรียออกไซด์ (Sm_2O_3) และอีทเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3)	106
4.2 รหัสย่อของชั้นทดสอบ Y-SDC	108
4.3 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 2.5YSDC หลังเผาอบผกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	125
4.4 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 5YSDC หลังเผาอบผกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	127
4.5 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 7.5YSDC หลังเผาอบผกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	128

สารบัญตาราง(ต่อ)

ตาราง	หน้า
4.6 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ Y-SDC ที่เจือด้วยอิทเทรียในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	131
4.7 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ Y-SDC ที่เจือด้วยอิทเทรียในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	132
4.8 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ Y-SDC ที่เจือด้วยอิทเทรียในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	134
4.9 ค่าการนำไอออนภายในเกรน ขอบเกรนและค่าการนำไอออนรวมที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ Y-SDC เทียบกับชั้นทดสอบ 10SDC หลังเผาอบผกที่อุณหภูมิต่างๆ	136
4.10 ค่าการนำไอออนรวมของ Y-SDC อิเล็กโตรไลต์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	138
4.11 ค่าการขยายตัวทางความร้อนของชั้นทดสอบ Y-SDC ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	139
4.12 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 250-1000 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ Y-SDC	140
5.1 รหัสย่อของชั้นทดสอบ SDC และ Y-SDC ที่มีการเติมโคบอลต์	144
5.2 ขนาดเกรนเฉลี่ยของชั้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC ที่มีการเติมโคบอลต์ ปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง	156
5.3 ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชั้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC ที่มีการเติม โคบอลต์ปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง	158

สารบัญตาราง(ต่อ)

ตาราง	หน้า
5.4 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 10SDC0.5Co และ 10SDC1Co หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	162
5.5 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co และ 2.5YSDC1Co หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	164
5.6 ค่าการนำไอออนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC ที่มีการเติมโคบอลต์ในปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	165
5.7 ค่าการนำไอออนรวมของชั้นทดสอบ 10SDC 2.5YSDC และชั้นทดสอบทั้ง 2 ระบบ หลังจากที่มีการเติมโคบอลต์ในปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	167

สารบัญภาพ

ภาพ	หน้า
2.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง	12
2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง	13
2.3 โครงสร้างฟลูออไรต์ของซีเรียออกไซด์ (CeO_2)	18
2.4 ไดอะแกรมวงจร RC ที่ต่อแบบขนานและกราฟความต้านทานเชิงซ้อน (Z) ของวงจร RC ที่ต่อแบบขนาน	33
2.5 วงจรสมมูลเสมือนเป็นวัสดุอิเล็กโตรไลต์ของแข็งหลายผลึกและสัญญาณทางไฟฟ้าที่ได้จากวงจรสมมูล	35
2.6 แบบจำลอง Brick layer	38
2.7 แบบจำลอง Easy path	39
3.1 เครื่องวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อน (Impedance spectroscopy) ต่อกับเตาไฟฟ้าแบบท่อ 1300 องศาเซลเซียส	48
3.2 ท่ออะลูมินาสำหรับวางขึ้นทดสอบและลักษณะการจัดวางขึ้นทดสอบภายในท่ออะลูมินา	48
3.3 แท่นกดแบบ Ball-on-ring	50
3.4 รอยที่เกิดจากการกดผิวขึ้นทดสอบด้วยหัวกดแบบ Vickers	52
3.5 แผนผังการวิจัยในตอนต้นที่ 1	53
3.6 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงซีเรีย (CeO_2) ซามาเรีย (Sm_2O_3) และอิตเทรีย (Y_2O_3)	54
3.7 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของสารตั้งต้นซีเรีย (CeO_2) และซามาเรีย (Sm_2O_3) เทียบกับสารผสมซีเรียและซามาเรีย (SDC) หลังการอบคั่วเป็นเวลา 15 นาที	55
3.8 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของผงซีเรียออกไซด์ (CeO_2) ซามาเรียออกไซด์ (Sm_2O_3) และอิตเทรียออกไซด์ (Y_2O_3)	57
3.9 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของอนุภาคซีเรีย (CeO_2) อนุภาคซามาเรีย (Sm_2O_3) และอนุภาคอิตเทรีย (Y_2O_3)	58

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพ	หน้า
3.10 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของอนุภาคซีเรีย (CeO_2) และอนุภาคซีเรียเจือด้วย ซามาเรีย (SDC) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และ 1300 องศาเซลเซียส	60
3.11 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของอนุภาคซีเรียเจือด้วยซามาเรีย (SDC) แคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส แสดงฟลักของซามาเรียที่มุม 2θ ระหว่าง 27-32 องศา	61
3.12 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นทดสอบ 10SDC หลังเผาอบผนัง ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส 1500 องศาเซลเซียส และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	63
3.13 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นทดสอบ 15SDC หลังเผาอบผนัง ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส 1500 องศาเซลเซียส และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	64
3.14 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นทดสอบ 20SDC หลังเผาอบผนัง ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส 1500 องศาเซลเซียส และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	65
3.15 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นทดสอบ 10SDC 15SDC และ 20SDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	66
3.16 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 10SDC หลังเผาอบผนัง ที่อุณหภูมิ 1400 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	68
3.17 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 15SDC หลังเผาอบผนัง ที่อุณหภูมิ 1400 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	69
3.18 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 20SDC หลังเผาอบผนัง ที่อุณหภูมิ 1400 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	70
3.19 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 10SDC 15SDC และ 20SDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	72

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพ	หน้า
3.20 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นทดสอบ 10SDC 15SDC และ 20SDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	73
3.21 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นทดสอบ 10SDC 15SDC และ 20SDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	74
3.22 ผลของปริมาณซามาเรียที่มีต่อขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นทดสอบ SDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400 - 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	76
3.23 ผลของปริมาณซามาเรียที่มีต่อค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นทดสอบ SDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400-1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	77
3.24 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชิ้นทดสอบ 10SDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	79
3.25 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชิ้นทดสอบ 15SDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	81
3.26 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ของชิ้นทดสอบ 20SDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิต่างๆ	82
3.27 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า R_{sp} กับค่า D_{gb} ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ของชิ้นทดสอบ SDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400-1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	85
3.28 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชิ้นทดสอบ SDC ที่เจือด้วยซามาเรียในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	87

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพ	หน้า
3.29 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชิ้นทดสอบ SDC ที่เจือด้วยซามาเรียในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	88
3.30 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชิ้นทดสอบ SDC ที่เจือด้วยซามาเรียในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	89
3.31 ผลของปริมาณซามาเรียที่มีต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นทดสอบ SDC หลังเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400-1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	95
3.32 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงในการหักงอกับความหนาแน่นของชิ้นทดสอบ 10SDC	97
3.33 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงในการหักงอกับขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นทดสอบ 10SDC	97
3.34 ผลของปริมาณซามาเรียที่มีต่อค่าความแข็งผิวของชิ้นทดสอบ SDC หลังเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400 -1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	98
3.35 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งผิวกับความหนาแน่นของชิ้นทดสอบ SDC หลังเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400-1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	100
3.36 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งผิวกับขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นทดสอบ SDC หลังเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400-1600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง	100
3.37 ผลการวัดการขยายตัวทางความร้อนของชิ้นทดสอบ SDC	101
4.1 แผนผังการวิจัยในตอนที่ 2	107
4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชิ้นทดสอบ 2.5YSDC หลังเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส 1500 องศาเซลเซียส และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	109

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพ	หน้า
4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นทดสอบ 5YSDC หลังเผาอบผนัง ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส 1500 องศาเซลเซียส และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	110
4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นทดสอบ 7.5YSDC หลังเผาอบผนัง ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส 1500 องศาเซลเซียส และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	111
4.5 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นทดสอบ 10SDC 2.5YSDC 5YSDC และ 7.5YSDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	112
4.6 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 2.5YSDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	114
4.7 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 5YSDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	115
4.8 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 7.5YSDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	116
4.9 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 10SDC 2.5YSDC 5YSDC และ 7.5YSDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	118
4.10 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 10SDC 2.5YSDC 5YSDC และ 7.5YSDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	119

สารบัญภาพ(ต่อ)

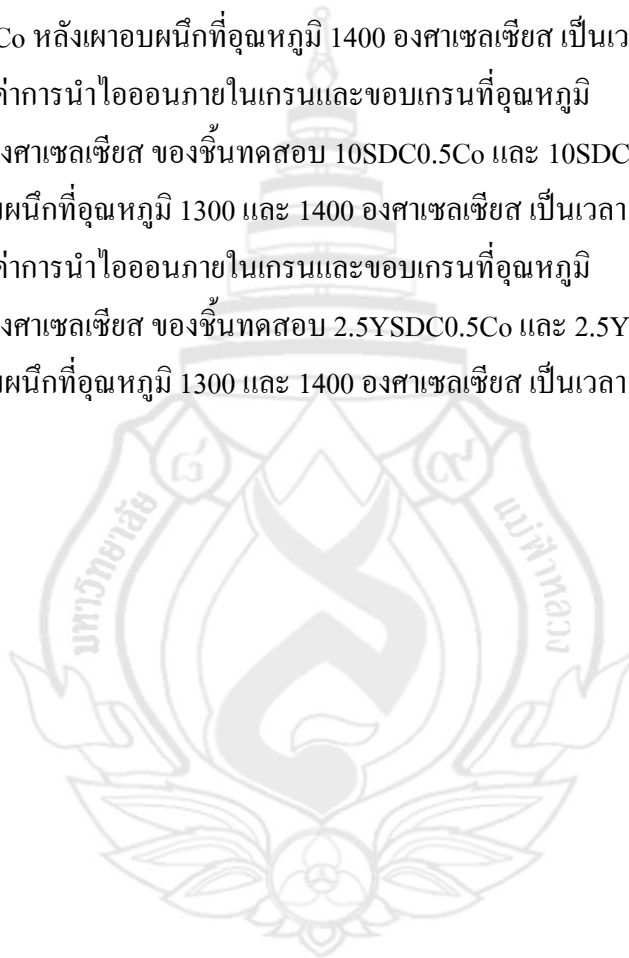
ภาพ	หน้า
4.11 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 10SDC 2.5YSDC 5YSDC และ 7.5YSDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	120
4.12 ผลของปริมาณอิทธิพลที่มีต่อขนาดเกรนเฉลี่ยของชั้นทดสอบ Y-SDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400 - 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	121
4.13 ผลของปริมาณอิทธิพลที่มีต่อค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชั้นทดสอบ Y-SDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400-1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	123
4.14 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 2.5YSDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	125
4.15 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 5YSDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	126
4.16 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 7.5YSDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	128
4.17 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ Y-SDC ที่เจือด้วยอิทธิพลในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	130
4.18 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ Y-SDC ที่เจือด้วยอิทธิพลในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	132

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพ	หน้า
4.19 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ Y-SDC ที่เจือด้วยอิทธิพลในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	134
4.20 ผลการวัดการขยายตัวทางความร้อนของชั้นทดสอบ Y-SDC	139
5.1 แผนผังการวิจัยในตอนที 3	143
5.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารตั้งต้นซีเรีย และชั้นทดสอบ 10SDC0.5Co 10SDC1Co หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	146
5.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารตั้งต้นซีเรีย และชั้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co 2.5YSDC1Co หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	147
5.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 10SDC หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับชั้นทดสอบ 10SDC0.5Co หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	149
5.5 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 10SDC0.5Co และ 10SDC1Co หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	150
5.6 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 10SDC0.5Co และ 10SDC1Co หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	151
5.7 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 2.5YSDC หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ ชั้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	153
5.8 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co และ 2.5YSDC1Co หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	154

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพ	หน้า
5.9 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co และ 2.5YSDC1Co หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	155
5.10 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชิ้นทดสอบ 10SDC0.5Co และ 10SDC1Co หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	161
5.11 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชิ้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co และ 2.5YSDC1Co หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	163



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของจำนวนประชากรและการเติบโตทางเศรษฐกิจ ที่เป็นไปอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ปริมาณความต้องการด้านพลังงานโดยเฉพาะอย่างยิ่งไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นเช่นกัน การหาแหล่งพลังงานทดแทนเพื่อรองรับปริมาณการใช้พลังงานที่เพิ่มสูงขึ้น จึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง ภาครัฐและเอกชนจึงให้ความสนใจอย่างมาก ในการที่จะผลักดันให้เซลล์เชื้อเพลิงเป็นแหล่งพลังงานทดแทนในอนาคต เนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานที่สะอาดและไม่มีมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม มีศักยภาพสูงในการนำมาใช้งานอย่างจริงจัง อีกทั้งยังสามารถประยุกต์ใช้ได้หลากหลาย ไม่ว่าจะเป็นใช้ในครัวเรือน อาคารสำนักงาน โรงงานอุตสาหกรรม รถยนต์ คอมพิวเตอร์ โทรศัพท์มือถือ วิทยุ อุปกรณ์ไฟฟ้าขนาดเล็ก อุปกรณ์ทางทหาร หรือกระทั่งใช้เป็นระบบไฟฟ้าสำหรับพื้นที่ชนบทห่างไกล

โดยทั่วไปแล้วเซลล์เชื้อเพลิงมีหลายประเภทแตกต่างกันออกไป ตามชนิดของวัสดุที่นำมาทำเป็นอิเล็กโทรไลต์ ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC) ซึ่งใช้สารเซรามิกเป็นอิเล็กโทรไลต์ หน้าที่หลักของอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิง คือ เป็นตัวนำไอออนระหว่างขั้วคาโทดและแอโนด โดยไอออนที่ผลิตได้จากขั้วแอโนดหนึ่งจะถูกพาไปยังอีกขั้วหนึ่ง เพื่อให้เกิดการเคลื่อนที่แบบครบวงจรของอิเล็กตรอนและส่งผลทำให้เกิดเป็นกระแสไฟฟ้า ดังนั้นคุณสมบัติพื้นฐานที่สำคัญของอิเล็กโทรไลต์คือต้องมีความสามารถในการนำไอออนที่ดี โดยเฉพาะที่อุณหภูมิใช้งานจริง จากข้อมูลการค้นคว้าวิจัยที่ผ่านมาพบว่าสารเซอร์โคเนียที่เจือด้วยอิตเทรีย (Yttria stabilized Zirconia; YSZ) ถูกนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (SOFC) แต่การใช้งานต้องทำที่อุณหภูมิประมาณ 1000 องศาเซลเซียส ทำให้ส่งผลเสียต่อผิวสัมผัสของการเชื่อมต่อกับอุปกรณ์ประกอบอื่นๆ และอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิง (Inaba & Tagawa, 1996) จากปัญหาดังกล่าวจึงก่อให้เกิดการค้นคว้าวิจัยเพื่อหาวัสดุทดแทน ที่สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิประมาณ 600-800 องศาเซลเซียส

โดยยังให้ประสิทธิภาพคงเดิมหรือดีกว่า จากการทบทวนเอกสารพบว่าอิเล็กโตรไลต์ที่ผลิตจากสารซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ที่เจือด้วยออกไซด์ของธาตุหายาก (Rare earth element) เช่น แกโดลิเนียม (Gd_2O_3) ซามาเรีย (Sm_2O_3) และอิทเทรีย (Y_2O_3) มีความสามารถในการนำไอออนสูงสุด และยังสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า โดยเฉพาะซามาเรียออกไซด์หรือซามาเรีย มีค่าการนำไอออนประมาณ $9.45 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ เทียบกับ $3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ของอิเล็กโตรไลต์ที่ผลิตจาก YSZ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (Eguchi, 1997)

ข้อมูลจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ความสามารถในการนำไอออนของซีเรียมออกไซด์นั้นขึ้นกับปริมาณของซามาเรียและจะมีค่าสูงสุดที่ประมาณ 15-20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (Balazs & Glass, 1995; Zha, Xia & Meng, 2003) แต่เนื่องจากซามาเรียมีราคาค่อนข้างสูงประกอบกับการทบทวนเอกสารงานวิจัยที่ผ่านมา (Pérez, et al., 2003) พบว่าความสามารถในการนำไอออนที่ขอบเกรนของอิเล็กโตรไลต์ ที่ทำจากสารซีเรียมออกไซด์เจือด้วยซามาเรีย (SDC) นั้นน้อยกว่าอิเล็กโตรไลต์ที่ทำจากสารซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยแกโดลิเนียม (GDC) ทำให้ผู้วิจัยเกิดแนวคิดที่จะนำอิทเทรียมาใช้ร่วมกับซามาเรียเพื่อเจือลงในซีเรียมออกไซด์ เนื่องจากอิทเทรียมีราคาต่ำกว่าซามาเรีย ดังนั้นการใช้อิทเทรียร่วมกับซามาเรีย จะเป็นการลดสัดส่วนของซามาเรีย ซึ่งเป็นการลดค่าใช้จ่ายด้านวัตถุดิบอีกทางหนึ่ง และจากการทดลองของ Zhang และคณะ (Zhang, et al., 2003) พบว่าความสามารถในการนำไอออนภายในเกรนและที่ขอบเกรนของสารซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรีย (YDC) ที่อุณหภูมิ 300-500 องศาเซลเซียส จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อปริมาณของอิทเทรียเพิ่มขึ้นจาก 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล เป็น 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ตามลำดับ นอกจากนี้ข้อมูลจากงานวิจัยที่ผ่านมาของ Rey และคณะ (Rey & Muccillo, 2004) พบว่าการเจืออิทเทรียลงในซีเรียหลังการเผาที่ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ทำให้ความหนาแน่นของ YDC อิเล็กโตรไลต์เพิ่มขึ้นจาก 80 เปอร์เซ็นต์ เป็น 93 เปอร์เซ็นต์

จากเหตุผลดังกล่าว ผู้วิจัยจึงคาดว่า การเติมอิทเทรียลงในสารประกอบ SDC น่าจะทำให้เกิดการอบผนึกและให้ความหนาแน่นที่ดีขึ้น และสามารถลดต้นทุนการผลิตสารอิเล็กโตรไลต์ลง โดยที่ยังคงความสามารถในการนำไอออนที่ดีไว้

แต่อย่างไรก็ตามการทำให้เกิดการอบผนึก (Densification) ของอิเล็กโตรไลต์จากซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิทเทรียต้องใช้อุณหภูมิในการอบผนึกสูงกว่า 1500 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกับอิเล็กโตรไลต์ซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรีย ซึ่งจากการทดลองเบื้องต้นพบว่าการอบผนึกของ SDC อิเล็กโตรไลต์ จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 1500 องศาเซลเซียส นั้นหมายถึงการผลิตอิเล็กโตรไลต์จากสารซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียและอิทเทรีย (Y-SDC) จะต้องใช้อุณหภูมิในการอบผนึกสูงกว่า 1500 องศาเซลเซียส นอกจากนี้งานวิจัยของ Li และคณะ (Li, Ikegami & Mori,

2004) ยังพบว่าปริมาณของซามาเรียที่มากขึ้นจะขัดขวางการอบผนึกแต่ส่งเสริมการโตของเกรน (Grain growth) ดังนั้นเพื่อให้สารประกอบซีเรียเกิดการอบผนึกและมีความหนาแน่นสูงที่อุณหภูมิต่ำลง นักวิจัยหลายกลุ่มได้ศึกษาผลการเติมสารช่วยการอบผนึก (Sintering aids) ลงในสารประกอบของซีเรีย ซึ่งจากการทบทวนเอกสาร (Pérez, et al., 2003; Lewis, et al., 2002; Kleinlogel & Gauckler, 1999; Zhang, et al., 2002) พบว่าการเติมโคบอลต์ออกไซด์ (Cobalt (II) Oxide; CoO) ลงใน GDC ทำให้ความสามารถในการนำไอออนภายในเกรนมีค่าสูงขึ้น และทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กโตรไลต์เพิ่มขึ้นเป็น 99 เปอร์เซนต์ หลังจากอบผนึกที่อุณหภูมิเพียง 1300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะศึกษาผลของโคบอลต์ออกไซด์ต่อพฤติกรรมของการอบผนึกและสมบัติทางไฟฟ้าของสารประกอบ SDC และ Y-SDC เพื่อการพัฒนาอิเล็กโตรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

1.2.1 ศึกษาคุณสมบัติการนำไฟฟ้าและการอบผนึกของสารประกอบ SDC และ Y-SDC สำหรับใช้เป็นอิเล็กโตรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

1.2.2 ศึกษาผลของโคบอลต์ออกไซด์ที่มีต่อพฤติกรรมของการอบผนึกสารประกอบ SDC ที่ใช้ในการผลิตอิเล็กโตรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษา

1.3.1 สามารถลดต้นทุนการผลิตสารอิเล็กโตรไลต์ โดยการนำอิทเทรีย (Y_2O_3) มาใช้ร่วมกับ ซามาเรีย (Sm_2O_3) เจือลงในสารซีเรีย (CeO_2) ในการทำเป็นวัสดุอิเล็กโตรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง และทำให้เกิดการอบผนึกและความหนาแน่นที่ดีขึ้น โดยที่ยังคงความสามารถในการนำไอออนที่ดีไว้

1.3.2 สามารถอบผนึกสารประกอบ SDC และ Y-SDC ที่ใช้ในการผลิตอิเล็กโตรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งให้มีความหนาแน่นสูงที่อุณหภูมิต่ำลง และยังคงความสามารถในการนำไอออนสูงสุด

1.3.3 สามารถนำผลการทดลองที่ได้ไปเป็นแนวทางในการศึกษา และพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งเพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานของประเทศต่อไป

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cells)

เซลล์เชื้อเพลิง คือ อุปกรณ์ผลิตไฟฟ้าซึ่งอาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมี-ไฟฟ้า ระหว่างเชื้อเพลิง (ไฮโดรเจน) และอากาศ (ออกซิเจน) ทำให้สามารถแปลงพลังงานของเชื้อเพลิง ไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยไม่ต้องผ่านการเผาไหม้ จึงไม่ก่อให้เกิดมลภาวะทางอากาศ คุณสมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงจะคล้ายกับแบตเตอรี่ แตกต่างที่เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้โดยตรง トラบแทที่มีการจ่ายเชื้อเพลิงให้กับระบบ โดยไม่ต้องนำมาอัดประจุใหม่ดังเช่นแบตเตอรี่ อีกทั้งยังมีประสิทธิภาพสูงกว่าเชื้อเพลิงจากการเผาไหม้ 1-3 เท่า ขึ้นอยู่กับชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง และชนิดของเชื้อเพลิงที่ใช้ (สุมิตรา จรสรโรจน์สกุล, 2548: ระบบออนไลน์)

เซลล์เชื้อเพลิงมีหลายแบบขึ้นอยู่กับสารที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง เช่น เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ออกซิเจน ไฮโดรเจน-ไฮโดรคาร์บอน โพรเพน-ออกซิเจน เป็นต้น และชนิดที่เป็นที่นิยมใช้คือ เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ออกซิเจน เพราะจากปฏิกิริยาภายในเซลล์นอกจากจะสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้แล้ว ยังจะได้น้ำบริสุทธิ์และความร้อนที่สามารถนำไปใช้ได้ นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ออกซิเจนยังไม่ทำลายชั้นบรรยากาศโอโซน เพราะไม่ก่อให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เช่นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น (สุมิตรา จรสรโรจน์สกุล, 2548: ระบบออนไลน์)

2.1.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงมีอยู่หลายชนิด ขึ้นกับลักษณะที่นำมาเป็นตัวแบ่ง เช่น อุณหภูมิในการทำงาน ประเภทของเชื้อเพลิงที่ใช้ แต่โดยทั่วไปมักจะแบ่งตามวัสดุที่นำมาทำเป็นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสามารถแบ่งชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงได้ดังนี้ (สมนึก บุญพาไสว, 2548: ระบบออนไลน์)

1. เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell; PAFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ทำงานที่อุณหภูมิ 150-220 องศาเซลเซียส มีข้อดี คือ เป็นเซลล์ที่สามารถใช้กับเชื้อเพลิงได้หลายชนิดแม้แต่น้ำมันเชื้อเพลิง แต่ต้อง

กำจัดกำมะถันในน้ำมันออกให้เหลืออยู่น้อยที่สุดก่อน อย่างไรก็ตามข้อจำกัดของเซลล์ชนิดนี้คือ จำเป็นต้องใช้โลหะแพลทินัมที่มีราคาสูงเป็นสารเร่งปฏิกิริยา และตัวเซลล์ยังมีขนาดใหญ่ น้ำหนักมาก มีประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าต่ำ เมื่อเทียบกับเซลล์ชนิดอื่นและจำเป็นต้องใช้วัสดุที่ทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดได้ดี นอกจากนี้ที่อุณหภูมิต่ำมีปัญหาเกี่ยวกับแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ (CO) ทำลายตัวเร่งปฏิกิริยา

2. เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell; PEMFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ฟิล์มบางที่ทำจากพอลิเมอร์เป็นอิเล็กโตรไลต์ ทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส ข้อดีของเซลล์ชนิดนี้คือ ทำงานที่อุณหภูมิต่ำและใช้สารอิเล็กโตรไลต์เป็นของแข็งจึงไม่มีปัญหาการรั่วซึมและเกิดการกัดกร่อนน้อย อีกทั้งยังมีน้ำหนักเบาและมีปริมาตรน้อยเมื่อเทียบกับเซลล์ชนิดอื่น จึงเหมาะสำหรับการใช้งานในอาคาร บ้านเรือนและรถยนต์ แต่มีข้อเสียคือ ต้องใช้เชื้อเพลิงที่มีความบริสุทธิ์สูงเท่านั้น นอกจากนี้โลหะแพลทินัมที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และแผ่นพอลิเมอร์เมมเบรนที่ใช้เป็นอิเล็กโตรไลต์มีราคาสูง

3. เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้วัสดุเซรามิกเป็นอิเล็กโตรไลต์ ทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 800-1000 องศาเซลเซียส มีข้อดีคือ สภาพการทำงานที่อุณหภูมิสูงของเซลล์ จึงไม่จำเป็นต้องใช้โลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และการใช้วัสดุเซรามิกยังทำให้มีความทนทานต่อการสึกกร่อน นอกจากนี้ยังสามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลายชนิด เพราะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทนทานต่อคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ดี แต่มีข้อเสียคือ การทำงานที่ต้องใช้อุณหภูมิสูง จึงเริ่มต้นจ่ายพลังงานช้า จำเป็นต้องสร้างผนังหนาเพื่อป้องกันการสูญเสียความร้อนและป้องกันผู้ใช้งาน และต้องเลือกใช้อุปกรณ์ประกอบอื่นๆที่สามารถทนต่ออุณหภูมิสูงดังกล่าวได้

4. เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell; AFC) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีอิเล็กโตรไลต์เป็นสารออกไซด์ในกลุ่มของอัลคาไลน์ เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น ทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 100-250 องศาเซลเซียส องค์การนาซาใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เป็นแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าและน้ำ ให้กับยานอวกาศในโครงการอพอลโล และโครงการเจมินี เนื่องจากเซลล์ชนิดนี้มีประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าสูง แต่มีข้อเสีย แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพียงเล็กน้อยก็ส่งผลเสียต่อการทำงานของเซลล์ จึงจำเป็นต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงมากซึ่งมีราคาแพง ต้นทุนการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จึงมีราคาสูง ทำให้การใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จำกัดอยู่เฉพาะงานในด้านอวกาศเท่านั้น

5. เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอม (Molten Carbonate Fuel Cell; MCFC) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้สารประกอบในรูปของเกลือคาร์บอเนต เช่น ลิเทียมคาร์บอเนต หรือโซเดียมคาร์บอเนต หรือโพแทสเซียมคาร์บอเนตที่หลอมเหลวเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 650 องศาเซลเซียส ขึ้นไป สามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลายชนิดในการผลิตกระแสไฟฟ้า เช่น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สธรรมชาติ แก๊สโพรเพน น้ำมันดีเซล เป็นต้น แต่มีข้อเสีย คือ ภาวะการทำงานที่อุณหภูมิสูงประกอบกับอิเล็กโทรไลต์ที่กัดกร่อนจึงทำให้ส่วนประกอบอื่นผุกร่อนเสียหายอย่างรวดเร็ว

6. เซลล์เชื้อเพลิงแบบป้อนสารเมทานอลโดยตรง (Direct Methanol Fuel Cell; DMFC) เป็นเซลล์ที่พัฒนาขึ้นมาจากเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าจากเมทานอลได้ โดยที่ไม่ต้องผ่านเชื้อเพลิงเข้าระบบปรับปรุงเชื้อเพลิงให้บริสุทธิ์หรือรีฟอร์มเมอร์ ซึ่งแตกต่างจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นที่จะทำงานโดยการป้อนไฮโดรเจนเข้าระบบโดยตรง เซลล์ชนิดนี้ทำงานที่สถานะอุณหภูมิก่อนข้างต่ำ จึงเหมาะสมที่จะพัฒนาให้เป็นแหล่งพลังงานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา เช่น คอมพิวเตอร์แล็ปท็อป โทรศัพท์มือถือ หรือนำมาใช้กับรถยนต์ขับเคลื่อนด้วยพลังงานไฟฟ้าแบบเติมเมทานอล

7. เซลล์เชื้อเพลิงแบบระบบหมุนเวียนน้ำ (Regenerative Fuel Cell; RFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดใหม่ที่มีพื้นฐานการทำงานเช่นเดียวกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ โดยใช้ฟิล์มบางที่ทำจากพอลิเมอร์เป็นอิเล็กโทรไลต์ แต่สิ่งที่ต่างจากเซลล์ชนิดอื่นๆ คือ มีกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าภายในระบบ น้ำซึ่งเป็นอีกหนึ่งผลิตภัณฑ์นอกจากกระแสไฟฟ้าและความร้อน ที่ได้จากระบบเซลล์เชื้อเพลิง จะถูกแยกด้วยไฟฟ้าที่ผลิตจากเซลล์แสงอาทิตย์ได้เป็นแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน แก๊สทั้ง 2 ชนิดจะถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงป้อนเข้าสู่ระบบเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าออกมา ขณะที่น้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์รวมก็จะถูกนำไปแยกด้วยกระแสไฟฟ้าอีกครั้ง ดังนั้นน้ำจึงถูกหมุนเวียนอยู่ในระบบปิดตลอด

8. เซลล์เชื้อเพลิงแบบสังกะสี-อากาศ (Zinc-Air Fuel Cell) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้โลหะสังกะสีเป็นขั้วแอโนด และขั้วคาโทดเป็นอากาศ โดยมีแผ่นกรองสำหรับแยกแก๊สออกซิเจนออกมาจากอากาศเพื่อป้อนเข้าระบบ เซลล์ชนิดนี้ใช้สารโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ อุณหภูมิการทำงานของระบบประมาณ 700 องศาเซลเซียส ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ คือ โลหะสังกะสีที่ใช้ทำขั้วแอโนดมีราคาถูก เซลล์ทำงานได้โดยไม่ต้องใช้สารเร่งปฏิกิริยา และยังสามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลายรูปแบบตั้งแต่แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์จนถึงน้ำมันเชื้อเพลิง แต่

เซลล์ชนิดนี้จำเป็นต้องมีการเปลี่ยนแผ่นสังกะสีใหม่เรื่อยๆ เนื่องจากปฏิกิริยาทางเคมีทำให้โลหะสังกะสีเปลี่ยนเป็นซิงค์ออกไซด์ (ZnO)

2.1.2 ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิง (สุมิตรา จรัสโรจน์สกุล, 2548: ระบบออนไลน์)

1. เป็นแหล่งพลังงานที่ปลอดภัย ลดการใช้และการนำเข้าแหล่งพลังงานสิ้นเปลืองเช่น น้ำมันและแก๊สธรรมชาติ

2. มีประสิทธิภาพสูงกว่าอุปกรณ์ผลิตกระแสไฟฟ้าอื่นๆ โดยสามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้ 50-70 เปอร์เซ็นต์ ขึ้นอยู่กับชนิดและการออกแบบของเซลล์เชื้อเพลิง

3. ไม่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากสิ่งที่เกิดขึ้นจากกระบวนการภายในเซลล์เชื้อเพลิง คือ น้ำบริสุทธิ์และความร้อน อาจมีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาบ้างขึ้นอยู่กับเชื้อเพลิงที่ใช้ แต่เมื่อเทียบกับการเผาไหม้ตามปกติ เซลล์เชื้อเพลิงจะไม่ผลิตแก๊สพิษ ไม่ว่าจะเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไนโตรเจนออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ออกสู่บรรยากาศ

4. ไม่มีเสียงดังรบกวนขณะที่เซลล์กำลังทำงาน เนื่องจากไม่มีวัสดุหรือส่วนใดของเซลล์มีการเคลื่อนที่จึงไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางเสียง

5. สามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลายประเภท เช่น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สโพรเพน แก๊สชีวภาพ เอทานอล เมทานอล หรือน้ำมันดีเซล เป็นต้น

6. ใช้พื้นที่ในการติดตั้งน้อยเมื่อเทียบกับขนาดของกำลังไฟฟ้าที่ผลิตได้

7. เซลล์เชื้อเพลิงง่ายต่อการดูแลรักษา

8. เซลล์เชื้อเพลิงสามารถเพิ่มพลังงานไฟฟ้าได้โดยการต่อเซลล์เชื้อเพลิงแบบอนุกรม

2.1.3 ข้อจำกัดของเซลล์เชื้อเพลิง

1. ไม่สามารถเก็บพลังงานไฟฟ้าไว้ในเซลล์แต่จะให้พลังงานไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง ถ้าในเซลล์ยังมีเชื้อเพลิงและออกซิเจน

2. มีต้นทุนในการผลิตสูง เนื่องจากวัสดุที่ใช้มีราคาแพง

3. การขนส่งและการจัดเก็บแก๊สไฮโดรเจนซึ่งใช้เป็นเชื้อเพลิงในเซลล์เชื้อเพลิง ต้องใช้ความระมัดระวังและต้องใช้ผู้ที่ชำนาญมิเช่นนั้นอาจเกิดอันตรายได้

4. การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงบางชนิดต้องอาศัยอุณหภูมิที่ค่อนข้างสูง ส่งผลกระทบต่อส่วนประกอบอื่นๆของเซลล์และอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิง

2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง เป็นอีกหนึ่งในหลายๆชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงที่กำลังได้รับความสนใจที่จะนำมาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าในเชิงอุตสาหกรรม เนื่องจากเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีสารอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็ง ปัญหาการสึกกร่อนจึงเกิดขึ้นน้อยมาก นอกจากนี้ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนรูปพลังงานให้เกิดเป็นกระแสไฟฟ้ายังมีอัตราสูงกว่า 45-60 เปอร์เซ็นต์เมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงประเภทอื่น และถ้านำความร้อนเหลือทิ้งกลับมาใช้ร่วมด้วย ประสิทธิภาพจะเพิ่มเป็น 85-90 เปอร์เซ็นต์ อุณหภูมิการทำงานของเซลล์สูงประมาณ 800-1000 องศาเซลเซียส ทำให้ไม่จำเป็นต้องใช้โลหะราคาแพงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จึงลดภาระด้านค่าใช้จ่ายได้ส่วนหนึ่ง อีกทั้งการปรับปรุงเชื้อเพลิงหรือการแยกสิ่งเจือปนภายในเชื้อเพลิง ยังเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นภายในเซลล์ทำให้สามารถเลือกใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลาย โดยไม่ต้องเพิ่มตัวปรับปรุงเชื้อเพลิงภายนอกเข้ากับระบบ ซึ่งช่วยให้ราคาของระบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งลดลง โดยส่วนใหญ่เชื้อเพลิงที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ คือ เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ออกซิเจน โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาภายในเซลล์จะอยู่ในรูปของพลังงานไฟฟ้า ไอน้ำและความร้อน ซึ่งไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม (Baron, 2006: Online)

2.3 โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

2.3.1 สารนำประจุ (Electrolyte)

สารนำประจุหรืออิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิง ทำหน้าที่หลักเป็นตัวนำไอออนระหว่างขั้วคาโทดและแอโนด โดยที่ไอออนที่ผลิตได้จากขั้วอิเล็กโทรดหนึ่งจะถูกพาไปยังอีกขั้วหนึ่ง เพื่อให้เกิดการเคลื่อนที่แบบครบวงจรของอิเล็กตรอน นอกจากนี้อิเล็กโทรไลต์ยังทำหน้าที่เป็นตัวแยกแก๊สเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิเจนภายในเซลล์ คุณสมบัติสำคัญของอิเล็กโทรไลต์คือ การมีความสามารถในการนำไอออน (Ionic conductivity) สูงในสภาวะการทำงานของเซลล์ และควรมีค่าความพรุนของวัสดุต่ำ เพื่อป้องกันการแพร่ของแก๊สเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิเจนผ่านอิเล็กโทรไลต์

ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง ทำงานโดยใช้อิเล็กโทรไลต์เซรามิกที่มีไอออนเป็นตัวนำประจุ ซึ่งก็มีสารประกอบเซรามิกหลายชนิดที่มีไอออนเป็นตัวนำประจุ แต่ก็มีเพียงไม่กี่ชนิดที่จะสามารถใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ เพราะวัสดุที่จะเป็นอิเล็กโทรไลต์ที่ดีในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งต้องมีลักษณะดังต่อไปนี้ (Badwal & Foger, 1996)

1. มีความสามารถในการนำไอออนสูง ซึ่งก็ขึ้นอยู่กับการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิง แต่ค่าการนำไอออนโดยส่วนใหญ่มีค่าประมาณ $0.1 - 0.01 \text{ S.cm}^{-1}$ และมีค่าการสูญเสียความต้านทาน 100 มิลลิโวลต์ ที่ 1 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

2. มีความสามารถในการนำอิเล็กตรอนต่ำ การนำอิเล็กตรอนจะทำให้เกิดการลัดวงจรภายในอิเล็กโตรไลต์ ซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดการสูญเสียของค่าศักย์ไฟฟ้าและการรั่วไหลของออกซิเจนโดยปราศจากการผลิตกระแสไฟฟ้า การประมาณอย่างคร่าวๆ 1 เปอร์เซ็นต์ ของการนำอิเล็กตรอนเป็นสาเหตุให้เกิดการสูญเสียค่าศักย์ไฟฟ้า 1 เปอร์เซ็นต์ และสูญเสียกระแสมากกว่า 5 เปอร์เซ็นต์ เพราะการนำอิเล็กตรอนในสารประกอบเซรามิก จะมีผลต่อของความดันแก๊สออกซิเจน (Oxygen partial pressure) ซึ่งค่าแสดงการย้ายประจุของไอออน (Ionic transference number) ควรจะมากกว่า 0.99 เนื่อความดันแก๊สออกซิเจนระหว่างด้านเชื้อเพลิงและอากาศ

3. มีความเสถียรทางเคมี ไม่เพียงแต่ความเสถียรภายใต้สภาวะออกซิเดชันและรีดักชันของอากาศและเชื้อเพลิง แต่รวมถึงความเสถียรภายใต้บรรยากาศที่มีความแตกต่างของความดันแก๊สออกซิเจน

4. มีความแข็งแรงเชิงกล ความเค้นเชิงกลของอิเล็กโตรไลต์ขึ้นกับรูปแบบของเซลล์ อัตราการการขึ้น-ลดอุณหภูมิและอีกหลายประการ ดังนั้นอิเล็กโตรไลต์ควรมีความต้านทานต่อความเค้นต่างๆที่มากกระทบ

5. มีราคาถูก เพราะราคาของวัตถุดิบและกระบวนการผลิตจะมีผลโดยตรงต่อราคาสุดท้ายของเซลล์ที่จะนำไปใช้งานจริง

สารเซอร์โคเนียเจือด้วยออกไซด์ของธาตุหายาก (Rare earth element) เป็นสารประกอบเซรามิกที่ได้รับความนิยมอย่างมากในการนำมาเป็นอิเล็กโตรไลต์ ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งในช่วงแรกเริ่มของการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ เนื่องจากสารประกอบในระบบของเซอร์โคเนียมีความเสถียรมากในบรรยากาศที่มีความแตกต่างของความดันแก๊สออกซิเจน มีความสามารถในการนำไอออนสูง แต่มีความสามารถในการนำอิเล็กตรอนต่ำและความแข็งแรงเชิงกลที่เหมาะสม แต่อย่างไรก็ตามอิเล็กโตรไลต์ที่ผลิตจากสารประกอบในระบบของเซอร์โคเนียต้องใช้อุณหภูมิในการทำงานสูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งการทำงานที่อุณหภูมิสูงดังกล่าวเป็นเวลานานๆ จะส่งผลเสียต่อส่วนประกอบอื่นๆในเซลล์เชื้อเพลิงและทำให้อายุการใช้งานของเซลล์สั้นลง ดังนั้นเพื่อการใช้งานในระยะยาวของเซลล์ จึงมีการศึกษาหาวัสดุเพื่อนำมาใช้แทนสารประกอบเซอร์โคเนีย เพื่อใช้เป็นอิเล็กโตรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง ซึ่งยังคงประสิทธิภาพและคุณสมบัติที่เทียบเท่าหรือดีกว่าสารประกอบเซอร์โคเนีย แต่สามารถทำงานได้ที่

อุณหภูมิต่ำลง และวัสดุที่ได้รับความสนใจคือสารประกอบซีเรียที่เจือด้วยธาตุหายาก (Vielstich, Gasteiger & Lamm, 2003)

2.3.2 ขั้วไฟฟ้า (Electrode)

1. ขั้วคาโทด (Cathode)

ขั้วคาโทดทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนกลับมาจากวงจรภายนอก เพื่อรวมกับแก๊สออกซิเจนกลายเป็นออกซิเจนไอออน วัสดุที่จะนำมาทำขั้วคาโทดต้องสามารถทนอุณหภูมิสูง มีความเสถียรในบรรยากาศที่แก๊สออกซิเจนถูกรีดิวซ์กลายเป็นออกซิเจนไอออน ซึ่งจะเกิดขึ้นบริเวณนี้ นอกจากนี้ยังต้องมีคุณสมบัติเป็นทั้งตัวนำไอออนและตัวนำอิเล็กตรอน (Mixed ionic electronic conductor) และสามารถเข้ากันได้กับวัสดุที่ใช้ทำอิเล็กโตรไลต์ (Baron, 2006: Online; Tai, et al., 1995) วัสดุที่นิยมนำมาใช้เป็นขั้วคาโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง คือ สารประกอบแลนทานัมแมงกานีส (LaMnO₃) ซึ่งมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำแบบ p-type และนิยมใช้สตรอนเชียม (Sr) เติมลงไปในการสร้างของสารประกอบดังกล่าว เป็นแลนทานัมสตรอนเชียมแมงกานีส (LSM) แต่การเติมสตรอนเชียม มีทั้งข้อดีและข้อเสียคือ ทำให้การนำไฟฟ้าดี ขณะเดียวกันสัมประสิทธิ์การขยายตัวของคาโทดก็มากขึ้นด้วย ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างตรงบริเวณผิวสัมผัสระหว่างคาโทดและอิเล็กโตรไลต์ ซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาของแก๊สออกซิเจนกลายเป็นออกซิเจนไอออน และยังเมื่อเวลาผ่านไปมากเท่าไรการเปลี่ยนแปลงก็มากขึ้นตามไปด้วย มีผลทำให้การแพร่ผ่านของแก๊สน้อยลง จึงทำให้มีการศึกษาวิจัยเพื่อหาวัสดุอื่นทดแทนสำหรับทำเป็นคาโทด เช่น แลนทานัมสตรอนเชียมคาร์ไบด์ (LSC) ที่นำไฟฟ้าและไอออนสามารถแพร่ซึมผ่านได้ดีกว่าแลนทานัมสตรอนเชียมแมงกานีส อย่างไรก็ตามข้อเสีย คือ มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวสูงและไม่เสถียร (Singhal, 2000)

2. ขั้วแอโนด (Anode)

ขั้วแอโนดทำหน้าที่ส่งอิเล็กตรอนเพื่อไปทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนที่ขั้วคาโทด วัสดุที่ใช้ทำขั้วแอโนดต้องสามารถทนอุณหภูมิสูงและเสถียรในบรรยากาศที่เชื้อเพลิงถูกออกซิไดซ์ กลายเป็นไฮโดรเจนไอออนและอิเล็กตรอน เริ่มแรกขั้วแอโนดมักใช้โลหะ ได้แก่ นิกเกิล (Ni) โคบอลต์ (Co) รูปีเดียม (Ru) แพลทินัม (Pt) โดยโลหะรูปีเดียมจะทำหน้าที่เป็นแอโนดได้ดี เพราะมีความเสถียร แต่มีราคาแพงและเป็นพิษ จึงนิยมใช้โลหะนิกเกิลซึ่งมีราคาถูกกว่าและทำหน้าแอโนดได้ดีอยู่ในเกณฑ์เป็นที่ยอมรับได้ (Baron, 2006: Online; Tai, et al., 1995) โดยทำให้อยู่ในรูปผสมระหว่างเซรามิกกับโลหะ (Cermet) ของโลหะดังกล่าวกับสารเซอร์โคเนียที่เจือด้วยอิทเทรีย (Ni/YSZ cermet) ซึ่งจากการวิจัยพบว่าจะทำให้แอโนดมีความพรุนตัวประมาณ 20-40 เปอร์เซ็นต์ เพื่อให้ง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีและมีคุณสมบัติการนำออกซิเจนที่ดี อย่างไรก็ตามปัจจุบันเริ่มมี

การใช้วัสดุซีเรียเจ็ดด้วยออกไซด์ของธาตุหายาก มาเป็นวัสดุแอโนดเพื่อใช้งานที่อุณหภูมิต่ำลง ซึ่งเป็นวัสดุชนิดเดียวกับที่ใช้ทำอิเล็กโทรไลต์ในปัจจุบัน สารในกลุ่มนี้จะมีโครงสร้างคิวบิกฟลูออไรต์ ข้อดีของสารกลุ่มนี้ในการทำเป็นแอโนด คือ ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้า ทำให้สามารถออกซิไดซ์แก๊สไฮโดรคาร์บอนได้โดยตรง โดยมีคาร์บอนตกค้างน้อยมากหรือไม่มีเลย นอกจากนี้ยังมีคุณสมบัติเป็นทั้งตัวนำไอออนและตัวนำอิเล็กตรอน และเข้ากันได้ดีกับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ (Zhu & Deevi, 2003)

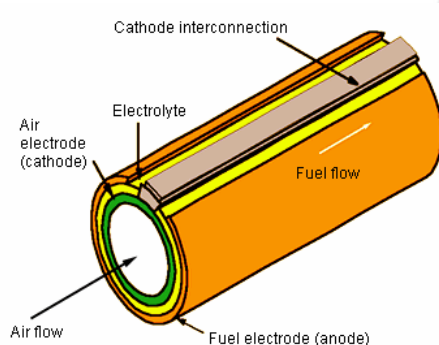
2.3.3 แผ่นกั้นเซลล์ (Interconnect)

เป็นส่วนที่เชื่อมต่อระหว่างเซลล์เดี่ยว (Single cell) แต่ละเซลล์ภายในเซลล์เชื้อเพลิง ต้องเป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี ไม่ผุกร่อนง่าย สัมประสิทธิ์การขยายตัวต่ำ ซึ่งในปัจจุบันนิยมใช้แลนทานัมโครไมต์ (Lanthanum Chromite) หรือวัสดุอัลลอยด์ที่มีสารโครเมียมออกไซด์กระจายตัวอยู่ในโครงสร้าง วัสดุกลุ่มนี้จะมีราคาสูงเนื่องจากผลิตยากและต้องใช้โครเมียมปริมาณมากซึ่งมีราคาแพง จึงมีการนำวัสดุตัวอื่นที่มีราคาต่ำกว่ามาใช้ เช่น เหล็กกล้าผสมโครเมียมและเฟอร์ริก (Ferritic Chromium steel) แต่ก็สามารถทนอุณหภูมิสูงได้เพียง 750 องศาเซลเซียส (Blomen & Mugerwa, 1993) นอกจากนี้การเลือกใช้ตัวเชื่อมต่อที่เหมาะสมยังขึ้นอยู่กับลักษณะของการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงด้วย เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบทรงกระบอกจะเลือกใช้วัสดุ แลนทานัมโครไมต์ที่มีการเติมสตรอนเชียมหรือแมกนีเซียมลงในโครงสร้าง ($\text{La}_{1-x}(\text{Sr}, \text{Mg})_x\text{CrO}_3$) เชื่อมต่อภายในเซลล์ และแต่ละเซลล์จะต่อกันด้วยแผ่นโลหะนิเกิล โดยปัจจุบันก็มีการศึกษาวิจัยและพัฒนาโลหะอัลลอยด์ของโครเมียมอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้ได้โลหะอัลลอยด์ที่มีการขยายตัวได้พอเหมาะกับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่ทุกช่วงอุณหภูมิ

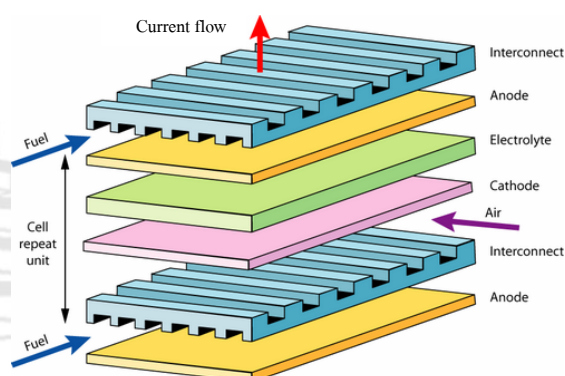
การประกอบกันของขั้วคาโทด อิเล็กโทรไลต์ และขั้วแอโนด จะทำให้ได้เซลล์เชื้อเพลิงที่เรียกว่า “เซลล์เชื้อเพลิงเซลล์เดี่ยว (Single cell)” ที่มีความสามารถในการผลิตพลังงานในระดับหนึ่ง แต่การจะนำไปใช้ประโยชน์เพื่อการผลิตพลังงานในปริมาณมาก จะต้องนำเซลล์เชื้อเพลิงเซลล์เดี่ยวหลายๆเซลล์มาวางต่อกันเป็นชุดๆ โดยมีตัวเชื่อมระหว่างเซลล์หรือแผ่นกั้นเซลล์ แต่ละชุดของเซลล์ที่ต่อกันแล้วจะเรียกว่า “Fuel Cell Stack” ซึ่งอาจมีการนำเอา Fuel Cell Stack แต่ละอันมาเรียงต่อกันในรูปแบบต่างๆ ได้อีกหลากหลายขึ้นอยู่กับลักษณะการออกแบบและการคำนวณความต่างศักย์รวมของเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อความเหมาะสมในการนำไปใช้งาน (Baron, 2006: Online; Tai, et al., 1995)

2.4 รูปแบบโครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

เนื่องจากการใช้เซลล์เชื้อเพลิงเป็นแหล่งผลิตพลังงาน ต้องนำเซลล์เดี่ยวหลายๆเซลล์มาต่อกันเป็น Fuel Cell Stack ซึ่งอาจจะมีรูปทรงแตกต่างกันขึ้นอยู่กับวิธีการออกแบบ แต่โดยทั่วไปรูปแบบโครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ แบบแผ่น (Planar design) และแบบท่อ (Tubular design)



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง:

(ก) Tubular design (Eileen & Guire, 2007: Online)

(ข) Planar design (University of Cambridge, 2007: Online)

2.4.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งรูปแบบท่อ (Tubular Designs)

เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีลักษณะเป็นท่อทรงกระบอก ขึ้นรูปโดยใช้วิธีการรีดผ่านหัวแบบ (Extrusion) โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีตัวพองที่มีรูพรุน (Porous support structure) โดยหลอดที่เป็นตัวพองมักทำด้วยวัสดุเลนทานัมสตรอนเทียมแมงกานีส ซึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วคาโทดในตัว และมีอิเล็กโตรไลต์และอานอดเป็นชั้นบางๆ (< 50 ไมโครเมตร) เกาะบนตัวพองที่มีความพรุนเป็นโครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิง ตามลำดับ รูปทรงกระบอกของเซลล์เดี่ยวหนึ่งเซลล์แสดงในรูปที่ 2.1 (ก) การใช้งานเซลล์แบบท่อ จะนำเซลล์เดี่ยวทรงกระบอกหลายๆ เซลล์มาต่อเข้าด้วยกันโดยใช้แผ่นนิกเกิลเป็นตัวเชื่อม ซึ่งข้อดีของเซลล์แบบท่อ คือ ไม่จำเป็นต้องใช้วัสดุปิดรอยต่อ (Seals) ที่ต้องทนอุณหภูมิสูง แต่มีข้อเสียคือให้พลังงานต่อพื้นที่ต่ำเมื่อเทียบกับแบบอื่นๆ

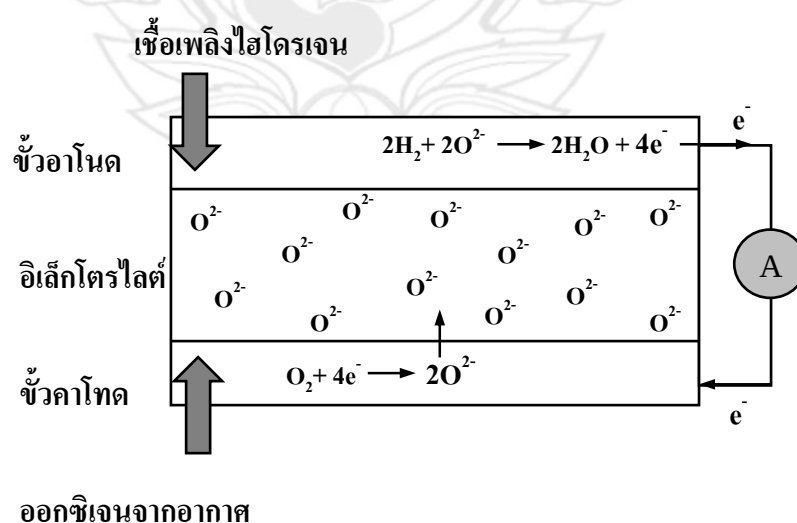
2.4.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งรูปแบบแผ่น (Planar Designs)

เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่แต่ละส่วนประกอบมีลักษณะเป็นแผ่นดังแสดงในรูปที่ 2.1 (ข) จากการขึ้นรูปด้วยวิธี Tape casting ซึ่งเป็นวิธีการขึ้นรูปเซรามิกแบบแผ่นที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย โดยโครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงจะเป็นตัวเซลล์เชื้อเพลิงเอง (Self supporting) ไม่ต้องใช้ตัวพองเหมือนรูปแบบท่อ แต่จะใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนาประมาณ 80-250 ไมโครเมตร เป็นโครงสร้างของเซลล์ และอิเล็กโทรดก็จะทำให้เป็นชั้นบางๆ โดยมีวัสดุเซรามิกหรือโลหะอัลลอยด์ที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง และมีช่องให้แก๊สผ่านเข้าไปได้เป็นแผ่นเชื่อมต่อระหว่างอิเล็กโทรดกับอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งแต่ละเซลล์จะเชื่อมต่อกันด้วยตัวประสานที่ทนต่อความร้อนสูง ข้อดีของเซลล์รูปแบบแผ่น คือ มีปริมาณความหนาแน่นของกระแสสูงกว่าแบบท่อ แต่ก็ยังมีปัญหาเรื่องการหาวัสดุที่จะนำมาใช้ปิดรอยต่อ (Seal) ระหว่างแต่ละเซลล์ซึ่งจะต้องสามารถทนอุณหภูมิสูงได้

2.5 หลักการทำงานและหลักการทางเทอร์โมไดนามิกส์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

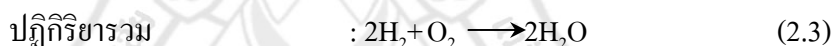
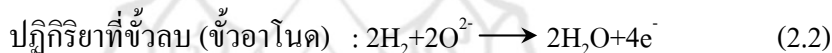
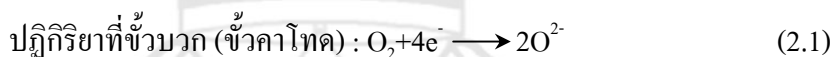
2.5.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง ที่อาศัยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน เพื่อก่อให้เกิดกระแสไฟฟ้าในรูปของกระแสไฟฟ้าในวงจร เป็นดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

จากภาพเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วประกบติดกับอิเล็กโทรไลต์ โดยแก๊สออกซิเจนจากอากาศจะถูกจ่ายเข้าเซลล์ทางด้านคาโทด จากนั้นแก๊สออกซิเจนจะแพร่เข้ามาตรงรอยต่อระหว่างขั้วคาโทดและอิเล็กโทรไลต์ บริเวณดังกล่าวแก๊สออกซิเจนจะถูกรีดิวซ์กลายเป็นออกซิเจนไอออนที่มีเลขออกซิเดชัน -2 ออกซิเจนไอออนจะแพร่ผ่านอิเล็กโทรไลต์เซรามิกไปยังด้านอโนด ซึ่งมีแก๊สไฮโดรเจนถูกจ่ายเข้ามาและแพร่จากผิวอโนดบริเวณที่สัมผัสกับช่องจ่ายแก๊สเข้าไปสู่บริเวณทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า บริเวณดังกล่าวแก๊สไฮโดรเจนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออน ให้ผลิตภัณฑ์เป็นไอน้ำและปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านแผ่นกั้นเซลล์หรือวงจรภายนอกไปยังขั้วคาโทด และเข้าทำปฏิกิริยารีดักชันกับแก๊สออกซิเจนเพื่อให้ออกซิเจนไอออนดังที่กล่าวมาแล้ว ซึ่งการไหลของอิเล็กตรอนครบวงจรเช่นนี้ จะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้า โดยสมการ (2.1-2.3) จะแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง (วัสดุสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบอิเล็กโทรไลต์เซรามิกทำงานที่อุณหภูมิสูง, 2548: ระบบออนไลน์)



2.5.2 หลักการทางเทอร์โมไดนามิกส์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงนั้น ขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเคมีระหว่างแก๊สเชื้อเพลิงหรือไฮโดรเจนและออกซิเจนจากอากาศ แรงดันไฟฟ้าที่ได้จากชุดเซลล์เชื้อเพลิงขึ้นอยู่กับจำนวนเซลล์ และกระแสไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวทั้งหมดของแต่ละเซลล์ ซึ่งโดยปกติเซลล์เดี่ยวแต่ละเซลล์จะให้แรงดันไฟฟ้าน้อยกว่า 1 โวลต์ ดังนั้นเพื่อให้ได้แรงดันไฟฟ้าและกระแสสูงเพียงพอต่อการใช้งาน จะต้องนำเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละเซลล์มาต่อกันแบบอนุกรมเป็นชุดเซลล์เชื้อเพลิง จากหลักการข้างต้นเทอร์โมไดนามิกส์หรืออุณหพลศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงจึงเป็นสิ่งสำคัญ เพราะเป็นหลักการพื้นฐานของการเปลี่ยนรูปพลังงานภายในเซลล์เชื้อเพลิงจนกระทั่งได้พลังงานไฟฟ้าที่เพียงพอต่อการนำไปใช้งาน โดยจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณขั้วคาโทด ออกซิเจนจากอากาศจะแตกตัวเป็นออกซิเจนไอออน (O^{2-}) เคลื่อนที่ผ่านเซรามิกอิเล็กโทรไลต์เข้าไปทำปฏิกิริยากับเชื้อเพลิงที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างขั้วอโนดกับอิเล็กโทรไลต์ (รูปที่ 2.2) ความต่างศักย์ผันกลับ (Reversible voltage, E_r) สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ (Badwal & Foger, 1996)

$$E_r = - \frac{\Delta G}{nF} \quad (2.4)$$

โดย	E_r	คือ	ความต่างศักย์ผันกลับ (Reversible voltage)
	ΔG	คือ	พลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปของเชื้อเพลิงที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Gibbs' free energy)
	n	คือ	จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน
	F	คือ	ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (Faraday's constant)

สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวเพียงเซลล์เดียว ความต่างศักย์ผันกลับ E_r ที่คำนวณได้จะมีค่าประมาณ 1.1-1.2 โวลต์ ในสถานะที่เซลล์ทำงานหนักความต่างศักย์ของเซลล์จะลดลงเป็น 0.6-0.9 โวลต์ มีความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 800 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร แต่ในทางปฏิบัติเซลล์เชื้อเพลิงจะมีการสูญเสียพลังงานซึ่งเกิดจากความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์ (R) และความต่างศักย์เกินตัว (Over voltage, η) ที่บริเวณผิวสัมผัสของขั้วอิเล็กโทรดกับอิเล็กโทรไลต์ส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง ดังนั้นความต่างศักย์ที่ได้ออกมาจากเซลล์เชื้อเพลิง (E) จึงมีค่าเป็นดังนี้ (Badwal & Foger, 1996)

$$E = E_r - R - \eta \quad (2.5)$$

ซึ่งสามารถนำไปหาประสิทธิภาพทางไฟฟ้าของเซลล์ (ϕ_E) ได้จากความสัมพันธ์

$$\phi_E = \frac{E}{E_r} \quad (2.6)$$

เมื่อ	E	คือ	ความต่างศักย์ที่ได้ออกมาจากเซลล์เชื้อเพลิง (Voltage)
	E_r	คือ	ความต่างศักย์ผันกลับ (Reversible voltage)
	R	คือ	ความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์
	η	คือ	ความต่างศักย์เกินตัว (Over voltage)
	ϕ_E	คือ	ประสิทธิภาพทางไฟฟ้า (Electrical efficiency)

ขณะที่ประสิทธิภาพของเชื้อเพลิง (ϕ_F) สามารถหาได้จากความสัมพันธ์

$$\phi_F = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.7)$$

โดย ϕ_F คือ ประสิทธิภาพของเชื้อเพลิง (Fuel efficiency)
 ΔH คือ เอนทาลปีที่เปลี่ยนไปของเชื้อเพลิงที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน
 (Enthalpy change)

ค่าของประสิทธิภาพของเชื้อเพลิง (ϕ_F) และประสิทธิภาพทางไฟฟ้า (ϕ_E) ข้างต้นสามารถนำไปหาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงได้จากผลคูณระหว่าง ϕ_E และ ϕ_F ส่วนพลังงานเคมีที่เหลือจะอยู่ในรูปของความร้อน ซึ่งมีปริมาณสูงมากและสามารถนำไปใช้ประโยชน์เพื่อเพิ่มกำลังผลิตไฟฟ้าได้อีก

จากที่ได้กล่าวในหัวข้อ 2.2 และ 2.3 ว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง แต่เดิมใช้สารเซอร์โคเนียที่เจือด้วยอิตเทรีย (YSZ) เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ และเคลือบด้วยวัสดุพอร์ซเลนพิเศษทั้งสองข้างทำเป็นขั้วไฟฟ้า มีอุณหภูมิในการทำงานสูงประมาณ 1000 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าประมาณ 60-85 เปอร์เซ็นต์ ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และการปรับปรุงเชื้อเพลิง (Reforming) สามารถเกิดขึ้นภายในเซลล์ทำให้สามารถเลือกใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลายชนิด แต่เซลล์ชนิดนี้มีข้อจำกัดจากสภาวะการทำงานที่อุณหภูมิสูง ทำให้เริ่มต้นจ่ายพลังงานได้ช้า ต้องมีฉนวนป้องกันการสูญเสียความร้อนและป้องกันอันตรายผู้ใช้งาน นอกจากนี้ยังทำให้วัสดุประกอบอื่นๆที่ใช้สร้างเซลล์เชื้อเพลิงมีอายุการใช้งานสั้นลง (สมนึก บุญพาไสว, 2548: ระบบออนไลน์)

ปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่มได้พยายามค้นคว้าและพัฒนา ให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง สามารถทำงานได้ที่ประมาณ 600-800 องศาเซลเซียส โดยการเปลี่ยนวัสดุที่ใช้ทำอิเล็กโทรไลต์จากสารเซอร์โคเนียที่เจือด้วยอิตเทรีย และจากการทบทวนเอกสารพบว่า นักวิจัยหลายกลุ่มให้ความสนใจศึกษาสารประกอบซีเรียที่เจือด้วยออกไซด์ของธาตุหายาก เช่น ซามาเรียม (Sm) แกโดลิเนียม (Gd) และ อิตเทรียม (Y) เป็นต้น

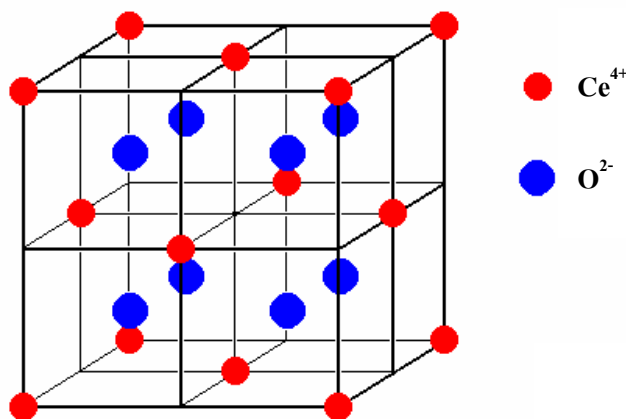
2.6 สารซีเรียมออกไซด์ (CeO_2)

ซีเรียม (Ce) เป็นธาตุหายาก จากการวิเคราะห์ทางเคมีพบว่า ซีเรียมมีอยู่ 2 รูป คือ Ce^{4+} เรียกว่าไอออนซีริก (Ceric) และ Ce^{3+} เรียกว่า ไอออนซีรัส (Cerous) โดย Ce^{4+} เป็นรูปที่มีความเสถียรในบรรยากาศปกติและมีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ (รับ e^-) เมื่อรวมกับออกซิเจนจะเกิดเป็นสารซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) หรือซีเรีย ซึ่งเป็นสารประกอบรูปหนึ่งของซีเรียม ที่มีความเสถียรที่สุดและนำมาใช้งานอย่างกว้างขวาง

ซีเรียมีโครงสร้างแบบคิวบิกฟลูออไรต์ (CaF_2) (รูปที่ 2.3) ซีริกไอออนมีรัศมีประมาณ 97 พิโกเมตร เลขออกซิเดชันเป็น +4 (Inaba, et al., 1999) ซีเรียมีจุดหลอมเหลวประมาณ 2750 องศาเซลเซียส ความหนาแน่น 7.22 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal Expansion Coefficient) 11×10^{-6} ต่อเคลวิน (Mogensen, Sammes & Tompsett, 2000) ในโครงสร้างดังกล่าวประกอบด้วยไอออนบวก 8 ไอออน และไอออนลบ 4 ไอออน โดยซีริกไอออน (Ce^{4+}) จำนวน 8 ไอออนจะจัดเรียงในตำแหน่งของโครงสร้างคิวบิก (Cubic-close packed) ซึ่งจะทำให้เกิดช่องว่างภายในโครงสร้างที่เรียกว่า Tetrahedral hole และออกซิเจนไอออน (O^{2-}) จำนวน 4 ไอออนจะเข้าไปอยู่ในช่องว่างดังกล่าว สารซีเรียที่บริสุทธิ์จะมีสีเหลืองอ่อน และอาจมีการเปลี่ยนแปลงของสีเมื่อมีธาตุอื่นเจือปน ซีเรียสามารถเขียนได้หลายรูปแบบขึ้นอยู่กับปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry) ในโครงสร้าง ที่แสดงด้วยสูตรทางเคมี CeO_{2-x} ซึ่ง x สามารถมีค่าได้ถึง 0.3 ในสภาวะที่มีความดันแก๊สออกซิเจน $\text{P}(\text{O}_2)$ ต่ำ ในบรรยากาศปกติซีเรียจึงมีโครงสร้างที่ค่อนข้างตรงกับปริมาณสารสัมพันธ์ (CeO_2) ดังนั้นความบกพร่องในโครงสร้างผลึกของซีเรียจึงเกิดจากการเจือออกไซด์ของสารอื่น ที่มีเลขออกซิเดชันต่ำกว่าลงในโครงสร้างของซีเรีย สารออกไซด์ดังกล่าวจะต้องมีโครงสร้างผลึกและรัศมีไอออนใกล้เคียงกับซีเรีย โดยเมื่อเจือสารออกไซด์ที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +2 (RO) หรือ +3 (R_2O_3) ลงในโครงสร้างของซีเรีย จะทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนเพื่อสมดุลประจุที่ขาดไป โดยหากมีไอออนที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 จำนวน 2 ไอออนหรือไอออนที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +2 จำนวน 1 ไอออน แทนที่ (Solid solution) ในโครงสร้างของซีเรีย จากเดิมซีเรียซึ่งมีเลขออกซิเดชันเป็น +4 เมื่อถูกแทนที่ด้วยไอออนดังกล่าว จะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ออกไปของออกซิเจนไอออนเกิดเป็นช่องว่างเพื่อทำให้ประจุโดยรวมเท่าเดิม และตำแหน่งดังกล่าวจะถูกเรียกว่า “ช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancy)”

การแทนที่ในโครงสร้างของซีเรียด้วยไอออนที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 เช่น ซามาเรีย (Sm) แกโดลิเนียม (Gd) และ อิทเทรียม (Y) หรือแลนทานัม (La) จะเกิดขึ้นได้ง่าย โดยทุกๆสองไอออนของออกไซด์ที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 ที่เจือลงในโครงสร้างของซีเรียจะทำให้เกิดช่องว่าง

ออกซิเจนจำนวนหนึ่งช่อง ดังนั้นการแทนที่ของไอออนอื่นๆในโครงสร้างของซีเรียจะทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนจำนวนมาก และยังมีผลต่อการเคลื่อนย้ายตำแหน่งของไอออนอื่นๆในโครงสร้าง โดยออกซิเจนไอออนจะเคลื่อนที่ได้เร็วขณะที่ไอออนบวกจะเคลื่อนที่ได้ช้า ด้วยเหตุนี้จึงทำให้บริเวณดังกล่าวเกิดการแพร่ผ่านได้อย่างรวดเร็วของออกซิเจนไอออน ลักษณะเช่นนี้ทำให้สารประกอบซีเรียมีความสามารถในการนำไอออนที่ดีที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส และถูกนำมาเป็นวัสดุที่ใช้ทำอิเล็กโทรไลต์ (Solid electrolyte) ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (CERIUM OXIDE, 2005: Online)



รูปที่ 2.3 โครงสร้างฟลูออไรต์ของซีเรียออกไซด์ (CeO_2)

(Promorphology of Crystals, 2007: Online)

2.7 สารประกอบออกไซด์ในระบบของซีเรียที่มีคุณสมบัติในการนำไอออน (Ceria-based oxide ion conductors)

สารประกอบออกไซด์ในระบบของซีเรีย เป็นทางเลือกหนึ่งที่มีความสนใจในการนำมาใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง เพื่อให้สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำลงเหลือเพียง 600-800 องศาเซลเซียส แต่ยังคงมีคุณสมบัติในการนำไอออนที่ดีเช่นเดิม ตัวอย่างของสารประกอบออกไซด์ในระบบของซีเรียที่ได้รับความสนใจในการศึกษาวิจัย เพื่อนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง เช่น สารประกอบซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียมออกไซด์ (SDC) สารประกอบซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียมออกไซด์ (GDC) และสารประกอบซีเรียที่เจือด้วยอิทเทรียมออกไซด์ (YDC) เป็นต้น

2.7.1 สารประกอบซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียมออกไซด์ (Sm_2O_3 -doped CeO_2 ; SDC)

ซามาเรียหรือซามาเรียมออกไซด์ (Sm_2O_3) มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก และมีรัศมีไอออนประมาณ 109 พิกโตเมตร (Samarium, 2005: Online) เนื่องจากไอออนของซามาเรียมีประจุเป็น +3 เมื่อเจือลงในซีเรียจะทำให้ความสามารถในการนำไอออนของสารประกอบซีเรียเพิ่มขึ้น สารซีเรียที่เจือด้วยซามาเรีย (SDC) จึงมีการศึกษาเพื่อนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งกันอย่างกว้างขวาง จากการค้นคว้าวิจัยของ Eguchi (Eguchi, 1997) พบว่าความสามารถในการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมจากสารซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียมีค่าสูงสุด เมื่อเทียบกับอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมจากสารซีเรียที่เจือด้วยออกไซด์ของธาตุอื่นๆ และสูงกว่า YSZ อิเล็กโทรไลต์ ตารางที่ 2.1 จะแสดงการเปรียบเทียบความสามารถในการนำไอออนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ของอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมจากสารซีเรียที่เจือด้วยออกไซด์ของธาตุต่างๆ ในปริมาณ 20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล กับซีเรียที่ไม่มีการเติมสารเจือและ YSZ อิเล็กโทรไลต์

ตารางที่ 2.1 ค่าการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์แบบต่างๆ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (Eguchi, 1997)

อิเล็กโทรไลต์	ค่าการนำไอออน($\times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$)
Sm_2O_3 -doped CeO_2	9.45
Dy_2O_3 -doped CeO_2	7.74
Ho_2O_3 -doped CeO_2	6.39
Nd_2O_3 -doped CeO_2	5.93
Er_2O_3 -doped CeO_2	5.74
Yb_2O_3 -doped CeO_2	5.59
Tm_2O_3 -doped CeO_2	5.59
Gd_2O_3 -doped CeO_2	5.53
La_2O_3 -doped CeO_2	4.16
CaO -doped CeO_2	4.28
CeO_2	0.03
YSZ	3.01

เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Balazs และ Glass (Balazs & Glass, 1995) ซึ่งพบว่าความสามารถในการนำไอออนของสารซีเรียเพิ่มขึ้นหลังจากที่มีการเจือด้วยออกไซด์ของธาตุหายาก และพบว่าสารซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม ซามาเรีย และอิทเทรียม มีค่าการนำไอออนสูงกว่าธาตุอื่นๆ โดยค่าการนำไอออนสูงสุดพบใน SDC อิเล็กโตรไลต์ที่มีซามาเรีย 20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่า $1.2 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ หลังจากทำการศึกษาคุณสมบัติในการนำไอออนของสารซีเรียที่เจือด้วยออกไซด์ของธาตุหายาก (ยกเว้น Pm) ด้วยเทคนิค Impedance spectroscopy ที่อุณหภูมิระหว่าง 400-900 องศาเซลเซียส แต่จากการศึกษาสมบัติในการนำไอออนของ SDC อิเล็กโตรไลต์ที่เจือด้วยซามาเรียตั้งแต่ 0-25 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ซึ่งเตรียมโดยกระบวนการตกตะกอนร่วมของ Zha และคณะ (Zha, Xia & Meng, 2003) พบว่า SDC อิเล็กโตรไลต์ที่มีซามาเรีย 15 เปอร์เซ็นต์โดยโมล มีค่าการนำไอออนสูงสุด และพบว่าความสามารถในการนำไอออนที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ของ SDC อิเล็กโตรไลต์ที่เจือซามาเรียในช่วงปริมาณดังกล่าว มีค่าเท่ากับค่าการนำไอออนของอิเล็กโตรไลต์ที่เตรียมจาก YSZ ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

นอกจากข้อมูลการค้นคว้าวิจัยข้างต้น การทบทวนเอกสารเพิ่มเติมเพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการนำไอออนของวัสดุอิเล็กโตรไลต์ ที่เตรียมจากสารต่างชนิดแสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ค่าการนำไอออนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ของวัสดุอิเล็กโตรไลต์ที่เตรียมจากสารต่างชนิด

อิเล็กโตรไลต์	ค่าการนำไอออน (S.cm^{-1})
$(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (Eguchi, 1997)	0.030
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (Literature Review, 2005: Online)	0.060
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (Literature Review, 2005: Online)	0.089
$\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (Peng, et al., 2004)	0.080
$\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ (Ceria-based electrolyte, 2005: Online)	0.10
$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (Literature Review, 2005: Online)	0.094

จากการทบทวนเอกสารดังกล่าว จะเห็นได้ว่าวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมจากสาร SDC มีความสามารถในการนำไอออนสูงที่อุณหภูมิประมาณ 700-800 องศาเซลเซียส และเหมาะสมที่จะนำมาพัฒนาเป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงของแข็ง แต่เนื่องจากซามาเรียมีราคาค่อนข้างสูง ประกอบกับข้อมูลการค้นคว้าวิจัยของ Perez และคณะ (Pérez, et al., 2003) ซึ่งได้ศึกษาเปรียบเทียบค่าการนำไอออนของซีเรียอิเล็กโทรไลต์ที่เจือด้วยซามาเรียและแกโดลิเนียม ในปริมาณ 20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แล้วทำการวัดค่าการนำไอออนในช่วงอุณหภูมิ 200-700 องศาเซลเซียส พบว่า SDC อิเล็กโทรไลต์มีค่าการนำไอออนภายในเกรนสูงกว่า GDC อิเล็กโทรไลต์ แต่ที่ขอบเกรนของ SDC ยังคงมีค่าการนำไอออนที่ต่ำกว่า GDC

นอกจากนี้ผลการทดลองของ Li และคณะ (Li, Ikegami & Mori, 2004) ซึ่งศึกษาพฤติกรรมการอบผนึก และการโตของเกรน (Grain growth) ของ SDC อิเล็กโทรไลต์ โดยใช้ซามาเรียในปริมาณ 0-20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400-1600 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณของซามาเรียที่มากขึ้นจะขัดขวางการทำให้เกิดการอบผนึก (Densification) และการโตของเกรน โดยที่เมื่อเติมซามาเรียมากขึ้นคือ 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ขนาดของเกรนจะลดลง แต่หลังจากนี้ถึงแม้จะมีการเพิ่มปริมาณซามาเรียมากขึ้นขนาดของเกรนจะคงที่

จากการทบทวนเอกสารจะเห็นว่า ถึงแม้ SDC จะมีความสามารถในการนำไอออนที่ดี แต่การนำ SDC มาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ ยังคงมีปัญหาอยู่ ซึ่งพอสรุปได้ดังนี้

1. ค่าการนำไอออนที่ขอบเกรนต่ำ
2. ต้องใช้อุณหภูมิสูงในการเผาและการทำให้เกิดการอบผนึก
3. ซามาเรียมีราคาสูง

ดังนั้นก่อนการนำ SDC มาใช้งานอย่างจริงจัง ควรจะมีการศึกษาวิจัยเพื่อขจัดปัญหาดังกล่าวก่อน ซึ่งแนวทางหนึ่งที่น่าสนใจคือ การแทนที่ซามาเรียบางส่วนด้วยออกไซด์ตัวอื่นที่มีการนำไอออนที่ดีแต่มีราคาถูกกว่า และจากการทบทวนเอกสารพบว่าสารออกไซด์ที่น่าสนใจนำมาศึกษา คือ อิทเทรียหรืออิตเทรียมออกไซด์

2.7.2 สารประกอบซีเรียที่เจือด้วยอิตเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3 -doped CeO_2 ; YDC)

ความน่าสนใจของอิตเทรียหรืออิตเทรียมออกไซด์ ในการนำมาศึกษาวิจัยและใช้แทนสารซามาเรียบางส่วนเพื่อขจัดปัญหาดังต้น เนื่องจากอิตเทรียเป็นสารออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิกคล้ายกับซีเรีย มีรัศมีไอออนประมาณ 102 พิกโตเมตร (Inaba, et al., 1999) และสามารถละลายได้มากในโครงสร้างของซีเรียแม้ว่าค่าการนำไอออนโดยรวมของ อิเล็กโทรไลต์ซีเรียที่เจือด้วยอิตเทรีย จะยังด้อยกว่าอิเล็กโทรไลต์ซีเรียที่เจือด้วยซามาเรีย แต่การที่มีปริมาณมากและ

ในทางการค้าอิทธิพล มีราคาต่ำกว่าซามาเรีย (ข้อมูลจากผู้ผลิต Inframat advanced materials, USA) ทำให้อิทธิพลได้รับความสนใจในการนำมาเจือลงในสารซีเรียเพื่อใช้เป็นอิเล็กโตรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

งานวิจัยจำนวนมากที่ทำการศึกษา YDC อิเล็กโตรไลต์ โดยการเจืออิทธิพลในปริมาณต่างๆ ตั้งแต่ 0.05-40 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ลงในซีเรียอิเล็กโตรไลต์และศึกษาความสามารถในการนำไอออน รวมทั้งค่าพลังงานกระตุ้นในการเคลื่อนที่ของออกซิเจนไอออนในอิเล็กโตรไลต์ (Tian & Chan, 2000) และพบว่า YDC อิเล็กโตรไลต์มีค่าการนำไอออนหลากหลายค่า ขึ้นอยู่กับปริมาณอิทธิพลที่เจือลงไปโครงสร้างของซีเรีย เช่น จากงานวิจัยของ Wang และคณะ (Wang, et al., 1981) พบว่า YDC อิเล็กโตรไลต์ที่เจืออิทธิพลในปริมาณ 4 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ให้ค่าการนำไอออนภายในเกรนมากที่สุด และทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นในการเคลื่อนที่ของออกซิเจนไอออนมีค่าน้อยที่สุด การศึกษาต่อมาของ Sarkar และ Nicholson (Sarkar & Nicholson, 1986) ก็ให้ผลที่ใกล้เคียงกันคือ การเจืออิทธิพลปริมาณ 3 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ลงในซีเรียทำให้ YDC อิเล็กโตรไลต์มีค่าการนำไอออนภายในเกรนมากที่สุด เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Balazs และ Glass (Balazs & Glass, 1995) ซึ่งพบว่า YDC อิเล็กโตรไลต์ที่เจืออิทธิพลในปริมาณ 8 เปอร์เซ็นต์โดยโมล มีค่าการนำไอออนภายในเกรนสูงสุด นอกจากงานวิจัยข้างต้น ยังมีอีกหลายงานวิจัยที่ทำการศึกษสมบัติต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติการนำไฟฟ้ารวมไปถึงพฤติกรรมการอบผนึกของ YDC อิเล็กโตรไลต์

โดยงานวิจัยของ Zhang และคณะ (Zhang, et al., 2003) พบว่าความสามารถในการนำไอออนภายในเกรนและที่ขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 300-500 องศาเซลเซียส ของ YDC อิเล็กโตรไลต์ที่ผ่านการอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อปริมาณของอิทธิพลเพิ่มขึ้นจาก 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล เป็น 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมล เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Dudek และ Molenda (Dudek & Molenda, 2006) ซึ่งศึกษาผลของปริมาณของอิทธิพลใน YDC อิเล็กโตรไลต์ต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้า โดยให้อิทธิพลมีปริมาณตั้งแต่ 0-30 เปอร์เซ็นต์โดยโมล จากนั้นทำการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1250-1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และพบว่าความสามารถในการนำไอออนภายในเกรนและที่ขอบเกรนของ YDC จะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มปริมาณของอิทธิพล โดยมีค่าการนำไอออนสูงสุดที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เมื่อมีปริมาณของอิทธิพล 15 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

ด้านงานวิจัยของ Sha และคณะ (Sha, et al., 2006) ซึ่งศึกษาผลการเจืออิทธิพลลงใน SDC อิเล็กโตรไลต์ต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้า โดยเจืออิทธิพลในปริมาณตั้งแต่ 0-20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ลงใน SDC อิเล็กโตรไลต์ที่มีซามาเรีย 20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล จากนั้นทำการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส ผลการทดลองพบว่าความสามารถในการนำไอออนที่อุณหภูมิ

550-700 องศาเซลเซียส ของ SDC อิเล็กโตรไลต์ที่มีการเจืออิตเทรียลงไป 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมล มีค่าสูงกว่าความสามารถในการนำไอออนของ SDC อิเล็กโตรไลต์ที่ไม่ได้เจือด้วยอิตเทรีย นอกจากนี้ Rey และ Muccillo (Rey & Muccillo, 2004) ซึ่งได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงขนาดของโครงสร้างผลึกโดยติดตามการเปลี่ยนแปลงแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameter) ของ YDC อิเล็กโตรไลต์ โดยให้อิตเทรียมีปริมาณ 0-12 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ทำการอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นจึงหาความหนาแน่นด้วยวิธีการชั่งน้ำหนักในน้ำ (Immersion technique) และหาแลตทิซพารามิเตอร์ของชิ้นงานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction technique) ผลการทดลองพบว่าการเจืออิตเทรียลงในซีเรีย ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กโตรไลต์เพิ่มขึ้นจาก 80 เปอร์เซ็นต์ เป็น 93 เปอร์เซ็นต์ และแลตทิซพารามิเตอร์ของผลึกจะลดลงเมื่อปริมาณอิตเทรียเพิ่มขึ้น

จากผลการวิจัยข้างต้นจะเห็นว่ามีความเป็นไปได้ที่การนำอิตเทรียมาใช้ร่วมกับซามาเรีย เพื่อเจือลงในโครงสร้างของซีเรียในการทำเป็นวัสดุอิเล็กโตรไลต์ ซึ่งจะช่วยพัฒนาความสามารถในการนำไอออนที่ขอบเกรนของ SDC อิเล็กโตรไลต์ และช่วยให้ความหนาแน่นของอิเล็กโตรไลต์สูงขึ้น อีกทั้งยังอาจเป็นการลดค่าใช้จ่ายด้านวัตถุดิบอีกทางหนึ่ง

2.8 การเติมสารช่วยอบผนึกโคบอลต์ออกไซด์ (CoO)

จากการทบทวนเอกสารข้างต้น แม้ว่าจะมีความเป็นไปได้ที่การใช้อิตเทรียร่วมกับซามาเรีย เพื่อเจือลงในซีเรียอิเล็กโตรไลต์ สามารถช่วยเพิ่มความหนาแน่นของอิเล็กโตรไลต์ แต่อย่างไรก็ตามการอบผนึกเพื่อทำให้เกิดความหนาแน่นของอิเล็กโตรไลต์ YDC และ SDC ก็ยังคงต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 1500 องศาเซลเซียส นั้นหมายถึงการผลิตอิเล็กโตรไลต์จากสารซีเรียเจือด้วยซามาเรียและอิตเทรีย (Y-SDC) จะต้องใช้อุณหภูมิในการอบผนึกสูงกว่า 1500 องศาเซลเซียส เช่นกัน ดังนั้นเพื่อให้อิเล็กโตรไลต์ SDC และ Y-SDC เกิดการอบผนึกและมีความหนาแน่นสูงที่อุณหภูมิต่ำลง สารออกไซด์ของโลหะทรานซิชันจึงถูกนำมาใช้เป็นสารช่วยอบผนึกในงานวิจัยนี้ ซึ่งโดยทั่วไปออกไซด์ที่นิยมนำมาใช้เพื่อช่วยลดอุณหภูมิในการอบผนึกมีหลายชนิด เช่น แมงกานีส (IV)ออกไซด์ (MnO_2) เฟอริก(III)ออกไซด์ (Fe_2O_3) และโคบอลต์(II)ออกไซด์ (CoO) เป็นต้น ออกไซด์ของโลหะเหล่านี้จะมีจุดหลอมเหลวต่ำ เมื่อเติมลงในระบบเพียงเล็กน้อยจะทำให้เกิดของเหลวจากการหลอมตัวเมื่อได้รับความร้อน ของเหลวดังกล่าวจะแพร่ไปยังพื้นผิวของอนุภาคได้ง่ายและจะไปเคลือบเป็นชั้นบางๆรอบอนุภาค ซึ่งจะไปช่วยลดแรงเสียดทานระหว่างอนุภาคและทำให้เกิดการไหลของพื้นผิวอนุภาค นำไปสู่อัตราการเกิดการอบผนึกอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิต่ำ

เนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างอนุภาค อัตราเร็วในการแพร่ของของเหลวเข้าสู่พื้นผิวของอนุภาค จะขึ้นกับความสามารถในการแพร่ของออกไซด์ของโลหะที่ใช้เป็นสารช่วยอบผนึก โดยที่โคบอลต์ออกไซด์เป็นสารที่มีความสามารถในการระเหยสูง จึงมีความสามารถในการแพร่ที่ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่าแมงกานีสออกไซด์และเฟอร์ริกออกไซด์ ทำให้โคบอลต์ออกไซด์สามารถลดอุณหภูมิในการอบผนึกได้มากกว่าสารออกไซด์ทั้งสองชนิด และยังทำให้อิเล็กโตรไลต์มีความหนาแน่นสูงและเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น (Zhang, et al., 2002) ดังนั้นการเติมโคบอลต์ออกไซด์ลงในสารประกอบ SDC และ Y-SDC จึงเป็นแนวทางหนึ่งที่จะช่วยในการอบผนึกสารประกอบ SDC และ Y-SDC ที่ใช้ในการผลิตอิเล็กโตรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง ให้มีความหนาแน่นสูงที่อุณหภูมิต่ำลงและยังคงประสิทธิภาพที่ดีในการนำไอออน

จากการค้นคว้าวิจัยของ Yoshida และ Inagaki (Yoshida & Inagaki, 2006) ได้ทำการศึกษาการเติมโคบอลต์(IV)ออกไซด์ (Co_3O_4) ในปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ลงใน SDC อิเล็กโตรไลต์ (CSCo) และอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400-1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที - 24 ชั่วโมง พบว่าการเติมโคบอลต์(IV)ออกไซด์ 1 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น และค่าการนำไอออนของ SDC อิเล็กโตรไลต์ที่เติมโคบอลต์(IV)ออกไซด์และอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส มีค่ามากกว่า SDC อิเล็กโตรไลต์ที่อบผนึกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกับ Lewis และคณะ (Lewis, et al., 2002) ซึ่งพบว่าการเติมโคบอลต์ในเตรท ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) ลงใน $\text{Ce}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ในปริมาณ 2 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ทำให้ค่าการนำไอออนภายในเกรนและค่าการนำไอออนโดยรวมของ GDC ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส มีค่าสูงขึ้นกว่าการนำไอออนของ GDC ที่ไม่มีการเติมโคบอลต์ในเตรทซึ่งวัดที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

นอกจากนี้งานวิจัยของ Pérez และคณะ (Pérez, et al., 2003) พบว่าการเติมโคบอลต์ในเตรทปริมาณ 2-3 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ลงใน GDC อิเล็กโตรไลต์สามารถทำให้อุณหภูมิในการเผาอบผนึกลดลงจาก 1400 เป็น 1000 องศาเซลเซียส โดย GDC ที่ได้ยังมีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกัน คือ ประมาณ 93-94 เปอร์เซ็นต์ เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Kleinlogel และ Zhang ซึ่งได้ทำการศึกษาพฤติกรรมการอบผนึกของ GDC โดย Kleinlogel และ Gauckler (Kleinlogel & Gauckler, 1999) พบว่าการเติมโคบอลต์(IV)ออกไซด์ ในปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ทำให้ความหนาแน่นชิ้นงานเพิ่มขึ้นถึง 98 เปอร์เซ็นต์ หลังจากเผาอบผนึกที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และการเติมโคบอลต์(IV)ออกไซด์ลงไป 1 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ทำให้ความหนาแน่นชิ้นงานเพิ่มขึ้นถึง 99 เปอร์เซ็นต์ หลังจากเผาอบผนึกที่อุณหภูมิเพียง 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในขณะที่ GDC ที่ไม่ได้เติมโคบอลต์(IV)ออกไซด์ มีความหนาแน่นต่ำกว่า 92 เปอร์เซ็นต์ หลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ Zhang พร้อมคณะ (Zhang, et al.,

2002) พบว่าการเติมโคบอลต์(II)ออกไซด์ 0.25 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ลงในสารซีเรียทำให้ความหนาแน่นของชิ้นงานเพิ่มขึ้นถึง 99 เปอร์เซ็นต์ หลังจากอบผนึกที่อุณหภูมิเพียง 1300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อเทียบกับสารซีเรีย บริสุทธิ์ซึ่งมีความหนาแน่นเพียง 96 เปอร์เซ็นต์ หลังจากอบผนึกที่อุณหภูมิ 1525 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2.9 การนำไอออน (Ionic conduction)

2.9.1 การนำไอออน (Ionic conduction)

สิ่งที่จำเป็นอย่างยิ่งสำหรับการนำไอออน คือ การเคลื่อนย้ายของไอออนหนึ่งตัวหรือมากกว่าผ่าน โครงสร้างของวัสดุ ซึ่งถ้ามองผลึกในอุดมคติไอออนทั้งหมดที่เป็นส่วนประกอบจะมีการจัดเรียงตัวกันในระยะที่สม่ำเสมอ และมักจะเรียงซ้อนกันด้วยรูปแบบที่ชิดกันมากที่สุด (Close-packed) ดังนั้นจึงมีพื้นที่เพียงเล็กน้อยสำหรับการเคลื่อนที่ผ่านของไอออน และพื้นที่ที่มีอยู่ก็เพียงพอแค่สำหรับการสั่นของไอออนในการเข้าสู่สมดุล ณ ตำแหน่งที่ตัวมันอยู่เท่านั้น แต่อย่างไรก็ตามที่สภาวะใดๆที่ไม่ใช่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ ผลึกจะมีความบกพร่องในโครงสร้างเสมอ เช่น ความไม่เป็นระเบียบของไอออน เนื่องจากความหลากหลายในการจัดเรียงตำแหน่งของไอออน ทั้งในวัสดุต่างชนิดกัน หรือแม้แต่วัสดุชนิดเดียวกันแต่อยู่ในสภาวะอุณหภูมิและความดันที่ต่างกัน ระดับของความไม่เป็นระเบียบก็จะแตกต่างกันออกไป ที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ พลังงานอิสระจะถูกควบคุมด้วยพลังงานศักย์ ดังนั้นที่อุณหภูมิดังกล่าวการจัดเรียงตัวของไอออนในโครงสร้างผลึกอุดมคติ จะทำให้พลังงานศักย์รวมของระบบมีค่าต่ำที่สุด และเมื่ออุณหภูมิของระบบสูงขึ้น เอนโทรปีหรือความไม่เป็นระเบียบของระบบจะมีผลอย่างเด่นชัดต่อพลังงานอิสระ ดังนั้นจุดเริ่มต้นของความบกพร่องในโครงสร้างผลึก จึงเกิดขึ้นจากการที่ระบบพยายามจะทำให้พลังงานอิสระมีค่าน้อยที่สุดขณะที่มีการเพิ่มขึ้นของเอนโทรปี (Kumar & Yashonath, 2006: Online)

ความบกพร่องในโครงสร้างผลึกที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของไอออน มีอยู่ 2 ประเภท คือ ความบกพร่องแบบชอตต์กี (Schottky defect) และความบกพร่องแบบแฟรงค์เกิล (Frenkel defect) ซึ่งทั้ง 2 ประเภทจัดเป็นความบกพร่องแบบจุดในโครงสร้างผลึก (Point defect) ความบกพร่องแบบชอตต์กี เป็นความบกพร่องที่เกิดจากไอออนบวก (Cation) และไอออนลบ (Anion) หายไป ทิ้งให้ตำแหน่งเดิมนั้นกลายเป็นช่องว่าง ขณะที่การที่อะตอมหรือไอออนเดี่ยวไม่อยู่ที่ตำแหน่งในโครงผลึกแต่ไปแทรกอยู่ในช่องว่างของโครงสร้างผลึก คือ ความบกพร่องแบบแฟรงค์เกิล ตำแหน่งที่อะตอมหรือไอออนไปแทรกตัวอยู่นี้ (Interstitial site) จะมีสิ่งแวดล้อมซึ่งหมายถึงจำนวนหรือชนิดของอะตอมข้างเคียง ที่แตกต่างจากตำแหน่งเดิมที่อะตอมหรือไอออน

นั้นๆ เคยอยู่ และเป็นตำแหน่งที่มีค่าพลังงานที่ไม่เหมาะสมสำหรับการอยู่ของไอออน การอยู่ในตำแหน่งภายในโครงสร้างผลึกของไอออน แม้ว่าจะมีผลมาจากการเพิ่มขึ้นของเอนโทรปีดังที่กล่าวข้างต้น แต่ความบกพร่องทั้ง 2 แบบ ต่างส่งผลให้เกิดช่องว่างในโครงสร้างผลึกและทำให้ไอออนบริเวณใกล้เคียงสามารถกระโดดจากตำแหน่งอื่นๆ ยังช่องว่างนี้ได้อย่างทันทีทันใด และทิ้งให้ตำแหน่งเดิมที่เคยอยู่กลายเป็นช่องว่าง ซึ่งก็จะสามารถเป็นที่อยู่ใหม่ของไอออนตัวอื่นๆ ต่อไป สิ่งที่เกิดขึ้นนี้ส่งผลให้มีการเคลื่อนย้ายของไอออนข้ามผ่านวัสดุและทำให้มีความสามารถในการนำไอออนสูงขึ้น ซึ่งกลไกดังกล่าวเรียกว่า “การเคลื่อนย้ายของช่องว่าง (Vacancy migration)” (Kumar & Yashonath, 2006: Online)

2.9.2 ตัวนำไอออน (Ionic conductor)

จากที่กล่าวข้างต้นว่าความบกพร่องแบบจุดในโครงสร้างผลึก จะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของไอออนภายในวัสดุ โดยปริมาณของความบกพร่องต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรของผลึก จะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น โครงสร้าง อณูหภูมิ ไอออนแปลกปลอม และชนิดของพันธะเคมีของไอออนที่เป็นส่วนประกอบ เป็นต้น ดังนั้นการแบ่งประเภทของผลึกที่มีความสามารถในการนำไอออน จึงใช้ปริมาณของความบกพร่องที่มีผลต่อการนำไอออนมาเป็นตัวแบ่ง และที่นำมาใช้โดยส่วนใหญ่สามารถแบ่งได้ 3 ชนิดดังต่อไปนี้

1. ผลึกที่มีปริมาณความบกพร่องในโครงสร้างต่ำประมาณ 10^{18} ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง ผลึกกลุ่มนี้จะมีความสามารถในการนำไอออนต่ำ ตัวอย่างเช่น โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) และ โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) เป็นต้น

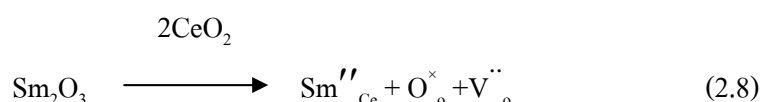
2. ผลึกที่มีปริมาณความบกพร่องในโครงสร้างสูงประมาณ 10^{20} ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งผลึกในกลุ่มนี้จัดว่ามีความสามารถในการนำไอออนสูง ณ อุณหภูมิห้อง และจะยังมีความสามารถในการนำไอออนสูงขึ้นเมื่อมีอุณหภูมิสูงขึ้น ตัวอย่างผลึกในกลุ่มนี้ คือ สารประกอบเซอร์โคเนียที่ถูกรีดิวซ์โครงสร้าง (Stabilized zirconia) และ แคลเซียมฟลูออไรด์ (CaF_2) โดยทั้งผลึกชนิดที่ 1 และ 2 ต่างใช้กลไกการนำไอออนแบบเดียวกัน นั่นคืออาศัยการย้ายตำแหน่งของช่องว่างออกซิเจนจากการเคลื่อนที่ของไอออน

3. ผลึกที่มีความสามารถในการนำไอออนสูงสุด เช่น Na- β -alumina และ RuAg_4I_5 เป็นต้น ผลึกของสารประกอบกลุ่มนี้จะสามารถละลายจนกระทั่งมีสภาพเป็นของเหลว ทำให้มีไอออนที่สามารถเคลื่อนที่ได้ในโครงสร้างประมาณ 10^{22} ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยมีไอออนอย่างน้อยหนึ่งชนิดที่เป็นองค์ประกอบในโครงสร้างดังกล่าว ซึ่งมีความสามารถสูงในการเคลื่อนที่ไปยังบริเวณอื่นๆ ทำให้พลังงานอิสระของไอออน ที่เกี่ยวข้องกับการอยู่ในตำแหน่งในโครงสร้างผลึกและตำแหน่งช่องว่างระหว่างโครงสร้างผลึก (Interstitial site) ของสารประกอบกลุ่มนี้ใกล้เคียง

กันมาก ไอออนแทบทั้งหมดของสารประกอบกลุ่มนี้จึงชอบที่จะอยู่ในตำแหน่งมากกว่าที่จะเคลื่อนที่เหมือนไอออนในผลึกชนิดที่ 1 และ 2 ดังนั้นกลไกการนำไอออนของสารประกอบกลุ่มนี้ส่วนใหญ่ จึงอาศัยการย้ายตำแหน่งของช่องว่างระหว่างโครงสร้างผลึกและอาจมีบางส่วนของไอออนที่อาศัยทั้งการเคลื่อนย้ายของช่องว่างออกซิเจนและช่องว่างระหว่างโครงสร้างผลึก (Kumar & Yashonath, 2006: Online)

จากที่กล่าวในข้างต้นการแทนที่ในโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกฟลูออไรด์ซึ่งจัดเป็นผลึกที่มีความสามารถในการนำไอออนสูง จะทำให้เกิดการนำไอออนโดยอาศัยการเคลื่อนย้ายของช่องว่างออกซิเจนจากการเคลื่อนที่ของไอออน โดยการเคลื่อนที่ของไอออนลบ (ออกซิเจนไอออน) แทบทั้งหมดจะเกี่ยวข้องกับค่าแสดงการย้ายประจุของไอออน (Ionic transference number ; t_i) หรือค่าที่บ่งบอกว่าไอออนดังกล่าวมีส่วนช่วยเหลือในการนำไอออนในระบบมากน้อยเพียงใด ซึ่งยิ่ง t_i มีค่าเข้าใกล้ 1 จะถือว่าเป็นไอออนที่สามารถเคลื่อนที่ได้เร็ว (Fast ionic conductor) ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้ว่า ในสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบฟลูออไรด์ แลตทิซย่อยของออกซิเจนจะจัดเรียงอยู่ในโครงสร้างแบบ Simple cubic ซึ่งมีลักษณะเป็นโครงสร้างเปิด ต่างจากสารประกอบอื่นๆที่แลตทิซย่อยของออกซิเจนจะจัดเรียงตัวในโครงสร้างแบบ Face center cubic (FCC) และ Hexagonal cubic (HCP) ด้วยเหตุนี้ทำให้ไอออนบวกที่มีทั้งขนาดและเลขออกซิเดชันที่หลากหลาย สามารถเข้ามาแทนที่ในตำแหน่งของไอออนบวกเดิมที่เป็นโครงสร้างหลัก เช่น Zr^{4+} หรือ Ce^{4+} ได้ในปริมาณมากโดยไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเดิมของสารประกอบ และผลสุดท้ายของการแทนที่ด้วยไอออนบวกอื่นๆที่มีเลขออกซิเดชันต่ำกว่า +4 ในโครงสร้างผลึก ก็จะก่อให้เกิดช่องว่างออกซิเจนจำนวนมาก ดังที่ได้กล่าวในหัวข้อ 2.6 ว่า ไอออนบวกที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +2 จำนวน 1 ไอออนก็จะทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจน 1 ช่อง ขณะที่ไอออนที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 จำนวน 2 ตัว จึงจะทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนจำนวน 1 ช่อง เพราะลักษณะโครงสร้างเปิดของออกซิเจนนี้ ยิ่งทำให้ช่องว่างออกซิเจนเกิดขึ้นได้ง่ายทั่วทุกบริเวณ คล้ายกับว่าช่องว่างออกซิเจนดังกล่าวสามารถเคลื่อนที่ไปทั่วบริเวณในโครงสร้างผลึก ทำให้ผลึกมีความสามารถในการนำไอออนสูงที่อุณหภูมิห้องและจะยิ่งนำไอออนได้มากขึ้นเมื่ออยู่ในสภาวะอุณหภูมิที่สูงขึ้น ตัวอย่างของสารประกอบที่ออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบฟลูออไรด์และมีความสามารถในการนำไอออนสูง เมื่อมีการแทนที่ไอออนอื่นๆลงในโครงสร้าง เช่น สารประกอบเซอร์โคเนียมออกไซด์ สารประกอบซีเรียมออกไซด์ และ สารประกอบทอเรียมออกไซด์ ที่แทนที่โครงสร้างด้วยสารประกอบในกลุ่ม RO ($R=Ca, Mg$) หรือ R_2O_3 ($R=Y, Gd, Sm, La$)

เช่นเดียวกับในงานวิจัยนี้ที่ได้ให้ความสนใจและศึกษาการแทนที่โครงสร้างสารประกอบซีเรียมออกไซด์ด้วยซามาเรียมออกไซด์ เพื่อใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง ซึ่งสิ่งที่เกิดขึ้นจากการแทนที่ของสารดังกล่าวสามารถแสดงเป็นสมการเคมีอย่างง่ายได้ดังนี้



จากสมการข้างต้นสามารถอธิบายได้ว่า การแทนที่ของซามาเรียมไอออน (Sm^{3+}) ในตำแหน่งของซีเรียมไอออน (Ce^{4+}) จะทำให้ตำแหน่งดังกล่าวมีประจุลบเด่นขึ้นมา ส่งผลให้เกิดการย้ายตำแหน่งของไอออนลบหรือออกซิเจนไอออน และทิ้งให้ตำแหน่งเดิมนั้นกลายเป็นช่องว่าง ($\text{V}^\bullet_{\text{O}}$) ที่มีความเป็นบวกเด่นขึ้นมา (+2) ซึ่งตำแหน่งดังกล่าวมีทั้งข้อดีและข้อเสียต่อการนำไอออนของผลึก เพราะการมีปริมาณช่องว่างออกซิเจนที่พอเหมาะและกระจายอย่างสม่ำเสมอในโครงสร้างผลึก ก็จะทำให้มีทางเดินของไอออนอย่างต่อเนื่อง ส่งผลให้อิเล็กโทรไลต์ของแข็งมีความสามารถในการนำไอออนที่ดี แต่ในขณะเดียวกันการมีปริมาณช่องว่างออกซิเจนมากเกินไปอาจทำให้เกิดการเสีรูปของโครงสร้างผลึก และเกิดแรงดึงดูดระหว่างช่องว่างออกซิเจนที่มีประจุเป็นบวก ($\text{V}^\bullet_{\text{O}}$) กับตำแหน่งที่มีการแทนที่ของไอออนบวก (Sm''_{Ce}) ซึ่งมีประจุเป็นลบ ลักษณะดังกล่าวจะเกิดขึ้นอย่างเด่นชัดเมื่อมีไอออนที่เจือลงไปแทนที่ในโครงสร้างในปริมาณมาก และจะทำให้ความสามารถในการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ของแข็งมีค่าลดลง เนื่องจากต้องใช้พลังงานกระตุ้นมากขึ้นเพื่อให้ไอออนเอาชนะแรงดึงดูดระหว่าง $\text{V}^\bullet_{\text{O}}$ และ Sm''_{Ce} และสามารถเดินทางข้ามผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปได้ (Kumar & Yashonath, 2006; Online)

2.9.3 ความสามารถในการนำไอออน (Ionic conductivity)

การนำไอออน (Ionic conduction) ขึ้นกับอุณหภูมิและชนิดของไอออน นั่นคือหากเป็นไอออนที่เคลื่อนที่ได้เร็ว (Fast ion) ก็จะใช้อุณหภูมิในการกระตุ้นต่ำกว่าไอออนที่เคลื่อนที่ช้า ตัวนำไอออนที่มีความสามารถในการนำไอออนสูงที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลว จะเรียกว่าอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง (Solid electrolyte) ความสามารถในการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ของแข็งจะเป็นสัดส่วนกับสัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion coefficient) ของไอออน ซึ่งโดยทั่วไปจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

การนำไอออนโดยอาศัยความบกพร่องแบบจุดในโครงสร้างผลึก (Point defect) เช่น ช่องว่าง (Vacancy) การเคลื่อนที่ของไอออนเป็นกระบวนการที่ต้องอาศัยการกระตุ้นด้วยความร้อน (Thermally activated process) ไอออนต้องได้รับพลังงานกระตุ้นที่เพียงพอที่จะทำให้สามารถข้าม

กำแพงพลังงาน (Energy barrier, E_a) ณ ตำแหน่งระหว่างแต่ละแลตทิซ (Lattice site) และเมื่อไม่มีสนามไฟฟ้าภายนอกการเคลื่อนที่ของไอออนจะกระจายไร้ทิศทางที่แน่นอน โดยเป็นการเคลื่อนที่ไปด้วยตัวของมันเอง และไม่ได้อาศัยความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าเคมีในแต่ละบริเวณที่ไอออนเคลื่อนที่ผ่านไป และแม้ว่าไอออนจะถูกจำกัดการเคลื่อนที่ด้วยพลังงานความร้อน แต่ไอออนก็ยังสามารถเคลื่อนที่ไปด้วยความเร็วค่าหนึ่ง (Velocity, v) ซึ่งหาได้จากสมการความเร็วในการเคลื่อนที่ของไอออน

$$(Velocity, v) = a.f.exp(-\frac{E_a}{kT}) \quad (2.9)$$

โดย	f	คือ	ความถี่ในการสั่นของแลตทิซ
	a	คือ	ระยะทางที่ไอออนกระโดดไป
	E_a	คือ	พลังงานกระตุ้นที่ใช้ในการข้ามกำแพงพลังงาน
	k	คือ	ค่าคงที่โบลซ์มาน (Boltzmann's constant) มีค่าเท่ากับ 1.381×10^{-23} จูลต่อเคลวิน
	T	คือ	อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

เมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอก (E_e) เสมือนมีงานทางไฟฟ้าเกิดขึ้นและทำให้ไอออนที่มีประจุเป็น $z.e$ กระโดดไปเป็นระยะทาง a ดังสมการ 2.10

$$W = F.a \quad (2.10)$$

ซึ่ง F ก็คือแรงที่เกิดจากสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้เข้าไป (E_e) แล้วทำให้ไอออนที่มีประจุ $z.e$ เกิดการเคลื่อนที่ หรือ $z.e.E_e$ ดังนั้นจากสมการ 2.10 จะสามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$W = (z.e.E_e).a \quad (2.11)$$

และเมื่อให้ความหนาแน่นของไอออนที่เคลื่อนที่เป็น j ความหนาแน่นของไอออนที่เคลื่อนที่ในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้าจะมีค่าเป็น $j+$ ขณะที่ความหนาแน่นของไอออนที่เคลื่อนที่ในทิศสวนทางกับสนามไฟฟ้าเป็น $j-$ ซึ่งมีค่าเท่ากับผลคูณของจำนวนตัวนำประจุหรือไอออนต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (c) กับค่าประจุของไอออน ($z.e$) และความเร็วในการเคลื่อนที่ของไอออน (v)

$$j_+ = c.z.e.v = c.z.e.a.f.\exp(-[E_a - W]/kT) \quad (2.12)$$

$$j_- = c.z.e.v = c.z.e.a.f.\exp(-[E_a + W]/kT) \quad (2.13)$$

โดยที่ความหนาแน่นสุทธิของไอออนที่เคลื่อนที่ภายใต้สนามไฟฟ้าจะมีค่าเท่ากับผลต่างระหว่างค่า j_+ และ j_- ดังนั้นจึงสามารถเขียนสมการความสัมพันธ์ใหม่ได้เป็น

$$j = 2.c.z.e.a.f.\exp(-E_a/kT)\sinh\left[-\frac{z.e.E_e.a}{2kT}\right] \quad (2.14)$$

และจากกฎของโอห์ม (Ohm's law) ความหนาแน่นของกระแสซึ่งในที่นี้คือไอออน จะเป็นสัดส่วนกับค่าการนำไอออน (σ) และปริมาณสนามไฟฟ้า (E_e) ดังสมการ 2.15

$$j = \sigma \cdot E_e \quad (2.15)$$

ซึ่งโดยทั่วไปเทอมของ $E_e.a$ จากสมการ 2.14 จะมีค่าอยู่ในช่วงประมาณ 10-100 ไมโครโวลต์ ขณะที่เทอมของ $z.e.E_e.a/2kT$ จะมีค่าน้อยกว่า 10^{-4} เพราะฉะนั้น $\sinh[x]$ จึงมีค่า $\approx x$ ทำให้สามารถเขียนสมการความสัมพันธ์ของการนำไอออนได้ใหม่ดังสมการที่ 2.16 ซึ่งเรียกว่า “สมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation)”

$$\sigma.T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.16)$$

โดย σ คือ ความสามารถในการนำไอออนที่อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน (Ionic conductivity)

σ_0 คือ ค่าคงที่ทั้งหมดจากสมการ (Pre-exponential factor) 2.14 ซึ่งล้วนแต่มีผลต่อความสามารถในการนำไอออนของโครงสร้างผลึก

จากข้างต้นจะเห็นว่า ปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการนำไอออนในโครงสร้างผลึกของสารประกอบใดๆ นอกจากจำนวนของตัวนำประจุหรือไอออน อุณหภูมิ และจำนวนช่องว่างที่ไอออนสามารถเข้าไปอยู่ได้ ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy; E_a) ถือว่าเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญและเป็นตัวกำหนดความยากง่าย ที่ไอออนจะกระโดดจากตำแหน่งไปยังอีกตำแหน่งหนึ่งใกล้เคียง และเป็นสิ่งที่จะชี้ให้เห็นถึงกำแพงพลังงานที่ไอออนจะต้องเอาชนะเพื่อให้สามารถ

กระโดดจากตำแหน่งเดิมที่เคยอยู่ไปยังตำแหน่งใหม่ ซึ่งท่ามกลางปัจจัยทั้งหมดที่มีผลต่อความสามารถในการนำไอออนของโครงสร้างผลึก ค่าพลังงานกระตุ้นถือเป็นสิ่งสำคัญที่สุด เพราะ เป็นค่าที่เพิ่มขึ้นแบบยกกำลัง (Exponential) ที่สามารถหาได้จากการทดลอง และอาศัยความสัมพันธ์จากสมการของอาร์เรเนียส (สมการที่ 2.16) โดยพล็อตระหว่างค่า $\ln(\sigma \cdot T)$ และส่วนกลับของอุณหภูมิ ($1/T$) จะได้กราฟเส้นตรงซึ่งมีความชันเป็นลบ ซึ่งมีค่าเท่ากับพลังงานกระตุ้นที่ใช้ในการนำไอออน (E_a) ขณะที่ความสัมพันธ์ของความสามารถในการนำไอออนกับสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออน ดังที่กล่าวในข้างต้นของหัวข้อนี้ จะแสดงโดยสมการของ Nernst-Einstein (2.17) (Kumar & Yashonath, 2006: Online)

$$\sigma = \frac{nq^2D}{kT} \quad (2.17)$$

ซึ่ง	n	คือ	จำนวนของไอออนต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร
	q	คือ	ประจุของไอออน
	D	คือ	สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออน (Diffusion coefficient)

โดย
$$D = \frac{zNc(1-c)a_1^2v}{kT} \quad (2.18)$$

ซึ่ง	z	คือ	จำนวนของตำแหน่งใกล้เคียงที่มีความหนาแน่นเป็น N
	c	คือ	จำนวนของไอออน
	a_1	คือ	ระยะที่ไอออนเดินทางจากตำแหน่งหนึ่งไปยังอีกตำแหน่งหนึ่ง
	v	คือ	ความถี่ในการกระโดดของไอออน ซึ่งหาได้จากสมการ 2.19

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.19)$$

โดย	E_a	คือ	พลังงานกระตุ้นที่ใช้ในการกระโดดของไอออนระหว่าง 2 ตำแหน่งใดๆ
	v_0	คือ	ความถี่ในการสั่นของไอออน ณ ตำแหน่งเดิมที่ไอออนอยู่

ซึ่งจากสมการ 2.18 สามารถสรุปได้ว่า การที่โครงสร้างผลึกจะมีสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสูงหรือมีความสามารถในการนำไอออนที่ดีนั้นในโครงสร้างผลึกจะต้องเป็นดังนี้

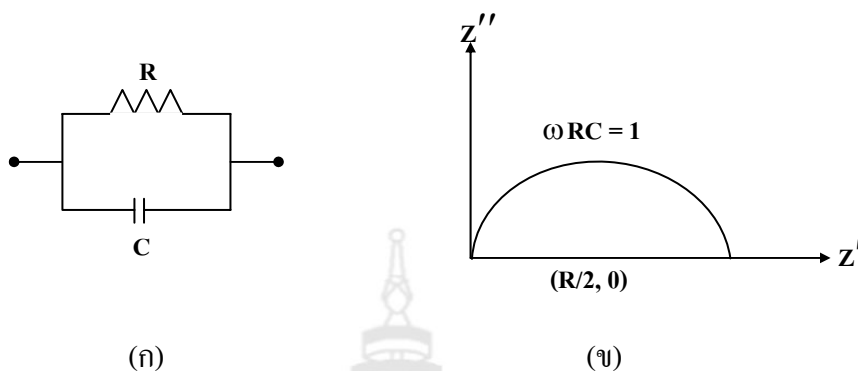
1. มีไอออนที่สามารถเคลื่อนที่ได้อยู่ในปริมาณมาก (c)
2. มีตำแหน่งช่องว่างซึ่งสามารถให้ไอออนที่เคลื่อนที่สามารถเข้าไปอยู่ได้ (1-c)
3. มีการเชื่อมต่อที่ดีระหว่างแต่ละตำแหน่งในโครงสร้างผลึก นั้นหมายถึงต้องมีช่องทางการเคลื่อนที่ของไอออนระหว่างแต่ละตำแหน่ง ซึ่งมีกำแพงพลังงานต่ำ (E_a)

2.10 เทคนิคการวัดค่าการนำไอออน (Impedance spectroscopy technique)

เทคนิค Impedance spectroscopy (IS) เป็นวิธีการวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็งและพื้นผิวสัมผัสระหว่างวัสดุอิเล็กโทรไลต์กับขั้วไฟฟ้า เทคนิค IS จะเกี่ยวข้องกับการวัดการเปลี่ยนแปลงของแอมพลิจูดและเฟสของความต่างศักย์ หรือกระแสที่ตอบสนองหลังจากให้ความต่างศักย์ที่ความถี่ช่วงหนึ่งแก่วัสดุ ข้อมูลจะถูกประมวลผลและแสดงออกมาในรูปกราฟของความต้านทานเชิงซ้อน (Impedance; Z) ที่ช่วงความถี่นั้นๆ โดยการเปลี่ยนความถี่ของความต่างศักย์ที่ให้แก่วัสดุ จะปรากฏเป็นส่วนโค้งวงกลมเมื่อกระแสไหลผ่านวัสดุในบริเวณที่แตกต่างกัน

การอธิบายและเชื่อมโยงความสัมพันธ์ของค่าที่ได้จากการประมวลผลกับคุณสมบัติทางไฟฟ้าหรือโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุ ทำได้โดยแทนวัสดุอิเล็กโทรไลต์ของแข็งให้เป็นวงจรสมมูลที่ประกอบด้วยตัวต้านทาน (Resistance; R) และตัวเก็บประจุ (Capacitance; C) ซึ่งมีการตอบสนองทางไฟฟ้าเช่นเดียวกับที่ได้จากวัสดุอิเล็กโทรไลต์ภายใต้สภาวะเดียวกัน และสร้างแบบจำลองทางฟิสิกส์เพื่ออธิบายแต่ละส่วนในวงจรสมมูล และเปรียบเทียบกับภาพของวัสดุจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน อย่างไรก็ตามแบบจำลองดังกล่าวเป็นเพียงการวัดค่าทางไฟฟ้าอย่างง่าย แต่ในความเป็นจริงกลไกในระดับจุลภาคที่เกิดขึ้นในวัสดุมีความซับซ้อนกว่ามาก โดยเฉพาะในวัสดุที่มีหลายผลึก (Polycrystalline materials) พฤติกรรมและการตอบสนองทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะไม่เป็นไปตามที่คาดไว้ ความซับซ้อนที่เกิดขึ้นในผลึกลักษณะดังกล่าวมาจากหลายปัจจัย เช่น ความบกพร่องที่เกิดขึ้นในโครงสร้างผลึก (Defect) ความเป็นเนื้อเดียวกันทางเคมี (Chemical homogeneity) สิ่งเจือปน (Impurity) ขอบเกรน (Grain boundary) และลักษณะของผิวสัมผัส (Interface) แต่อย่างไรก็ตามก็มีรายงานการวิจัยจำนวนมากที่ทำการศึกษาพฤติกรรมทางไฟฟ้าของวัสดุที่มีหลายผลึกด้วยเทคนิค IS และพบว่าการใช้เทคนิคดังกล่าวสามารถขยายผลการศึกษาได้เป็นอย่างดี (Wattanasiriwech, 1997)

2.10.1 ทฤษฎีของเทคนิค Impedance spectroscopy



รูปที่ 2.4 (ก) ไคอะแกรมวงจร RC ที่ต่อแบบขนาน (ข) กราฟความต้านทานเชิงซ้อน (Z) ของวงจร RC ที่ต่อแบบขนาน

จากรูปที่ 2.4 (ก) ซึ่งแสดงวงจรสมมูลที่ประกอบด้วยตัวต้านทาน (R) และตัวเก็บประจุ (C) สามารถหาค่าความต้านทานเชิงซ้อน (Z) ได้จากสมการ

$$Z = (1/R + j\omega C)^{-1} \quad (2.20)$$

โดย ω คือ อัตราเร็วเชิงมุมของกระแสที่ผ่านชิ้นงาน (เรเดียนต่อวินาที) ซึ่งสามารถจัดใหม่ได้เป็น

$$Z = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{R(\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2.21)$$

ถ้าความต้านทานเชิงซ้อน (Z) มีค่าเป็นดังสมการ 2.22

$$Z = Z' + jZ'' \quad (2.22)$$

โดย Z' และ Z'' คือ ส่วนจริงและส่วนจินตภาพตามลำดับ โดยส่วนจริงและส่วนจินตภาพของความต้านทานเชิงซ้อน (Z) ที่ความถี่เฉพาะค่าหนึ่งสามารถเขียนได้เป็น

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (\text{ส่วนจริง}) \quad (2.23)$$

$$Z'' = -\frac{R(\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} \quad (\text{ส่วนจินตภาพ}) \quad (2.24)$$

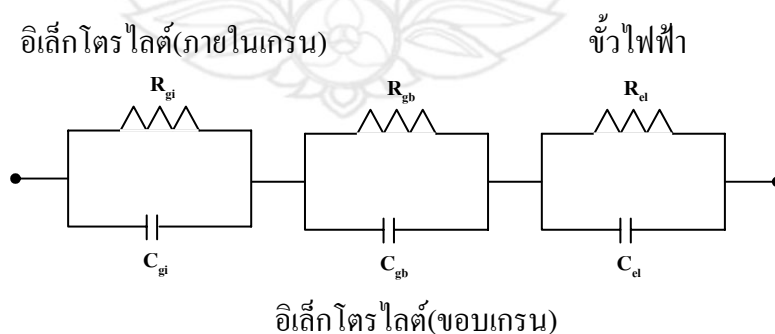
แทนสมการ (2.23) และ (2.24) ลงในสมการ (2.22) และกำจัด ω ออกไป จะเป็นดังสมการ 2.25

$$(Z' - \frac{R}{2})^2 + (Z'')^2 = (\frac{R}{2})^2 \quad (2.25)$$

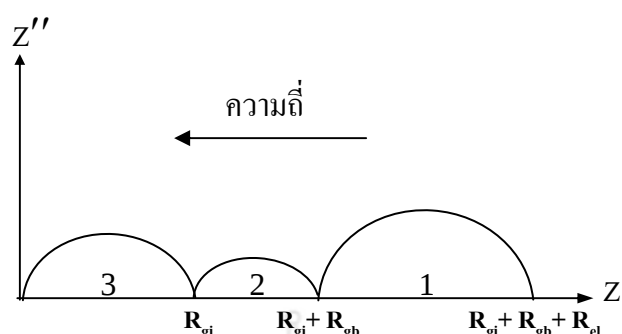
เมื่อแสดงเป็นกราฟซึ่งประกอบด้วยแกน Z' และ Z'' สมการที่ 2.25 จะมีลักษณะเป็นวงกลมซึ่งมีรัศมีเป็น $R/2$ และมีจุดศูนย์กลางที่จุด $(R/2, 0)$ แต่ส่วนจินตภาพจะถูกจำกัดในส่วนที่เป็นลบโดยสมการที่ 2.24 ดังนั้นสัญญาณตอบสนองของวงจร RC จึงเป็นครึ่งวงกลม ซึ่งแสดงในรูป 2.4 (ข)

สำหรับอิเล็กทรอนิกส์ของแข็ง เมื่อแทนด้วยวงจรไฟฟ้าสมมูลอย่างง่ายดังแสดงในรูป 2.5 (ก) แต่ละวงจรรย่อย RC ที่ต่อเนื่องกันเสมือนเป็นอิเล็กทรอนิกส์ของแข็งที่ประกอบด้วยตัวเก็บและขอบเกรนซึ่งต่ออยู่กับขั้วไฟฟ้า โดยทั้งสามส่วนโค้งครึ่งวงกลม (รูปที่ 2.5 (ข)) จะแทนค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทาน (Resistivity; ρ) ของขั้วไฟฟ้า (1) ขอบเกรน (2) และภายในเกรน (3) ซึ่งเป็นสัญญาณตอบสนองที่ได้จากของวงจรสมมูลในรูป 2.5 (ก)

(ก)



(ข)



รูปที่ 2.5 (ก) วงจรสมมูลเสมือนเป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ของแข็งหลายผลึก (ข) สัญญาณทางไฟฟ้าที่ได้จากวงจรสมมูล (ก)

จากส่วนโค้งทั้ง 3 ที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้ว่า ส่วนโค้ง (1) มักจะพบที่ความถี่สูง (>100 kHz) ซึ่งมาจากการเกิดไดอิเล็กทริกโพลาไรเซชันภายในเกรน ขณะที่ส่วนโค้ง (2) เกิดขึ้นที่ความถี่ช่วงกลาง (1 kHz-100 kHz) เนื่องจากการมีสิ่งเจือปนหรือเฟสของสารใหม่ (Secondary phase) ที่บริเวณขอบเกรน และส่วนโค้ง (3) เกิดขึ้นที่ความถี่ต่ำๆ (< 10 kHz) จากการนำประจุระหว่างผิวสัมผัสของขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโตรไลต์ และปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ผิวสัมผัสหรือบริเวณใกล้เคียง จุดตัดของส่วนโค้งทั้งสามบนแกนที่เป็นส่วนจริง (Z') จะให้ค่าความต้านทานภายในเกรน (R_{gi}) ขอบเกรน (R_{gb}) และขั้วไฟฟ้า (R_{el}) ที่อยู่ติดกันตามลำดับ ขณะที่ค่าการเก็บประจุที่ขอบเกรน (C_{gb}) และภายในเกรน (C_{gi}) หาได้จากการใช้สมการ $\omega_{max}RC=1$ กับความถี่สูงสุดที่ได้จากส่วนโค้ง (2) และ (3) เมื่อคูณความต้านทานภายในเกรน (R_{gi}) และขอบเกรน (R_{gb}) ด้วยอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ตัดขวางกับความหนาของชั้นตัวอย่าง (A/l) จะได้ค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานภายในเกรน (ρ_{gi}) และขอบเกรน (ρ_{gb}) ตามลำดับ จากนั้นจึงนำไปคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าจากส่วนกลับของค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานที่ได้ ($\sigma = 1/\rho$) (Wattanasiriwech, 1997)

โดยค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานทั้งสองของอิเล็กโตรไลต์ (ρ_{gi} และ ρ_{gb}) จะเพิ่มขึ้นแบบยกกำลัง (Exponential) เมื่อมีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ดังนั้นเมื่อเขียนความสัมพันธ์ให้อยู่ในรูปของค่าการนำไฟฟ้าหรือค่าการนำไอออนจะเป็นดังสมการที่ 2.16 ในหัวข้อ 2.9.3 ซึ่งจากความสัมพันธ์ดังกล่าวมีการนำมาใช้กันอย่างกว้างขวางสำหรับการหาค่าพลังงานกระตุ้นในการศึกษาความสามารถในการนำไอออนของอิเล็กโตรไลต์ของแข็ง (Wattanasiriwech, 1997) โดยถ้าแทนที่ค่าการนำไอออน (σ) ในสมการ 2.16 ด้วยค่าการนำไอออนภายในเกรน (σ_{gi}) และขอบเกรน (σ_{gb}) จะสามารถเขียนสมการใหม่ได้เป็น

$$\sigma_{gi}T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{a_{gi}}}{kT}\right) \quad (2.26)$$

หรือ

$$\sigma_{gb}T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{a_{gb}}}{kT}\right) \quad (2.27)$$

ซึ่ง σ_0 คือ ค่าคงที่ Pre-exponential factor และ $E_{a_{gi}}$ และ $E_{a_{gb}}$ คือ พลังงานกระตุ้น ของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนตามลำดับ

จากความสัมพันธ์ในสมการ 2.26 และ 2.27 ถ้าพล็อตกราฟระหว่าง $\ln(\sigma_{gi}T)$ หรือ $\ln(\sigma_{gb}T)$ กับ $1/T$ ก็จะสามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรน ($E_{a_{gi}}$) และขอบเกรน ($E_{a_{gb}}$) ของอิเล็กโตรไลต์ ได้จากความชันของกราฟตามความสัมพันธ์ต่อไปนี้

$$E_{a_{gi}} = -k \cdot G_{gi} \quad (2.28)$$

และ

$$E_{a_{gb}} = -k \cdot G_{gb} \quad (2.29)$$

โดย G_{gi} และ G_{gb} คือ ความชันของกราฟการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนจากการพล็อตกราฟ ความสัมพันธ์ตามสมการที่ 2.26 และ 2.27 ตามลำดับ โดยหน่วยของพลังงานกระตุ้นจากทั้งสองสมการ คือ จูล (J) และสามารถเปลี่ยนเป็นหน่วยอิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ได้จาก 1 อิเล็กตรอนโวลต์ มีค่าเท่ากับ 1.602×10^{-19} จูล

อย่างไรก็ตามการเปรียบเทียบค่าการนำไอออนของอิเล็กโตรไลต์ของแข็ง จากหลายๆงานวิจัยพบว่า มักจะพล็อตกราฟระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ แทน $\ln \sigma T$ กับ $1/T$ ดังนั้นการเปรียบเทียบข้อมูลจากแต่ละงานวิจัยจะต้องพิจารณาว่าเป็นข้อมูลที่มาจากความสัมพันธ์ $\sigma = \sigma_0' e^{-E_a/kT}$ หรือ $\sigma T = \sigma_0 e^{-E_a/kT}$ แต่ค่าพลังงานกระตุ้นจากสมการใดสมการหนึ่งข้างต้นสามารถเปลี่ยนกลับเป็นอีกสมการหนึ่งได้ เพื่อการประมาณค่าที่ถูกต้องในการเปรียบเทียบ โดยใช้ความสัมพันธ์

$$E_a \cong E_a' + k\tilde{T} \quad (2.30)$$

และ

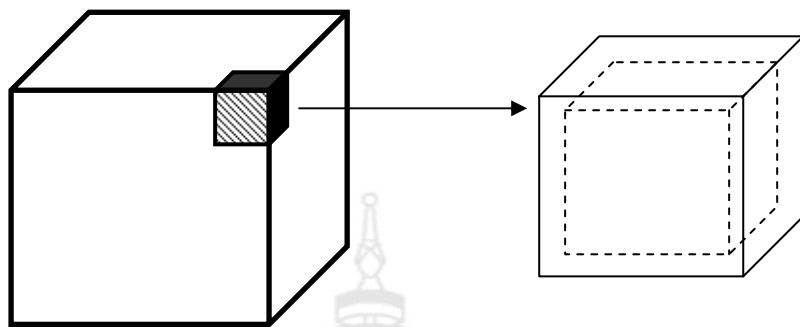
$$\sigma_o \cong \sigma_o' e^{\tilde{T}} \quad (2.31)$$

ซึ่ง $\tilde{T}$ มีค่าเท่ากับ $(T_{\max} \times T_{\min})^{1/2}$ โดย $T_{\max}$ และ $T_{\min}$ คือ อุณหภูมิเริ่มต้นและอุณหภูมิสุดท้ายในการวัดข้อมูล

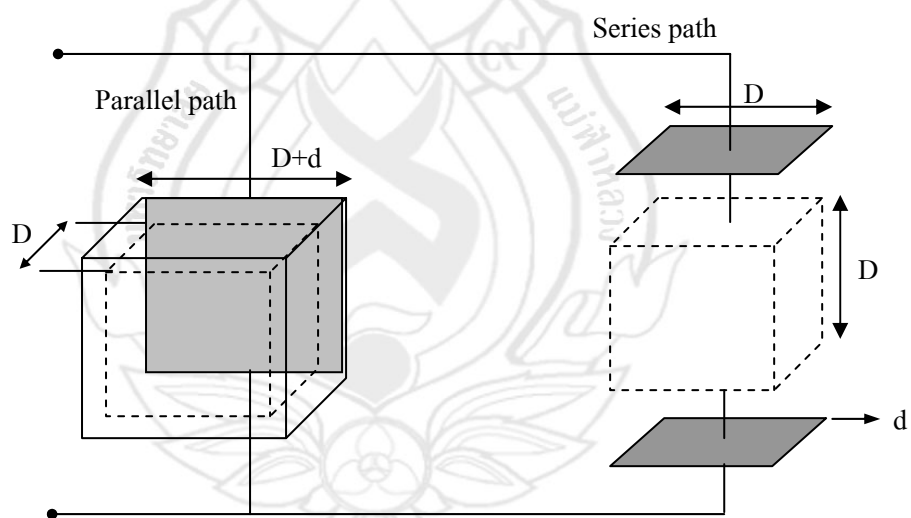
2.10.2 แบบจำลองโครงสร้างทางจุลภาค

1. แบบจำลอง Brick layer

Brick layer เป็นแบบจำลองที่ใช้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกหลายผลึก (Polycrystalline ceramic) กับสมบัติการนำไฟฟ้า โดยใช้แบบจำลอง 3 มิติ ที่ประกอบด้วยเกรนย่อยรูปลูกบาศก์ที่มีขนาด (D) เท่ากันทั้งหมด วางเรียงต่อกันเป็นชั้นๆจนเป็นลูกบาศก์ขนาดใหญ่ เสมือนว่าเป็น 1 ผลึกของเซรามิก ดังรูป 2.6 (ก) โดยแต่ละเกรนย่อยรูปลูกบาศก์จะคั่นด้วยชั้นของขอบเกรนที่มีความหนา d ดังนั้นเมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่เกรนผ่านในแนวเส้นผ่านศูนย์กลางด้านหนึ่ง ทางเดินที่เป็นไปได้ของกระแสจะมีอยู่สองทาง ทางหนึ่งจะผ่านขอบเกรนด้านบน-ล่างและแกนกลางของตัวเกรน (Series path) ขณะที่อีกทางหนึ่งจะผ่านขอบเกรนในด้านที่ขนานไปกับทิศของสนามไฟฟ้า (Parallel path) (รูป 2.6 (ข-1)) ขึ้นกับความสามารถในการนำไฟฟ้าภายในเกรน (σ_{gi}) และขอบเกรน (σ_{gb}) ถ้า σ_{gb} น้อยกว่า σ_{gi} มากๆ ($\sigma_{gb} \ll \sigma_{gi}$) ซึ่งเป็นลักษณะที่พบโดยส่วนใหญ่ในวัสดุเซรามิกที่สามารถนำไฟฟ้าได้ (Electroceramics) และความหนาของขอบเกรนมีค่าน้อยมากในระดับนาโนเมตร เมื่อเทียบกับตัวเกรนที่มีความหนาในช่วงไมโครเมตร ($d \ll D$) ดังนั้นความสามารถในการนำไฟฟ้าทาง Parallel path จึงไม่จำเป็นที่จะต้องนำมาพิจารณา แต่การนำไฟฟ้าของเกรนจะมีผลมาจากการนำไฟฟ้าทาง Series path ซึ่งจะผ่านขอบเกรนด้านบน-ล่างและบริเวณแกนกลางของเกรน ดังรูป 2.6 (ข-2) และเมื่อนำลักษณะดังกล่าวมาเขียนเป็นวงจรสมมูล จะทำให้วงจรประกอบด้วยวงจร RC แบบขนาน 2 วงจรย่อยที่ต่อกันแบบอนุกรม (รูปที่ 2.6 (ค)) โดยวงจรหนึ่งจะแทนบริเวณภายในเกรน ขณะที่อีกวงจรคือขอบเกรน (Hwang, McLachlan & Mason, 1999)

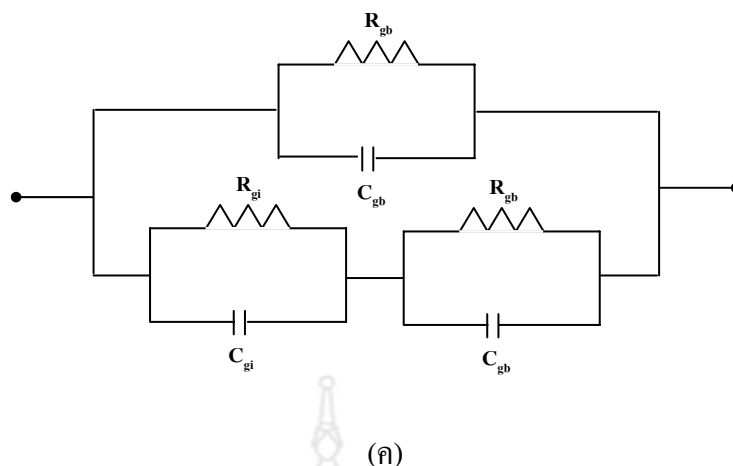


(n)



(y-1)

(y-2)

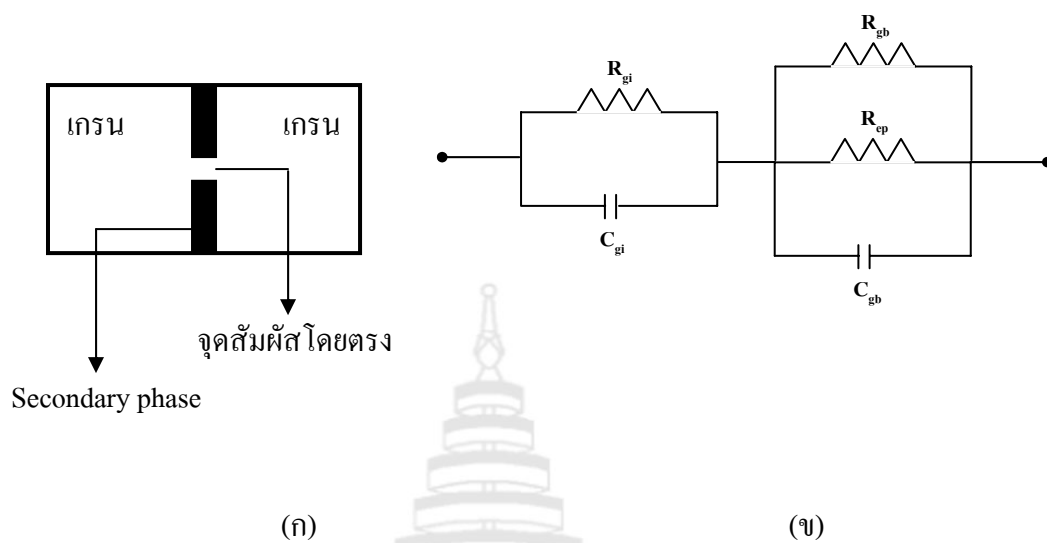


รูปที่ 2.6 แบบจำลอง Brick layer

- (ก) ลูกบาศก์ขนาดใหญ่เสมือนว่าเป็น 1 ผลึกของเซรามิกที่ประกอบด้วยเกรนย่อยรูปลูกบาศก์
- (ข-1) ทางเดินของกระแสผ่านขอบเกรนในทิศทางขนานไปกับทิศของสนามไฟฟ้า (Parallel path)
- (ข-2) ทางเดินของกระแสผ่านขอบเกรนด้านบน-ล่างและบริเวณแกนกลางของเกรน (Series path)
- (ค) วงจรสมมูลของ Series path (Hwang, McLachlan & Mason, 1999)

2. แบบจำลอง Easy path

ในบางกรณีที่ค่าการนำไฟฟ้าภายในเกรนมากกว่าขอบเกรนเล็กน้อย ($\sigma_{gi} > \sigma_{gb}$) ซึ่งทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้าภายในเกรนและขอบเกรนค่อนข้างใกล้เคียงกัน ปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่าเกิดจากชั้นของสารอีกเฟส (Secondary phase) กระจายไปอยู่ในบางบริเวณของรอยต่อระหว่างเกรนสองเกรนที่อยู่ติดกัน ทำให้มีพื้นที่บางส่วนที่เกรนสามารถสัมผัสกันได้โดยตรง ซึ่งบริเวณดังกล่าวเรียกว่า Easy path แสดงดังรูป 2.7 (ก) และสามารถเขียนวงจรสมมูลของแบบจำลองนี้ได้ดังรูป 2.7 (ข) โดยมีการเพิ่มค่า Constriction resistance (R_{cp}) เข้าไปในวงจร ซึ่งแทนค่าความต้านทานที่รอยต่อระหว่างจุดสัมผัสโดยตรงของทั้ง 2 เกรน (Wattanasiriwech, 1997)



รูปที่ 2.7 แบบจำลอง Easy path (ก) การเชื่อมต่อกันของ 2 เกรนที่มีขอบเกรนไม่ต่อเนื่อง ทำให้มีจุดสัมผัสโดยตรงระหว่าง 2 เกรน (ข) วงจรสมมูลของภาพ (ก) (Wattanasiriwech, 1997)

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัยและผลการทดลองตอนที่ 1

การดำเนินงานวิจัยแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน ได้แก่ ตอนที่ 1 การเตรียมและวิเคราะห์ชั้นทดสอบของสารซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียมออกไซด์ (SDC) ตอนที่ 2 เป็นการนำสารประกอบ SDC ในอัตราส่วนที่มีคุณสมบัติการนำไอออนที่ดีที่สุด มาศึกษาการเตรียมและวิเคราะห์ชั้นทดสอบของสารซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียมออกไซด์และอิตเทรียมออกไซด์ (Y-SDC) และในตอนที่ 3 เป็นการเตรียมและวิเคราะห์ชั้นทดสอบ SDC และ Y-SDC ที่มีการเติมสารช่วยอบผนึกผงโลหะโคบอลต์ (Co)

เพื่อให้การดำเนินงานวิจัยบรรลุตามวัตถุประสงค์ ผู้วิจัยจึงได้กำหนดรายละเอียดของการดำเนินงานวิจัยในตอนที่ 1 ดังนี้

3.1 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1.1 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของผงเซรามิก

1. การหาขนาดอนุภาค

นำผงเซรามิก ได้แก่ ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ซามาเรียมออกไซด์ (Sm_2O_3) และอิตเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3) ของบริษัท Inframat Advance Materials ประเทศสหรัฐอเมริกา ที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 99.99 เปอร์เซ็นต์ มาทำการหาขนาดอนุภาคเริ่มต้น ด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาค (Particle sizer: Malvern รุ่น Mastersizer 2000+Hydro 2000 MU) นำผงเซรามิก 1 กรัม ผสมน้ำที่ปราศจากไอออน (De-ionized water) ปริมาณ 200 มิลลิลิตร ก่อนจะนำเข้าสู่ขั้นตอนการวิเคราะห์ขนาดอนุภาค โดยการหยดลงในช่องใส่ตัวอย่างที่มีใบพัดช่วยในการกระจายตัวของผงเซรามิก จนได้สัญญาณตามที่กำหนด จากนั้นทำการวิเคราะห์ค่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาคและบันทึกค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาคแต่ละตัวอย่าง

2. การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค

การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของสารตั้งต้น เตรียมตัวอย่างโดยการนำผงเซรามิกประมาณ 0.5 กรัม มากระจายตัวในไอโซโพรพานอลแอลกอฮอล์ (Isopropanol) นำเข้าเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที เพื่อช่วยในการกระจายตัวของอนุภาคในสารละลาย แล้วทำการหยดสารละลายไอโซโพรพานอลแอลกอฮอล์ที่มีผงเซรามิกกระจายตัวอยู่ ลงบนฐานวางขึ้นทดสอบ (Stub) ประมาณ 1-2 หยด ทิ้งเวลาให้แอลกอฮอล์ระเหยจนแห้งเหลือเพียงผงเซรามิกบนฐานวางขึ้นทดสอบ ก่อนนำเข้าสู่ขั้นตอนการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค โดยการนำผงเซรามิกดังกล่าวมาเคลือบผิวหน้าด้วยทองโดยใช้วิธีการ Sputtering เป็นเวลา 90 วินาที เพื่อให้มีการนำไฟฟ้าและอิเล็กตรอนสามารถหลุดออกจากผงเซรามิกได้ง่ายแล้วนำไปตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM: JEOL รุ่น JSM-5410LV) โดยใช้อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron mode) และให้แรงเคลื่อนไฟฟ้า 20 kV แก่ส่วนกำเนิดอิเล็กตรอน

3. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometry: XRD บริษัท PANalytical รุ่น X'Pert PRO MPD ประเทศเนเธอร์แลนด์) เตรียมตัวอย่างโดยการนำผงเซรามิกแต่ละชนิดมาอัดลงในที่เตรียมตัวอย่างสำหรับวัสดุผง โดยเกลี่ยให้ผิวหน้าของสารในช่องใส่สารเรียบสม่ำเสมอ ก่อนนำเข้าสู่เครื่องวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) แล้วทำการวัดในช่วงมุม 2θ เท่ากับ 20-80 องศา โดยมีความละเอียดของการเพิ่มมุม (Step size) ครั้งละ 0.0167 องศา และเวลาในการรับสัญญาณในแต่ละมุม (Time/Step) เป็น 5 วินาที

3.1.2 การเตรียมและวิเคราะห์ชิ้นทดสอบของสารประกอบซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียมออกไซด์ (SDC)

1. การเตรียมผงเซรามิก SDC สำหรับการขึ้นรูป

เตรียมส่วนผสมผงเซรามิกของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) และซามาเรียมออกไซด์ (Sm_2O_3) ที่อัตราส่วนผสมต่างๆ ดังตารางที่ 3.1 โดยบดผสมวัตถุดิบทั้งสองในไอโซโพรพานอลแอลกอฮอล์ (Isopropanol) และเติมสารละลายโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol; PVA) 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อช่วยยึดเกาะผงเซรามิกในขั้นตอนการอัดขึ้นรูป บดผสมด้วยเครื่องบดความเร็วสูง (High speed mill) เป็นเวลา 15 นาที แบ่งสารผสมเล็กน้อยไปทำการวิเคราะห์การกระจายของขนาดอนุภาคหลังบดด้วยวิธีตามหัวข้อ 3.1.1.1 แล้วจึงนำสารผสมระหว่างซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) และซามาเรียมออกไซด์ (Sm_2O_3) ที่เหลือไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส

และร้อนผ่านตะแกรงขนาด 200 เมช เพื่อให้ผงเซรามิกที่เกาะตัวกันหลังจากการอบแห้งนั้นแตกตัวออก และอยู่ในสภาพที่เกาะตัวกันอย่างหลวมๆ

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนผสมเปอร์เซ็นต์โดยโมลระหว่างซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) และซามาเรียมออกไซด์ (Sm_2O_3)

Ce^{4+}	Sm^{3+}
90	10
85	15
80	20

2. การอัดขึ้นรูปขั้นทดสอบ

หลังจากการอบแห้ง นำผงเซรามิก SDC ที่อัตราส่วนต่างๆ ไปอัดขึ้นรูปโดยใช้แบบพิมพ์รูปทรงกระบอกที่ทำจากเหล็กกล้าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 และ 20 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิกชนิดให้แรงอัดด้านเดียวทำงานโดยการโยกด้วยมือ โดยขึ้นทดสอบที่ใช้ในการวัดค่าการนำไฟฟ้าและโครงสร้างทางจุลภาคจะใช้ผงอนุภาคประมาณ 1 กรัม ขณะที่ขึ้นทดสอบที่จะใช้ในการวัดสมบัติเชิงกลจะใช้ผงอนุภาคประมาณ 2.2 กรัม เกลบในแบบพิมพ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 และ 20 มิลลิเมตร ตามลำดับ ใช้กำลังอัด 100 MPa อัดค้างเป็นเวลา 30 วินาที จากนั้นเลื่อนแท่นอัดลง ดันขึ้นทดสอบออกจากแบบพิมพ์ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกอีกครั้งจะได้ขึ้นทดสอบที่มีความหนาประมาณ 2 มิลลิเมตร

3. การเผาอบผนึ้กขึ้นทดสอบ

หลังการขึ้นรูปขึ้นทดสอบจะต้องมีการเพิ่มอุณหภูมิภายใต้บรรยากาศและเวลาที่เหมาะสมแก่ขึ้นทดสอบ หรือที่เรียกว่าการเผาอบผนึ้ก เพื่อให้อนุภาคของผงเซรามิกเกิดการเชื่อมต่อกันและทำให้ขึ้นทดสอบมีความแข็งแรงมากขึ้น ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกใช้อุณหภูมิเผาอบผนึ้กที่ 1400 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยใช้เตาไฟฟ้าที่สามารถเผาได้สูงสุด 1700 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศปกติ โดยขึ้นทดสอบจะถูกวางในภาชนะฝาปิดที่ทำจากอะลูมินา เพื่อป้องกันการปนเปื้อน และมีการโรยผงซีเรียที่ผ่านการแคลไซน์แล้วก่อนจัดวางขึ้นทดสอบเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาระหว่างขึ้นทดสอบกับภาชนะที่ใช้เผา โดยรอบการเผาแบ่งออกเป็น 5 ช่วงดังนี้

ช่วงที่ 1 การเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 300 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมงไปจนถึง อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส

ช่วงที่ 2 เป็นการคงอุณหภูมิไว้ที่ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เพื่อเผาสารช่วยยึดเกาะออก

ช่วงที่ 3 การเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 300 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมงไปจนถึงอุณหภูมิเป้าหมาย นั่นคือ 1400 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส

ช่วงที่ 4 คงอุณหภูมิไว้ ณ อุณหภูมิสูงสุดเป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการอบผนึกอย่างสมบูรณ์

ช่วงที่ 5 การปล่อยให้มีการเย็นตัวตามปกติภายในเตา หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการเผาอบผนึก

4. การวิเคราะห์คุณสมบัติหลังอบผนึกของชิ้นทดสอบ

1.) การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

นำชิ้นทดสอบหลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส มาขัดผิวด้านบนด้วยแผ่นขัดมันที่ความละเอียด 0.3 ไมโครเมตร ด้วยเครื่องขัดตัวอย่าง (Mecapol รุ่น P 320) ก่อนนำเข้าสู่ขั้นตอนการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometry: XRD ของบริษัท PANalytical รุ่น X'Pert PRO MPD ประเทศเนเธอร์แลนด์) โดยกำหนดช่วงของการวิเคราะห์เริ่มจากมุม 2θ เป็น 20 องศา และสิ้นสุดที่ 80 องศา ความละเอียดของการเพิ่มมุม (Step size) เป็น 0.0167 องศา เวลาในการรับสัญญาณแต่ละมุม (Time/step) เป็น 5 วินาที และใช้โปรแกรม PANalytical X'pert highcore plus วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชิ้นทดสอบ

2.) การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค

นำชิ้นทดสอบหลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิต่าง มาขัดผิวด้านบนด้วยแผ่นขัดเพชรจนถึงแผ่นขัดมันที่ความละเอียด 0.3 ไมโครเมตร ด้วยเครื่องขัดตัวอย่าง (Mecapol รุ่น P 320) แล้วนำไปเผาทำความสะอาดขอบเกรน (Etching) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิอบผนึกประมาณ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที หลังจากเย็นตัวและนำออกจากเตาเผา ทำความสะอาดชิ้นทดสอบอีกครั้งด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที แล้วจึงนำไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที ก่อนนำเข้าสู่ขั้นตอนการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค โดยการนำชิ้นทดสอบมาเคลือบผิวหน้าด้วยทองโดยใช้วิธีการ Sputtering เป็นเวลา 90 วินาที เพื่อให้ชิ้นทดสอบมีการนำไฟฟ้าก่อนจะนำไปตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์

อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM: JEOL รุ่น JSM-5410LV) โดยใช้ อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron mode) และให้แรงเคลื่อนไฟฟ้า 20 kV แก่ส่วนกำเนิด อิเล็กตรอน

3.) การหาขนาดเกรน

จากภาพพื้นผิวซึ่งทดสอบหลังการอบพ่นที่ถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) จะนำมาหาขนาดเฉลี่ยของเกรน ด้วยวิธี Line interception โดย ภาพที่ได้จะต้องเห็นเกรนและขอบเกรนอย่างชัดเจน บันทึกภาพลงบนกระดาษจากนั้นทำการ ลากเส้นตรงผ่านภาพจากด้านหนึ่งไปยังอีกด้านหนึ่งในทิศทางที่แตกต่างกัน นับจำนวนของเส้นที่ ลากตัดผ่านขอบเกรนของแต่ละเกรน หลังจากนั้นจึงหาขนาดเฉลี่ยของเกรนโดยใช้สมการ 3.1 (Wurst & Nelson, 1972)

$$d = 1.56 \times m \times \frac{\sum l_n}{\sum i_n} \text{ (ไมโครเมตร)} \quad (3.1)$$

ซึ่ง	d	คือ	ขนาดเฉลี่ยของเกรน
	m	คือ	กำลังขยายของภาพ (Magnification factor)
	$\sum l_n$	คือ	ผลรวมของความยาวของเส้นทั้งหมด n เส้นที่ลากผ่านภาพ
	$\sum i_n$	คือ	ผลรวมของจำนวนเกรนที่เส้นตรงทั้งหมด n เส้นลากผ่าน โดยจำนวน เกรนทั้งหมดที่ทุกเส้นตรงลากผ่านต้องมากกว่าหรือเท่ากับ 200 เกรน
	1.56	คือ	ค่าคงที่ที่ใช้สำหรับหาขนาดเฉลี่ยของเกรนในวัสดุเซรามิกหลายผลึก (Polycrystalline ceramic)

4.) การวัดความหนาแน่น

วัดขนาดขึ้นทดสอบหลังการอัดขึ้นรูปและเผาอบพ่นโดยใช้ไมโครมิเตอร์ (Micrometer) ที่ให้ความละเอียดถึง 0.001 มิลลิเมตร โดยวัดความหนาของขึ้นทดสอบจาก 3 ตำแหน่ง และวัดเส้นผ่านศูนย์กลางจาก 3 ตำแหน่ง ที่อยู่ตรงกันข้าม ทำการหาค่าเฉลี่ยความหนา และเส้นผ่านศูนย์กลางของแต่ละขึ้นทดสอบ เพื่อนำมาคำนวณหาปริมาตรของขึ้นทดสอบแต่ละชิ้น จากนั้นทำการชั่งน้ำหนักขึ้นทดสอบด้วยเครื่องชั่งแบบดิจิตอลที่ให้ความละเอียดถึง 0.001 กรัม นำ ค่าที่ได้มาคำนวณหาความหนาแน่นจากสมการ 3.2 โดยทำซ้ำที่ตัวอย่างละ 10 ชิ้นทดสอบ และทำการหาค่าเฉลี่ยความหนาแน่นของขึ้นทดสอบในแต่ละอัตราส่วน

$$D_B = \frac{m}{V} \quad (\text{กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร}) \quad (3.2)$$

เมื่อ	D_B	คือ	ความหนาแน่นจากการชั่งน้ำหนักและวัดขนาด (Bulk Density)
	m	คือ	น้ำหนักของชิ้นทดสอบ (กรัม)
	V	คือ	ปริมาตรชิ้นทดสอบที่คำนวณจากขนาดชิ้นทดสอบ (ลูกบาศก์เซนติเมตร)

หลังจากได้ค่าความหนาแน่นจากการวัดขนาด จะนำมาคำนวณหาค่าร้อยละของความหนาแน่นสัมพัทธ์ (Relative density) หรือความหนาแน่นของชิ้นทดสอบเมื่อเทียบกับความหนาแน่นเชิงทฤษฎี (Theoretical density) โดยใช้สมการ 3.3 และ 3.4 (Li, Ikegami & Mori, 2004)

$$D_{th} = 4[(1-x) M_{ce} + xM_{Sm} + 2 - \left(\frac{x}{2}\right) M_O] / a^3 N_A \quad (\text{กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร}) \quad (3.3)$$

ซึ่ง	D_{th}	คือ	ความหนาแน่นเชิงทฤษฎี (Theoretical density)
	M_{Ce}	คือ	น้ำหนักอะตอมของธาตุซีเรียม (Ce)
	M_{Sm}	คือ	น้ำหนักอะตอมของธาตุซามาเรียม (Sm)
	M_O	คือ	น้ำหนักอะตอมของธาตุออกซิเจน (O)
	x	คือ	ปริมาณของสารที่เจือลงในโครงสร้างของซีเรีย (โมล)
	a	คือ	แลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างสารหลังการแทนที่ (Solid solution)
	N_A	คือ	เลขอวกาโดร มีค่าเท่ากับ 6.02×10^{23}

$$D_{Rel} (\%) = \frac{D_B}{D_{th}} \times 100 \quad (3.4)$$

เมื่อ	D_{Rel}	คือ	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (Relative density)
	D_{th}	คือ	ความหนาแน่นเชิงทฤษฎี (Theoretical density)
	D_B	คือ	ความหนาแน่นจากการชั่งน้ำหนักและวัดขนาด (Bulk Density)

5.) การวัดค่าการนำไอออน

ก) เทคนิค Impedance spectroscopy (IS)

การวัดค่าการนำไอออนด้วยเครื่อง Impedance spectroscopy (บริษัท Solartron รุ่น SI 1260 ประเทศสหรัฐอเมริกา) เตรียมตัวอย่างโดยการนำชิ้นทดสอบหลังการอบผืนก มาขัดผิวด้านบนด้วยแผ่นขัดมันที่ความละเอียด 0.3 ไมโครเมตร ด้วยเครื่องขัดตัวอย่าง (Mecapol รุ่น P 320) วัดขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางและความหนาของชิ้นทดสอบแต่ละชิ้น จากนั้นทาผิวหน้าทั้งสองด้านของชิ้นทดสอบด้วย Silver paste แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ประมาณ 30 นาที เพื่อกำจัดตัวทำละลายอินทรีย์ที่มากับ Silver paste ใช้กระดาษทรายอ่อนขัด Silver paste ที่แห้งติดขอบด้านข้างของชิ้นทดสอบออก เพื่อป้องกันการนำไฟฟ้าของผิวหน้าด้านหนึ่งไปยังอีกด้านหนึ่งของชิ้นทดสอบ ก่อนนำเข้าสู่ขั้นตอนการวัดค่าการนำไอออน การวัดค่าการนำไอออนเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 250 และสิ้นสุดที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยเพิ่มอุณหภูมิครั้งละ 50 องศาเซลเซียส ใช้ความถี่ตั้งแต่ 1 ถึง 10^7 เฮิรตซ์ และความต่างศักย์ทางไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ การวัดค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นทดสอบในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว จะต้องวัดขณะที่ชิ้นทดสอบอยู่ในเตา แสดงดังรูป 3.1 โดยวางชิ้นทดสอบในช่องใส่ตัวอย่างที่ทำจากท่ออะลูมินา (รูปที่ 3.2 (ก)) ซึ่งออกแบบให้พอดีกับช่องภายในเตาไฟฟ้าแบบท่อ (Tube furnace) และวางให้อยู่ในบริเวณที่มีความร้อนคงที่หรือใกล้เคียงตัววัดอุณหภูมิ (Thermocouple) ที่เชื่อมต่อกับตัวควบคุมอุณหภูมิให้มากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ เพื่อให้ชิ้นทดสอบได้รับความร้อนอย่างสม่ำเสมอ และสามารถอ่านค่าอุณหภูมิขณะวัดค่าการนำไฟฟ้าได้อย่างแม่นยำ สัญญาณที่เข้าและออกจากชิ้นทดสอบจะถูกส่งผ่านลวดตัวนำสองเส้นที่ทำจากแพลทินัม โดยมีขดลวดสปริงช่วยดันทำให้เกิดการสัมผัสกันได้ดีขึ้นระหว่างลวดตัวนำและชิ้นทดสอบ ลวดตัวนำแต่ละเส้นจะอยู่ภายในท่ออะลูมินา เพื่อป้องกันการเกิดสัญญาณรบกวนจากการนำไฟฟ้าระหว่างลวดตัวนำกับชั้นของ Silver paste บนชิ้นงาน โดยแผนภาพของการจัดวางชิ้นทดสอบแสดงดังรูปที่ 3.2 (ข)

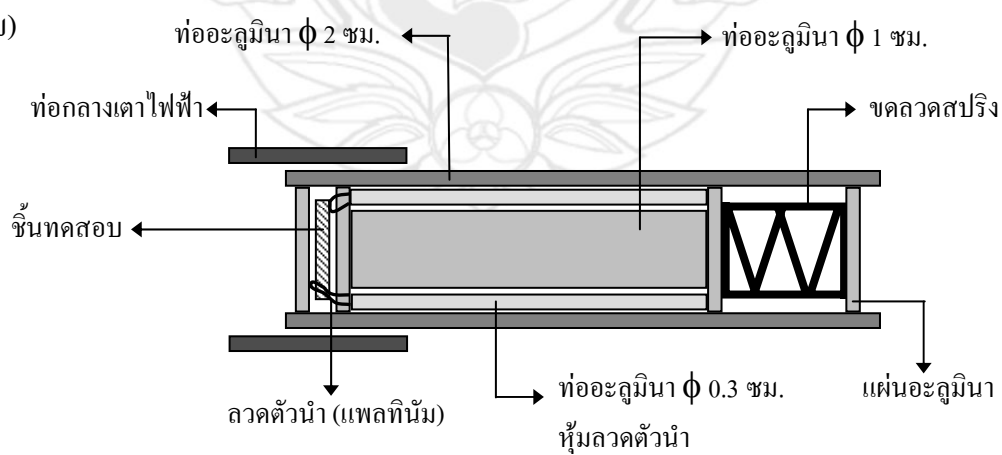


รูปที่ 3.1 เครื่องวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อน (Impedance spectroscopy) ต่อกับเตาไฟฟ้าแบบท่อ 1300 องศาเซลเซียส

(ก)



(ข)



รูปที่ 3.2 (ก) ท่ออะลูมินาสำหรับวางชั้นทดสอบและ (ข) ลักษณะการจัดวางชั้นทดสอบภายในท่ออะลูมินา (ภาพด้านบน)

ข) การวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อน (Impedance)

หลังจากวางชิ้นทดสอบในช่องใส่ตัวอย่างภายในเตา เริ่มให้ความร้อนแก่เตาโดยใช้อัตราการขึ้นอุณหภูมิสูงสุดเท่าที่เตาจะทำได้ กระทั่งถึงอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส จึงเริ่มวัดค่าการนำไฟฟ้า จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิครั้งละ 50 องศาเซลเซียสและทำการวัดค่า เรื่อยไปจนถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส การวัดในแต่ละอุณหภูมิจะใช้เวลาสำหรับการเพิ่มอุณหภูมิและทิ้งให้อุณหภูมิคงที่ประมาณ 15-20 นาที โดยค่าที่วัดได้จะอยู่ในรูปของค่าความต้านทานเชิงซ้อน (Impedance) ในช่วงความถี่ตั้งแต่ 1 ถึง 1×10^7 เฮิร์ตซ์ ซึ่งในแต่ละช่วง 10 เท่าของค่าความถี่ จะมีการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อนเกิดขึ้น 15 ค่าความถี่ และปรากฏเป็นจุดบนกราฟแสดงผล และเมื่อการวัดรอบแรกเสร็จสมบูรณ์เส้นข้อมูลของค่าความต้านทานเชิงซ้อนที่ได้ก็จะปรากฏบนจอคอมพิวเตอร์ จากนั้นจะเริ่มทำการวัดซ้ำรอบที่สองและสาม แล้วเปรียบเทียบค่าที่ได้จากการวัดทั้งสามรอบ เพื่อให้แน่ใจว่าได้ค่าความต้านทานเชิงซ้อนที่คงที่ ณ อุณหภูมิที่กำลังทำการวัด ซึ่งหากอุณหภูมิคงที่ กราฟที่ปรากฏจากการวัดทั้งสามรอบจะทับกันได้สนิท หลังจากนั้นจึงเลือกกราฟใดกราฟหนึ่งมาทำการหาค่าความต้านทานภายในเกรน (R_{gi}) และขอบเกรน (R_{gb}) โดยใช้โปรแกรม Graph-fitting ซึ่งประกอบมากับซอฟต์แวร์ของเครื่องวัด (Electrochemical Impedance Software) เพื่อนำไปใช้ในการคำนวณค่าการนำไอออน (Ionic conductivity) จากทั้งสองบริเวณต่อไป

ค) การคำนวณค่าการนำไอออนและค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออน (Ionic conductivity and Activation energy)

การคำนวณค่าการนำไอออนเริ่มต้นจาก การนำชิ้นทดสอบหลังการวัดค่าความต้านทานมาทำการวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนา (l) จากนั้นนำไปหาขนาดพื้นที่หน้าตัดของชิ้นทดสอบ (A) จากสูตรการหาพื้นที่วงกลม (πr^2) เมื่อ r คือรัศมีของชิ้นทดสอบ นำค่าขนาดพื้นที่หน้าตัดและความหนาของชิ้นทดสอบ ร่วมกับค่าความต้านทานที่ได้จากการวัดในช่วงอุณหภูมิละ 50 องศาเซลเซียสตั้งแต่ 250-800 องศาเซลเซียส มาทำการหาสัมประสิทธิ์ความต้านทาน (ρ) จากสมการ

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (\text{หน่วยโอห์ม.เซนติเมตร}) \quad (3.5)$$

เมื่อ R คือ ค่าความต้านทานภายในเกรน (R_{gi}) หรือขอบเกรน (R_{gb}) ที่ได้จากเครื่อง Impedance spectroscopy

จากค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทาน จะสามารถนำมาหาค่าการนำไอออน (σ) ได้จากส่วนกลับของค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทาน ($1/\rho$) โดยมีหน่วยเป็นต่อโอห์ม.เซนติเมตร จากนั้นใช้สมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) ที่กล่าวในหัวข้อที่ 2.9.3 ทำการพล็อตกราฟระหว่างค่า $\ln(\sigma.T)$ และส่วนกลับของอุณหภูมิ ($1/T$) ในหน่วยเคลวิน จะได้กราฟเส้นตรงซึ่งแสดงความสามารถในการนำไอออนภายในเกรนหรือขอบเกรน ณ อุณหภูมิต่างๆที่ทำการวัด โดยกราฟที่ได้จะมีความชันเป็นลบ และสามารถนำมาหาค่าพลังงานกระตุ้นที่ใช้ในการนำไอออน (E_a) จากความสัมพันธ์

$$E_a = -k.G \quad (\text{หน่วยจูล}) \quad (3.6)$$

เมื่อ G คือ ความชันของกราฟ
 k คือ ค่าคงที่โบลซ์มาน (Boltzmann's constant) มีค่าเท่ากับ 1.381×10^{-23} จูลต่อเคลวิน

6.) การวัดค่าความแข็งแรงในการหักงอ

การวัดค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นทดสอบจะใช้เครื่อง Universal testing machine: UTM (บริษัท Instron รุ่น 5566 ประเทศสหรัฐอเมริกา) ซึ่งสามารถให้แรงกดได้สูงสุด 1,000 กิโลกรัม การทดสอบใช้หัวกดแบบ Ball-on-Ring ที่มีลักษณะเป็นหัวกดสองด้าน ดังแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แท่นกดแบบ Ball-on-ring

สามารถวางชิ้นทดสอบทรงกระบอกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 11 ถึง 15 มิลลิเมตร และมีความหนาประมาณ 1.7 และ 2.2 มิลลิเมตร บนวงแหวนทรงกระบอกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร และให้แรงกดในแนวตั้งผ่านหัวกดที่มีลักษณะเป็นครึ่งวงกลม (Steel ball) โดยจะมีแท่งโลหะ 3 แท่งตั้งเป็นมุมฉากกับฐานของหัวกด แต่ละแท่งมีระยะห่างเท่ากันและทั้งสามแท่งจะห่างจากจุดศูนย์กลางของวงแหวนรองรับเป็นระยะทางเท่ากัน เพื่อรองรับการเคลื่อนที่ในแนวตั้งและบังคับให้ตำแหน่งของหัวกดอยู่ตรงกลางของชิ้นทดสอบได้พอดีตลอดเวลาที่กำลังให้แรงกด การให้แรงกดจะทำที่อุณหภูมิห้องโดยใช้อัตราเร็ว 0.5 มิลลิเมตรต่อนาที และทำซ้ำตัวอย่างละ 10 ชิ้นทดสอบ เพื่อใช้หาค่าเฉลี่ย ค่าที่ได้จากที่ได้จากการทดสอบจะนำมาคำนวณหาค่าความเค้นสูงสุด ด้วยสมการของ Kirstein และ Woolley (Wattanasiriwech, 1997) ดังสมการ 3.7

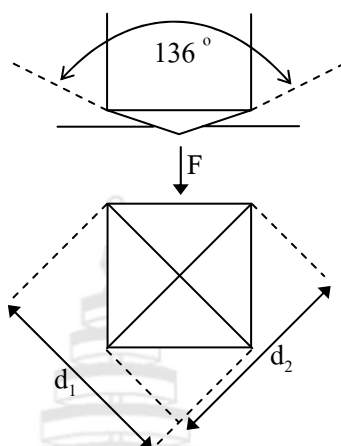
$$\sigma_{\max} = 3F \frac{(1+\nu)}{4\pi R^2} \left[\frac{(1-\nu)}{(1+\nu)} \cdot \frac{(2a^2 - b^2)}{2R^2} + 2\ln \frac{a}{b} + 1 \right] \quad (3.7)$$

เมื่อ	$\sigma_{\max}$	คือ	ความเค้นสูงสุด (เมกะพาสกาล)
	F	คือ	แรงกด (นิวตัน)
	ν	คือ	อัตราส่วนพัวซอง มีค่าเท่ากับ 0.243 สำหรับสารประกอบ SDC (Cerium, 2006: Online)
	R	คือ	รัศมีของชิ้นทดสอบ (มิลลิเมตร)
	a	คือ	รัศมีแหวนรองรับ (มิลลิเมตร)
	b	คือ	t/3 (มิลลิเมตร)
	t	คือ	ความหนาชิ้นทดสอบ (มิลลิเมตร)

7.) การวัดค่าความแข็งผิว

นำชิ้นทดสอบหลังการอบผนึกที่อุณหภูมิต่าง มาขัดผิวด้านบนด้วยแผ่นขัดมันที่ความละเอียด 0.3 ไมโครเมตร ด้วยเครื่องขัดตัวอย่าง (Mecapol รุ่น P 320) แล้วนำไปเคลือบผิวหน้าด้วยทองโดยวิธีการ Sputtering เป็นเวลา 90 วินาที เพื่อให้สามารถมองเห็นรอยจากการกดของหัวกดอย่างชัดเจนก่อนนำเข้าสู่เครื่องทดสอบความแข็งระดับจุลภาค (Micro hardness) (บริษัท Matzuzawa รุ่น MMT-3 ประเทศญี่ปุ่น) โดยใช้หัวกดรูปพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (Vickers indenter) และแรงกด 1 กิโลกรัม การทดสอบทำตัวอย่างละ 1 ชิ้นทดสอบ โดยทำการสุมกด 12 จุดบนชิ้นทดสอบเพื่อนำมาหาค่าเฉลี่ย การกดแต่ละครั้งจะคงเวลาไว้ประมาณ 10 วินาที เมื่อเลื่อนหัวกดออกจะพบเส้นทแยง 2 เส้นตัดกัน แสดงดังรูป 3.4 จากนั้นจึงวัดความยาวของทั้ง 2 เส้น ด้วยโปรแกรมที่

ประกอบมากับเครื่องวัด ซึ่งจะนำไปใช้คำนวณหาค่าความแข็งผิว (H_v) จากสมการ 3.8 (Vickers hardness, 2006: Online)



รูปที่ 3.4 รอยที่เกิดจากการกดผิวขึ้นทดสอบด้วยหัวกดแบบ Vickers

$$H_v = \frac{2F \sin(136^\circ / 2)}{d^2} \quad (3.8)$$

ซึ่ง F คือ แรงกด (นิวตัน) และ d คือ ความยาวโดยเฉลี่ยของเส้นทแยงมุม d_1 และ d_2 (มิลลิเมตร)

8.) การวัดค่าการขยายตัวทางความร้อน

การวัดค่าการขยายตัวทางความร้อนใช้ขึ้นทดสอบที่ได้จากการอัดขึ้นรูปและเผาอบผงึกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทำการวัดความยาวของขึ้นทดสอบด้วยไมโครมิเตอร์จำนวน 5 ครั้งแล้วหาค่าเฉลี่ยเป็นค่าความยาวเริ่มต้นของขึ้นทดสอบก่อนนำเข้าสู่ขั้นตอนการวัดค่าการขยายตัวทางความร้อน ด้วยเครื่องไดลาโตมิเตอร์ (Dilatometer: บริษัท Netzsch รุ่น DIL-402C ประเทศเยอรมัน) โดยใช้อุณหภูมิในการวัดค่าการขยายตัวของขึ้นทดสอบตั้งแต่ 25- 1300 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ค่าที่ได้จากการวัดจะแสดงผลเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวที่เปลี่ยนไปต่อความยาวเริ่มต้นของขึ้นทดสอบที่หาได้จากข้างต้น (dL/L_0) กับอุณหภูมิที่ทำการวัด จากนั้นคำนวณหาความสัมพันธ์การขยายตัวของขึ้นทดสอบในช่วงอุณหภูมิที่ขึ้นทดสอบมีการขยายตัวในอัตราที่คงที่ โดยใช้โปรแกรมที่ประกอบมากับเครื่อง

ซึ่งขั้นตอนการวิจัยทั้งหมดในตอนต้นที่ 1 ได้แสดงไว้โดยย่อในรูปที่ 3.5

เตรียมวัตถุดิบ (CeO_2 : Sm_2O_3) ที่อัตราส่วนผสมต่างๆ แล้วบดผสมใน Isopropanol และ Polyvinyl alcohol (PVA) 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ด้วย High speeds mill

อบแห้งและร้อนผ่านตะแกรงขนาด 200 เมช ขึ้นรูปด้วยวิธีการอัด อบผนึกที่ อุณหภูมิ 1400 1500 และ 1600 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

วิเคราะห์โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ขนาดเกรน ความหนาแน่น ค่าการนำไอออน ความแข็งแรง ความแข็งผิว และค่าการขยายตัวทางความร้อน

รูปที่ 3.5 แผนผังการวิจัยในตอนที่ 1

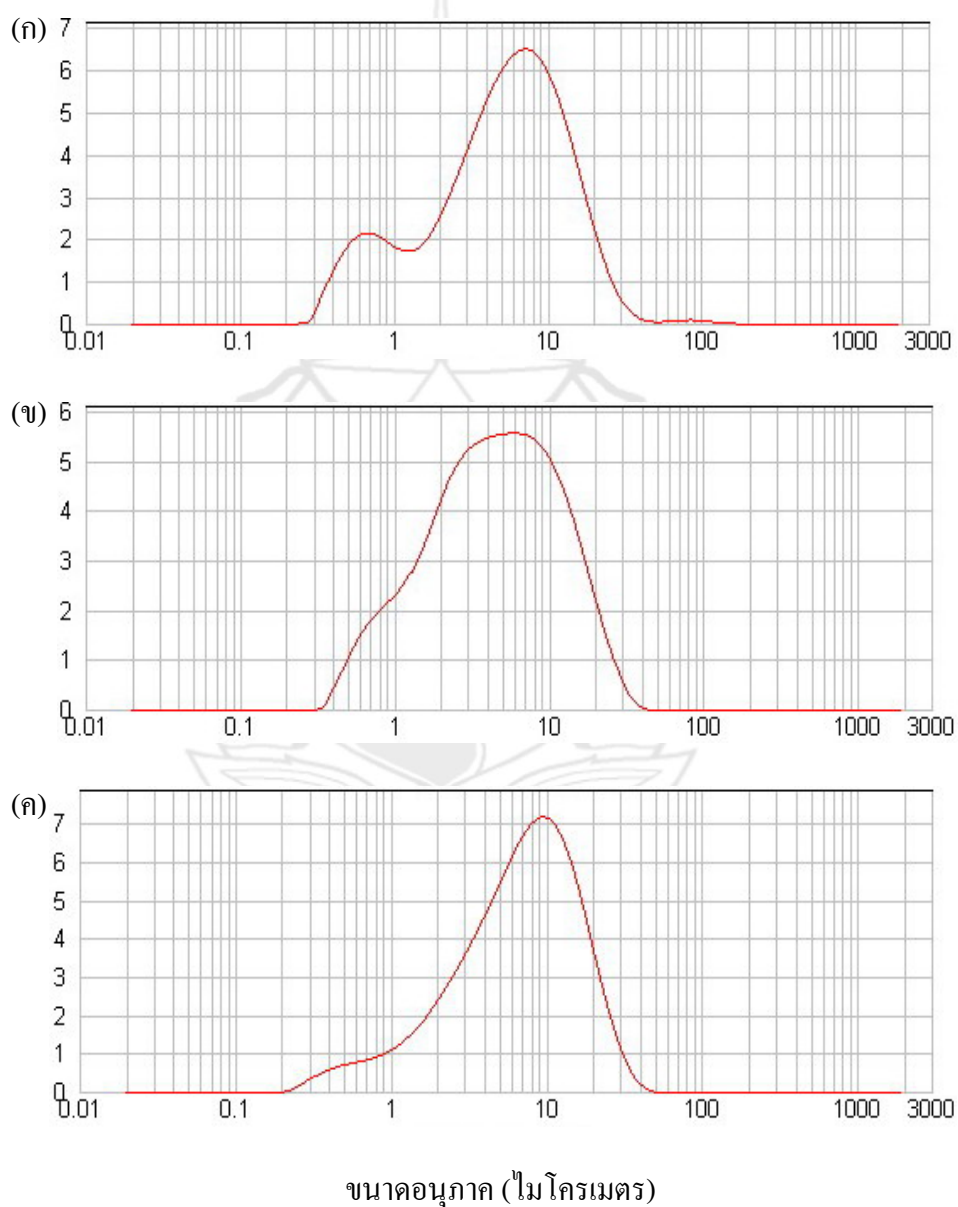


3.2 ผลการดำเนินงานวิจัย

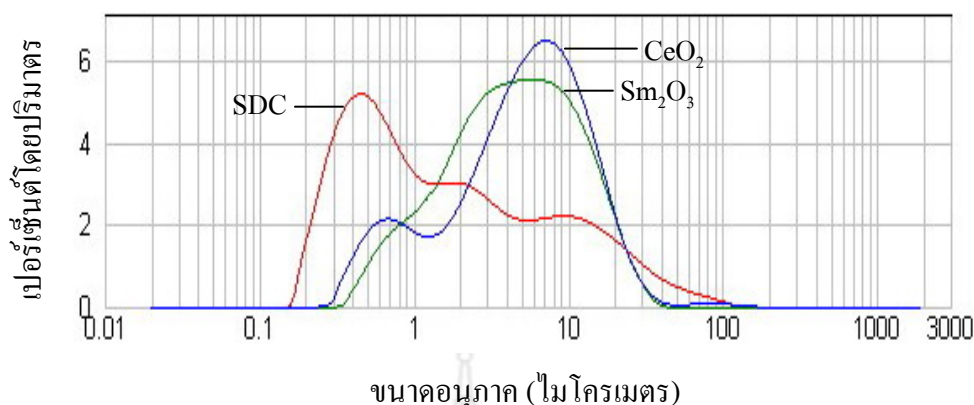
3.2.1 ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของอนุภาคเซรามิก

1. ผลการวัดขนาดอนุภาค

เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร



รูปที่ 3.6 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผง (ก) ซีเรีย (CeO₂) (ข) ซามาเรีย (Sm₂O₃) และ (ค) อิทเทรีย (Y₂O₃)



รูปที่ 3.7 การกระจายตัวขนาดอนุภาคของสารตั้งต้นซีเรีย (CeO_2) และซามาเรีย (Sm_2O_3) เทียบกับสารผสมซีเรียและซามาเรีย (SDC) หลังจากการบดเป็นเวลา 15 นาที

จากรูปที่ 3.6 (ก)-(ค) เป็นการแสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของสารตั้งต้นซึ่งประกอบด้วยอนุภาคซีเรีย (CeO_2) ซามาเรีย (Sm_2O_3) และอิทเทรีย (Y_2O_3) พบว่าสารตั้งต้นแต่ละชนิดมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคอยู่ 2 ช่วง คืออนุภาคที่มีขนาดประมาณ 0.2-1 ไมโครเมตร และอนุภาคที่มีขนาดมากกว่า 1 ไมโครเมตรถึงประมาณ 30 ไมโครเมตร ซึ่งมีปริมาณมากกว่า จากผลดังกล่าวสามารถหาค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาคได้ดังตารางที่ 3.2 จากตารางดังกล่าวยังแสดงขนาดอนุภาคที่ได้จากบริษัทผู้ผลิตซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET โดยพบว่าขนาดอนุภาคเริ่มต้นที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดังกล่าวมีขนาดประมาณ 30-80 นาโนเมตร ซึ่งจากโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุแต่ละชนิดในรูปที่ 3.8 เป็นการยืนยันขนาดอนุภาคเริ่มต้นของวัสดุอีกทางหนึ่ง โดยพบว่าวัสดุแต่ละชนิดมีขนาดอนุภาคต่ำกว่า 100 นาโนเมตร ตามข้อมูลที่ได้จากผู้ผลิต ขณะที่ขนาดอนุภาคที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในงานวิจัยนี้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยตั้งแต่ 0.2-40 ไมโครเมตร เนื่องด้วยข้อจำกัดในการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคของเครื่องวัดขนาดอนุภาค (Particlesizer: Malvern รุ่น Mastersizer 2000+Hydro 2000 MU) ซึ่งใช้ในงานวิจัยนี้สามารถวัดการกระจายขนาดของอนุภาคในช่วงตั้งแต่ 0.1-2000 ไมโครเมตร ดังนั้นขนาดอนุภาคที่ได้จากการวิเคราะห์ดังกล่าวจึงเป็นอนุภาคซึ่งเกิดจากการเกาะตัวกันของอนุภาคเริ่มต้น (Primary particle) เป็นกลุ่มอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องมาจากผลของแรงดึงดูดระหว่างขั้วทางไฟฟ้า (Attractive Van der waal force) ระหว่างอนุภาค โดยผลดังกล่าวจะยิ่งมากขึ้นเมื่ออนุภาคยังมีขนาดเล็ก และทำให้เกิดการเกาะตัวกัน (Agglomeration) ของแต่ละอนุภาคเกิดเป็นกลุ่มอนุภาคขนาดใหญ่ แต่การที่อนุภาคมีการกระจายขนาดเป็น 2 กลุ่ม เป็นไปได้ว่าเป็นผงเซรามิกที่เริ่มเกาะตัวกันตั้งแต่ขั้นตอนการกระจายผงเซรามิกในน้ำที่ปราศจากสารช่วยกระจายตัว ก่อนจะหยดลงในช่อง

ใส่ตัวอย่างที่มีใบพัดปั่นช่วยในการกระจายตัวอีกครั้ง ซึ่งในขั้นตอนนี้จะมีผงเซรามิกบางส่วนที่เกาะตัวกันอย่างหลวมๆ (Soft agglomerate) และถูกกระจายตัวออกซึ่งเป็นไปได้ที่จะทำให้พบอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่า 1 ไมโครเมตร อย่างไรก็ตามอาจมีอนุภาคบางส่วนที่ยังคงเกาะตัวกันอย่างหนาแน่นเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ หรือบางอนุภาคเกิดการกระจายตัวออกจากกันแล้วกลับมาเกาะตัวกันอีกครั้ง เนื่องมาจากการหมุนของใบพัดยังทำให้อนุภาคมีระยะใกล้กันมากขึ้น ดังนั้นเมื่อเวลาผ่านไปอาจส่งผลให้อนุภาคขนาดเล็กยิ่งเกาะตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้น จากข้อสันนิษฐานดังกล่าวน่าจะจะเป็นสาเหตุที่ทำให้พบอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่า 1 ไมโครเมตรจนกระทั่ง 30 ไมโครเมตร

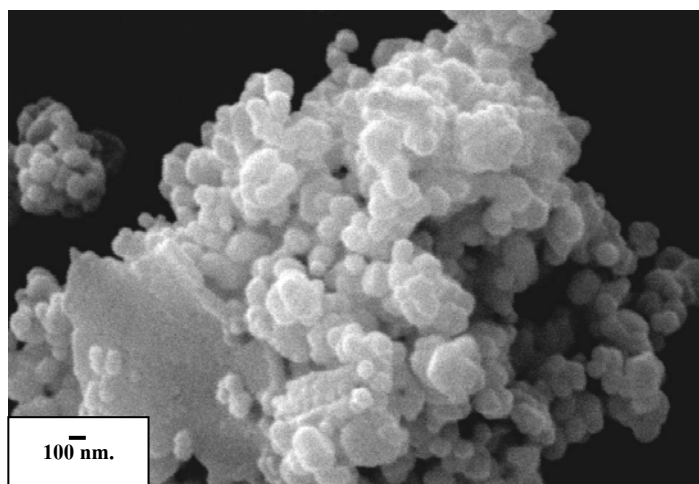
รูปที่ 3.7 แสดงการกระจายขนาดอนุภาคของสารผสมระหว่างซีเรียและซามาเรียหลังจากบดด้วยเครื่องบดความเร็วสูง (High speed mill) เป็นเวลา 15 นาที ซึ่งเป็นเวลาที่ใช้ในการเตรียมสารผสมในงานวิจัยนี้ การกระจายขนาดของอนุภาคสารผสมดังกล่าวเมื่อเทียบกับสารตั้งต้นก่อนทำการบดพบว่าอนุภาคส่วนใหญ่จากเดิมที่มีขนาดอยู่ในช่วง 1-30 ไมโครเมตร ถูกบดลดขนาดลงไปทำให้โดยส่วนใหญ่มีขนาดอยู่ในช่วงต่ำกว่า 1 ไมโครเมตรลงมา แต่ก็ยังคงมีอนุภาคขนาดใหญ่เหลืออยู่บางส่วน ซึ่งจากตารางที่ 3.2 จะเห็นว่าแม้การบดเป็นเวลา 15 นาที จะทำให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของสารผสมลดลงเมื่อเทียบกับขนาดอนุภาคเฉลี่ยของสารตั้งต้น แต่ก็ยังคงมีขนาดใหญ่มากเมื่อเทียบกับอนุภาคของสารตั้งต้นที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET

ตารางที่ 3.2 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของอนุภาคเซรามิก

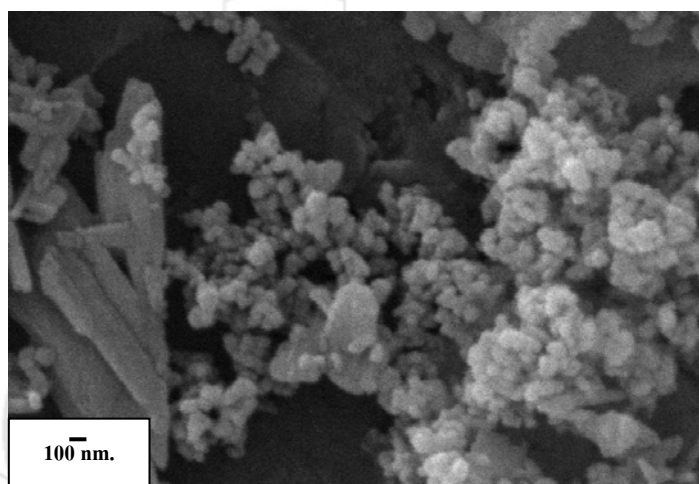
อนุภาคเซรามิก	ขนาดอนุภาคจากการ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET* (นาโนเมตร)	ขนาดอนุภาค D[4,3] จากเครื่องวัด การกระจายตัวของขนาดอนุภาค (ไมโครเมตร)
ซีเรีย (CeO_2)	50-80	7.29±0.18
ซามาเรีย (Sm_2O_3)	30-50	7.63±0.08
อิตเทรีย (Y_2O_3)	30-50	8.63±0.19
สารผสม SDC บด 15 นาที	-	5.75±0.05

*หมายเหตุ: ข้อมูลจากบริษัท Inframat Advanced Materials, USA

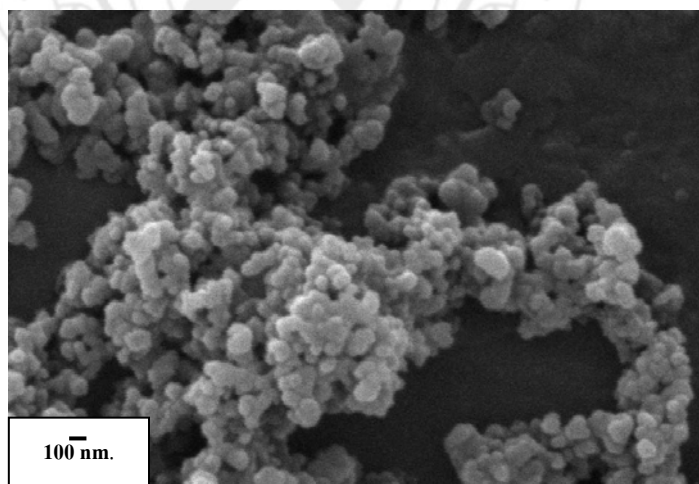
(ก)



(ข)

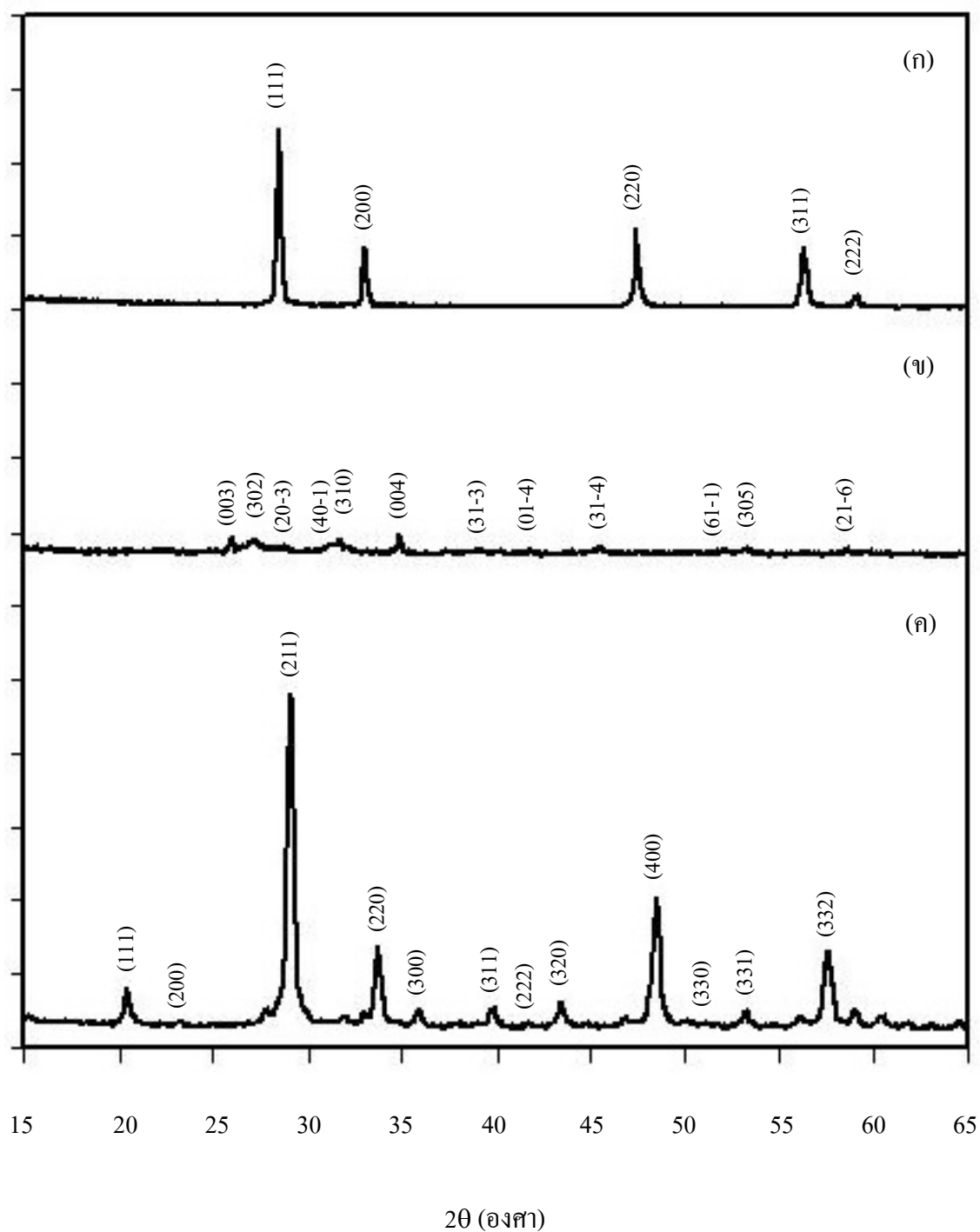


(ค)



รูปที่ 3.8 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของอนุภาค (ก) ซีเรีย (CeO_2) (ข) ซามาเรีย (Sm_2O_3) และ (ค) อิทเทรีย (Y_2O_3)

2. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

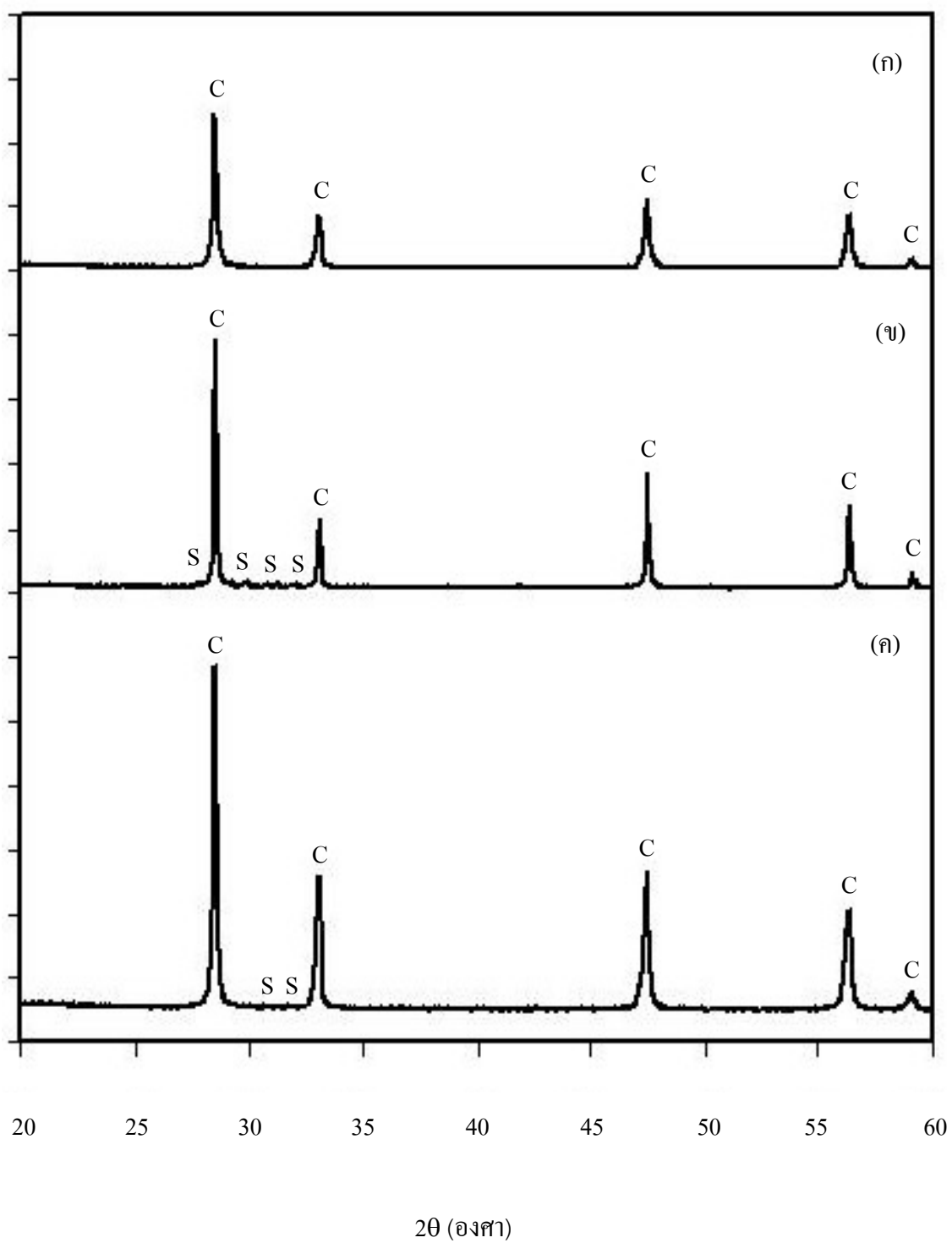


รูปที่ 3.9 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ (ก) อนุภาคซีเรีย (CeO_2) (ข) อนุภาคซามาเรีย (Sm_2O_3) (ค) อนุภาคอิทเทรีย (Y_2O_3)

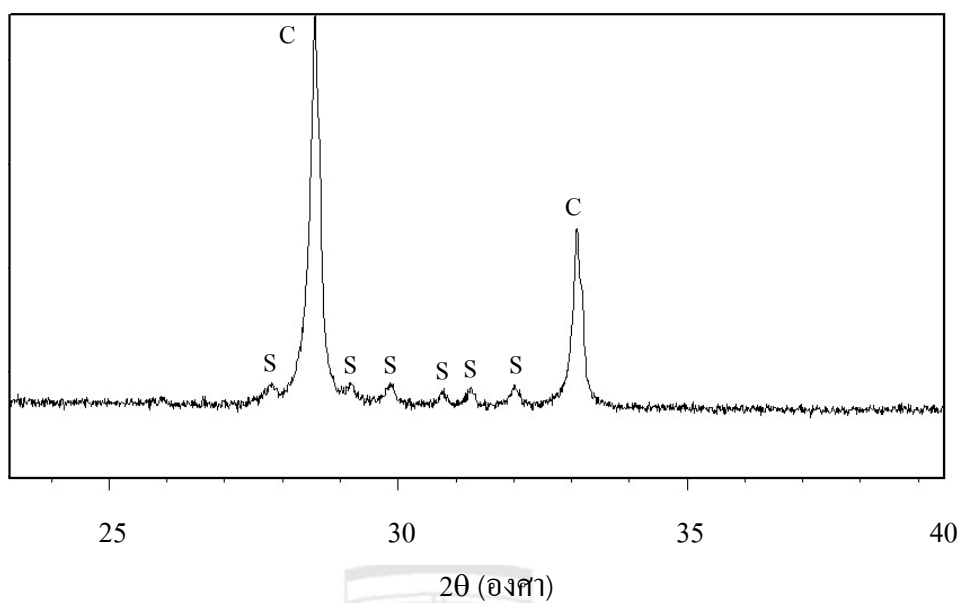
การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารตั้งต้นประกอบด้วยอนุภาคซีเรีย (CeO_2) ซามาเรีย (Sm_2O_3) และอิตเทรียมแสดงดังรูปที่ 3.9 จากผลการทดลองพบว่าผงเซรามิกทั้ง 3 ชนิดที่ใช้เป็นสารตั้งต้นมีความเป็นผลึกอย่างชัดเจน ซึ่งจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยใช้โปรแกรม PANalytical X'pert highcore plus พบว่าอนุภาคซีเรียมีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกฟลูออไรต์ (อ้างอิงตาม ICDD หมายเลข 04-0593) เช่นเดียวกับอิตเทรียม (อ้างอิงตาม ICSD หมายเลข 83-0927) ขณะที่อนุภาคซามาเรียมีโครงสร้างเป็นแบบโมโนคลินิก (อ้างอิงตาม ICDD หมายเลข 84-1878)

เนื่องจากการวิจัยในตอนต้นที่ 1 เป็นการศึกษาการเตรียมและวิเคราะห์ขั้นตอนของสารซีเรียที่เจือด้วยซามาเรีย (SDC) ดังนั้นหลังจากเตรียมสารซีเรียที่เจือด้วยซามาเรีย ผู้วิจัยได้ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 และ 1300 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาการเกิดการแทนที่ (Solid solution) ของซามาเรียในโครงสร้างของซีเรีย โดยผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของอนุภาคซีเรียที่เจือด้วยซามาเรีย 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมล หลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิดังกล่าวเปรียบเทียบกับอนุภาคซีเรียที่ยังไม่ได้มีการเจือซามาเรียเป็นดังรูปที่ 3.10

ผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส โครงสร้างผลึกของอนุภาคซีเรียและซามาเรีย ยังคงมีการแยกกันอย่างชัดเจน เนื่องจากยังพบฟิสิกของซามาเรียที่มุม 2θ ระหว่าง 27-32 องศา (รูปที่ 3.11) ตรงกับโครงสร้างเริ่มต้นของผงซามาเรียในรูปที่ 3.9 เช่นเดียวกับการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส แม้ว่าจะเกิดการแทนที่ของซามาเรียในโครงสร้างของซีเรียได้มากขึ้น เนื่องจากฟิสิกของซามาเรียมีการหายไปบางส่วน แต่ก็ยังพบฟิสิกของซามาเรียแยกออกจากซีเรีย แสดงว่าอุณหภูมิดังกล่าวยังไม่สูงพอ ที่จะทำให้เกิดการแทนที่ของซามาเรียในโครงสร้างของซีเรียได้อย่างสมบูรณ์ จึงยังคงมีโครงสร้างผลึก 2 แบบอยู่ร่วมกันนั่นคือ โครงสร้างแบบคิวบิกของซีเรียและโครงสร้างแบบโมโนคลินิกของซามาเรีย



รูปที่ 3.10 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ (ก) อนุภาคซีเรีย (CeO_2) (ข) อนุภาคซีเรียเจือด้วยซามาเรีย (SDC) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และ (ค) 1300 องศาเซลเซียส (C = ซีเรีย, S = ซามาเรีย)



รูปที่ 3.11 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของอนุภาคซีเรียเจือด้วยขามาเรีย (SDC) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส แสดงฟลักของขามาเรียที่มุม 2θ ระหว่าง 27-32 องศา (C = ซีเรีย, S = ขามาเรีย)

3.2.2 ผลการวิเคราะห์ชั้นทดสอบของสารประกอบซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียออกไซด์ (SDC)

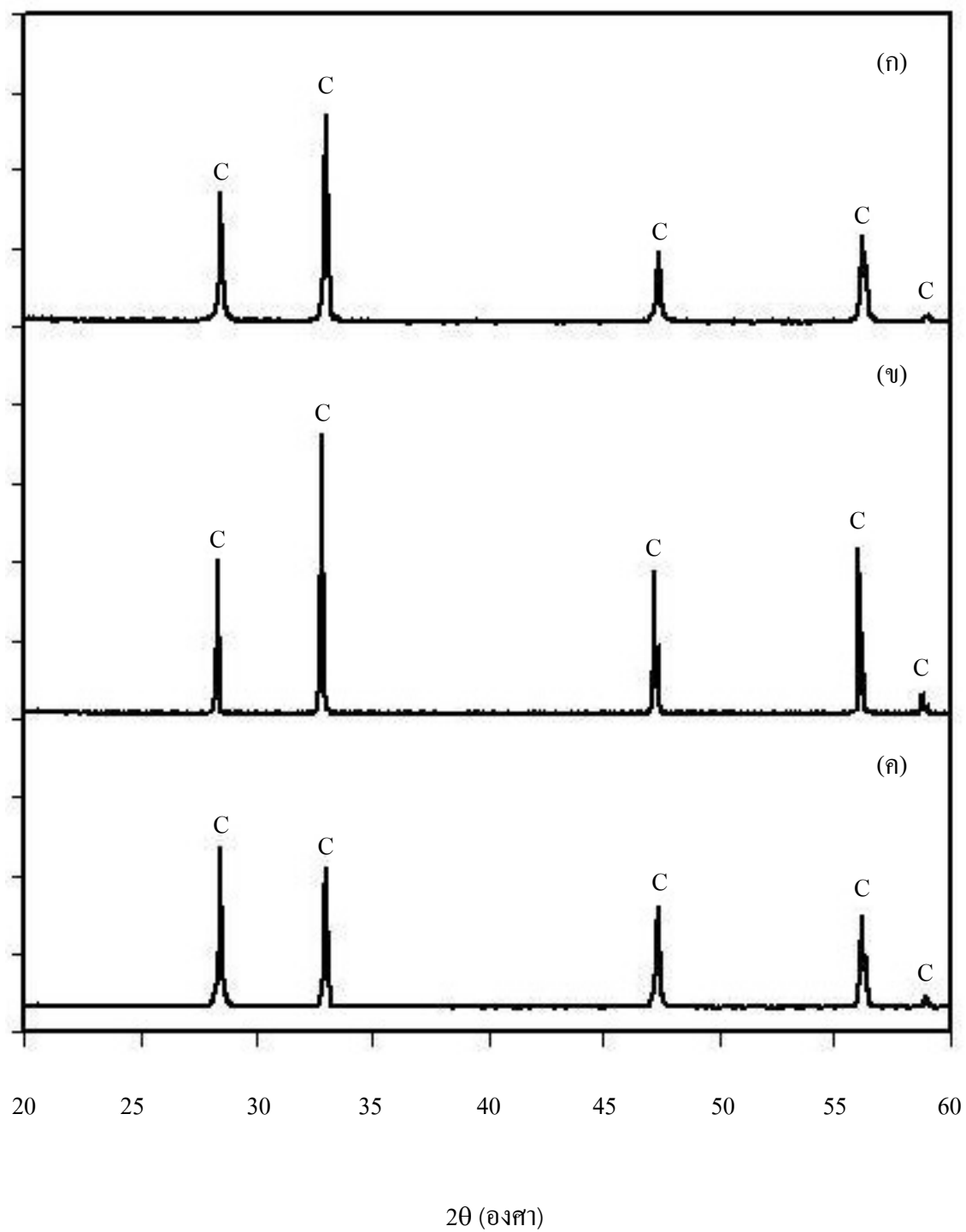
เพื่อให้ง่ายต่อการอธิบาย ผู้วิจัยได้กำหนดรหัสย่อของชั้นทดสอบดังต่อไปนี้

ตารางที่ 3.3 รหัสย่อของชั้นทดสอบ SDC

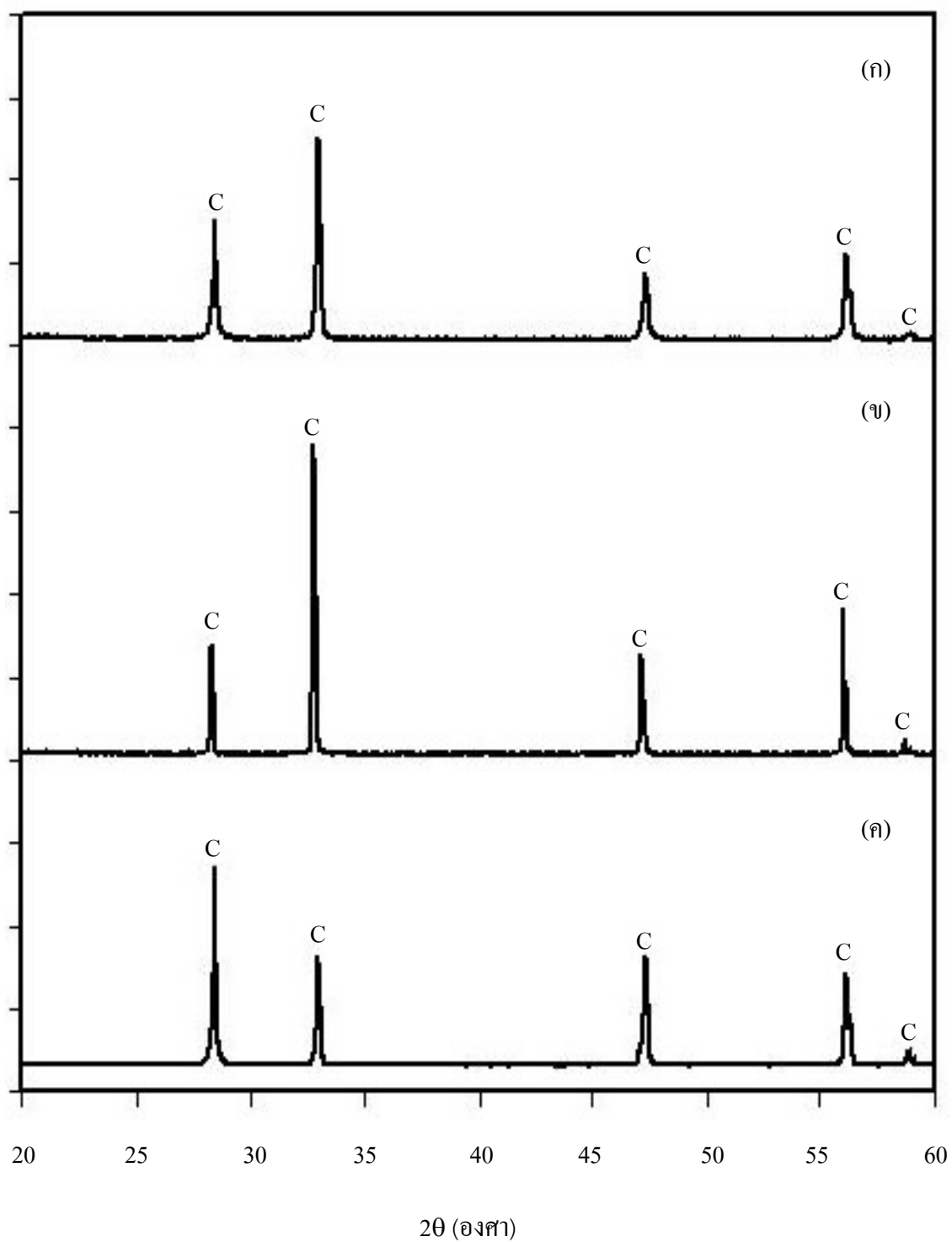
รหัสย่อ	Ce ⁴⁺	Sm ³⁺
10SDC	90	10
15SDC	85	15
20SDC	80	20

1. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

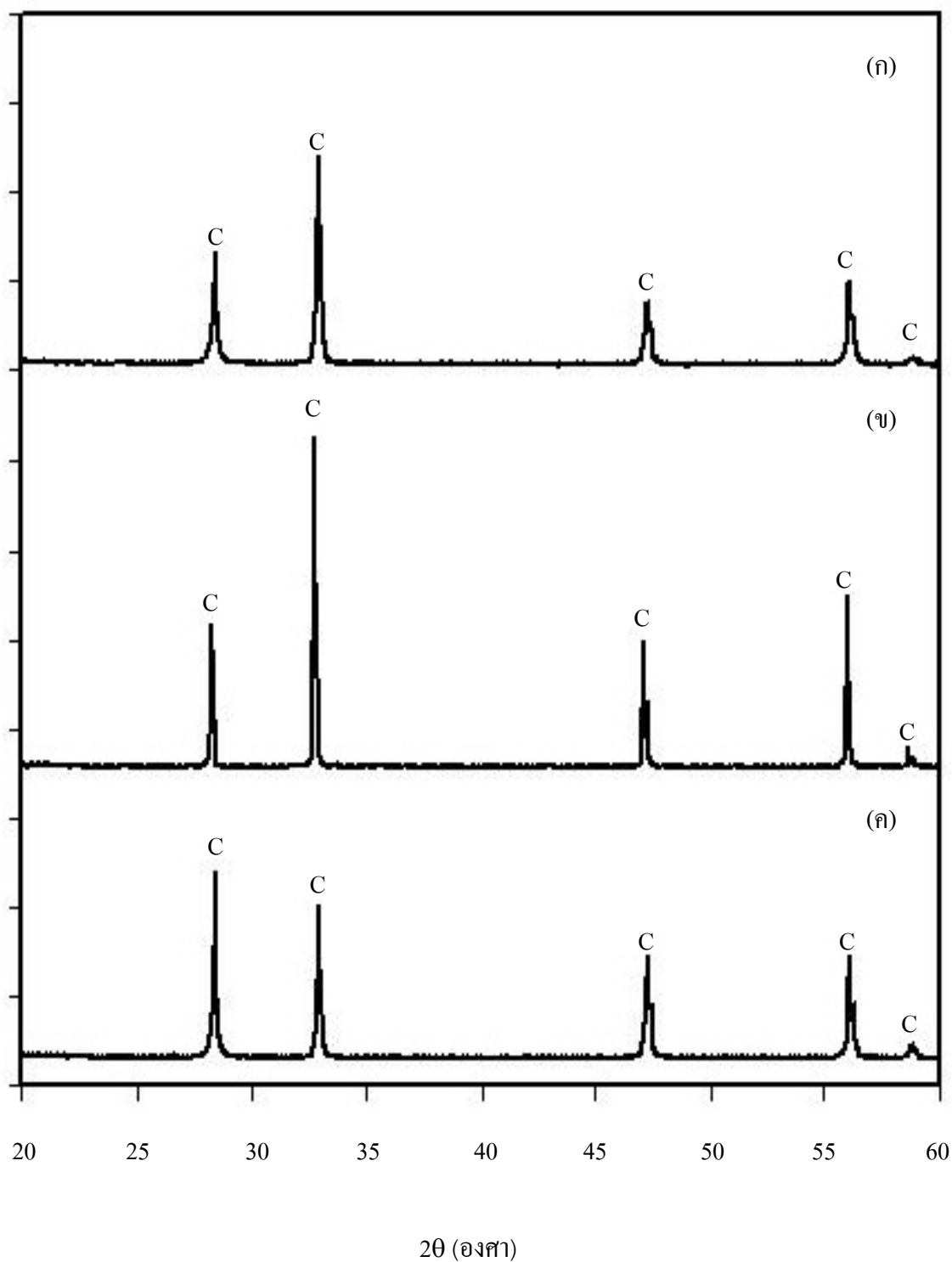
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นทดสอบ 10SDC 15SDC และ 20SDC ที่ผ่านการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 3.12-3.14 ตามลำดับ ขณะที่รูปที่ 3.15 เป็นผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นทดสอบที่มีการเจือซามาเรียในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์พบว่าหลังจากเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส ชั้นทดสอบทั้ง 3 อัตราส่วนไม่พบฟิสิกของซามาเรียที่มุม 2θ ระหว่าง 27-32 องศา ดังเช่นโครงสร้างผลึกของอนุภาคที่เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1200 และ 1300 องศาเซลเซียส ในรูปที่ 3.11 เป็นไปได้ว่าที่อุณหภูมิดังกล่าวซามาเรียไอออนสามารถเข้าแทนที่ในโครงสร้างของซีเรียได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นโครงสร้างผลึกที่วิเคราะห์ได้จึงเป็นโครงสร้างแบบคิวบิกฟลูออไรด์เช่นเดียวกับของซีเรียเพียงโครงสร้างเดียว ขณะที่ผลของปริมาณซามาเรียที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึก ในรูปที่ 3.15 ไม่พบความแตกต่างของโครงสร้างผลึกเมื่อมีการเพิ่มปริมาณซามาเรีย โดยชั้นทดสอบทั้ง 3 อัตราส่วนต่างแสดงโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกฟลูออไรด์ เช่นเดียวกับโครงสร้างผลึกของสารตั้งต้นซีเรีย



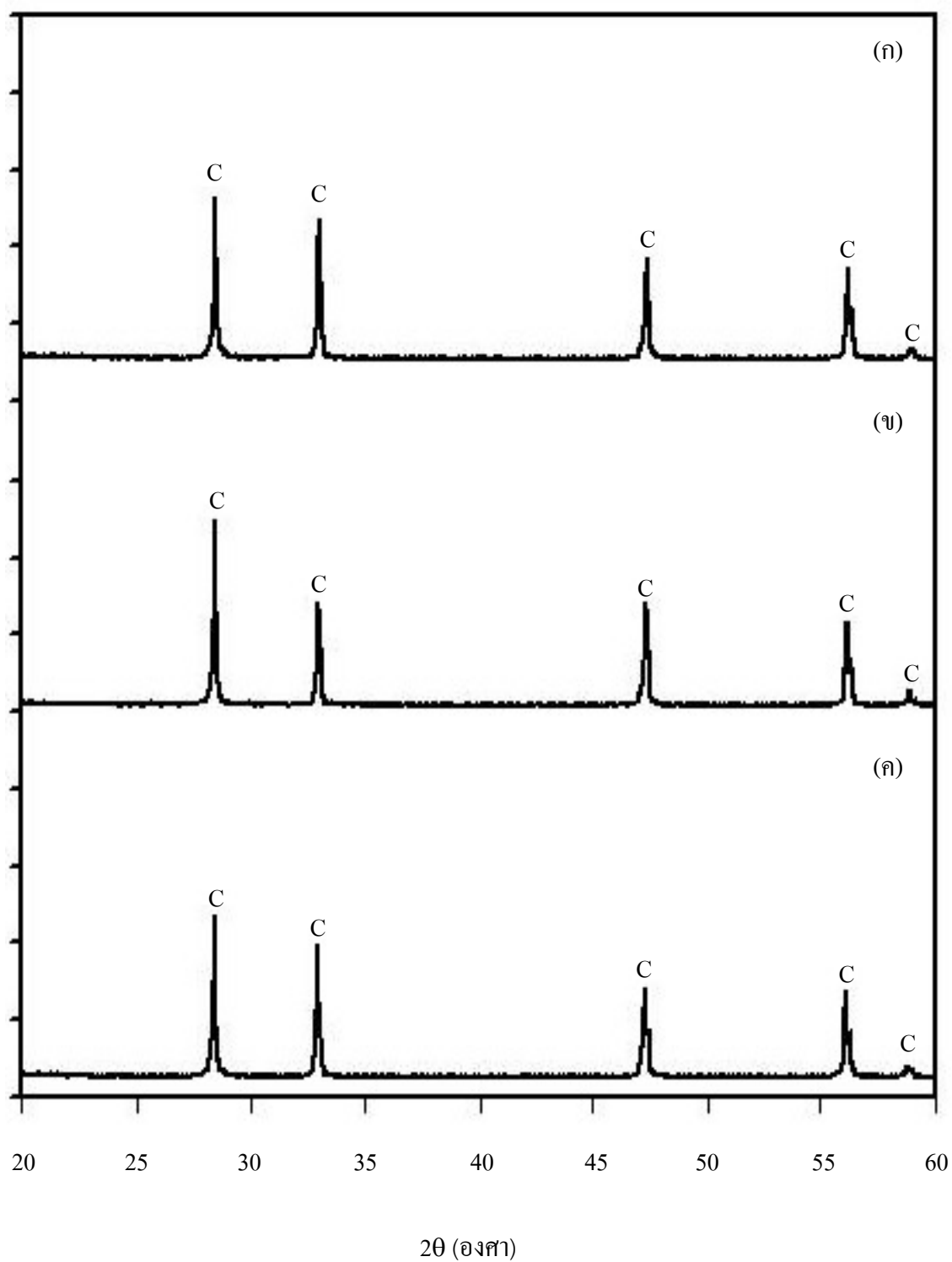
รูปที่ 3.12 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นทดสอบ 10SDC หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ (ก) 1400 องศาเซลเซียส (ข) 1500 องศาเซลเซียส และ (ค) 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (C = ซีเรีย)



รูปที่ 3.13 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของซินทอสบ 15SDC หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ (ก) 1400 องศาเซลเซียส (ข) 1500 องศาเซลเซียส และ (ค) 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (C = ซิเรีย)



รูปที่ 3.14 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นทดสอบ 20SDC หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ (ก) 1400 องศาเซลเซียส (ข) 1500 องศาเซลเซียส และ (ค) 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (C = ซีเรีย)

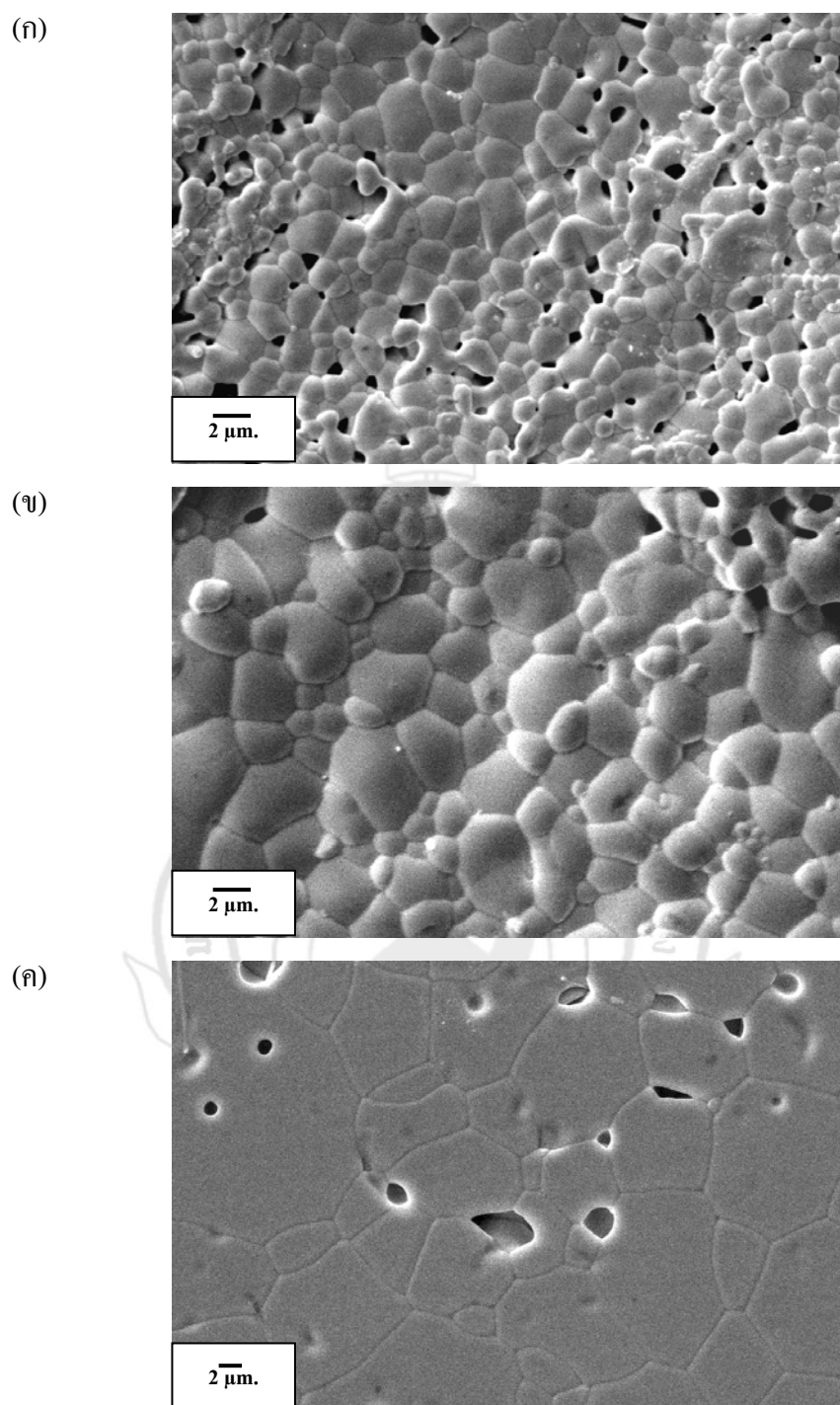


รูปที่ 3.15 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของซินทดสอบ (ก) 10SDC (ข) 15SDC และ (ค) 20SDC หลังเผาอบที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (C = ซีเรีย)

2. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค

รูปที่ 3.16-3.21 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของขึ้นทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยรูปที่ 3.16-3.18 แสดงผลของอุณหภูมิในการเผาอบผนึกที่มีต่อโครงสร้างทางจุลภาคของขึ้นทดสอบซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียในปริมาณต่างๆ ขณะที่รูปที่ 3.19-3.21 เป็นการแสดงผลของปริมาณซามาเรียที่มีต่อโครงสร้างทางจุลภาคของขึ้นทดสอบหลังอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ตามลำดับ

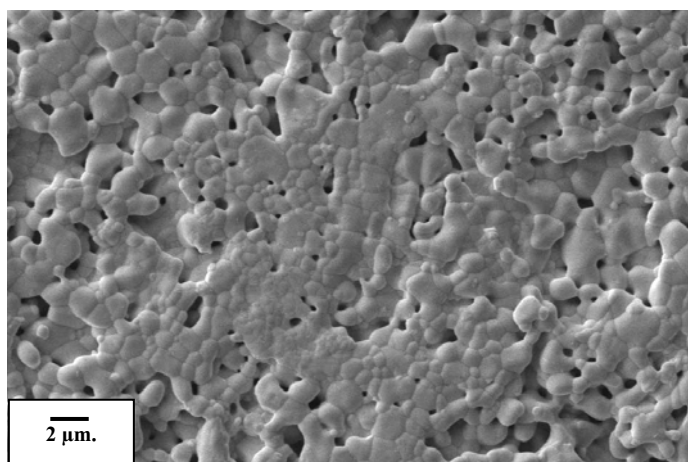
ผลของอุณหภูมิในการอบผนึกที่มีต่อโครงสร้างทางจุลภาคในรูปที่ 3.16-3.18 พบว่าที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส อนุภาคของขึ้นทดสอบทั้ง 3 อัตราส่วนเริ่มเกิดการอบผนึก แต่ยังคงมีรูพรุนเปิดทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่จำนวนมาก หลังจากเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผนึกเป็น 1500 องศาเซลเซียส พบว่าการอบผนึกเกิดได้มากขึ้นทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น รูพรุนภายในขึ้นทดสอบจึงมีปริมาณลดลง แต่หลังจากเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผนึกเป็น 1600 องศาเซลเซียส พบว่าเกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นมากและยังพบรูพรุนบริเวณภายในเกรน ซึ่งเป็นผลมาจากการการเพิ่มขนาดอย่างรวดเร็วของเกรน ขณะที่รูพรุนที่เหลือหลังการเผาที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส ส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นรูพรุนปิดและอยู่ที่บริเวณขอบเกรนหรือจุดร่วมระหว่าง 3 เกรน (Triple point)



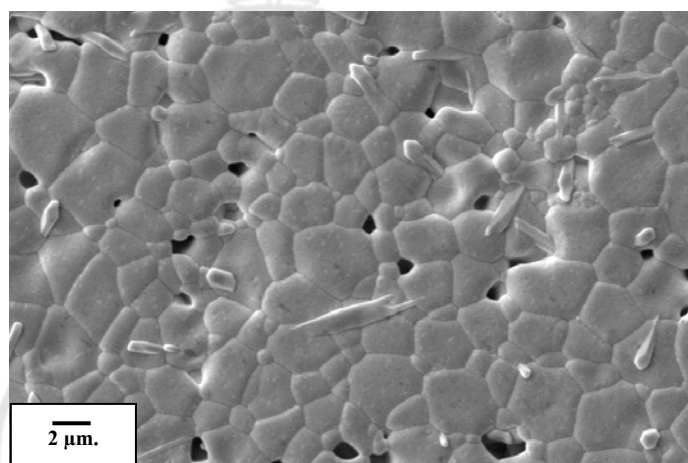
รูปที่ 3.16 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 10SDC หลังเผาอบพนักที่อุณหภูมิ

(ก) 1400 (ข) 1500 และ (ค) 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

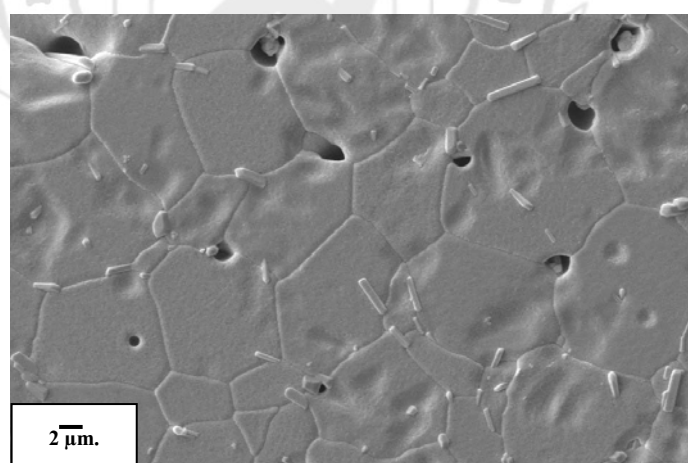
(ก)



(ข)

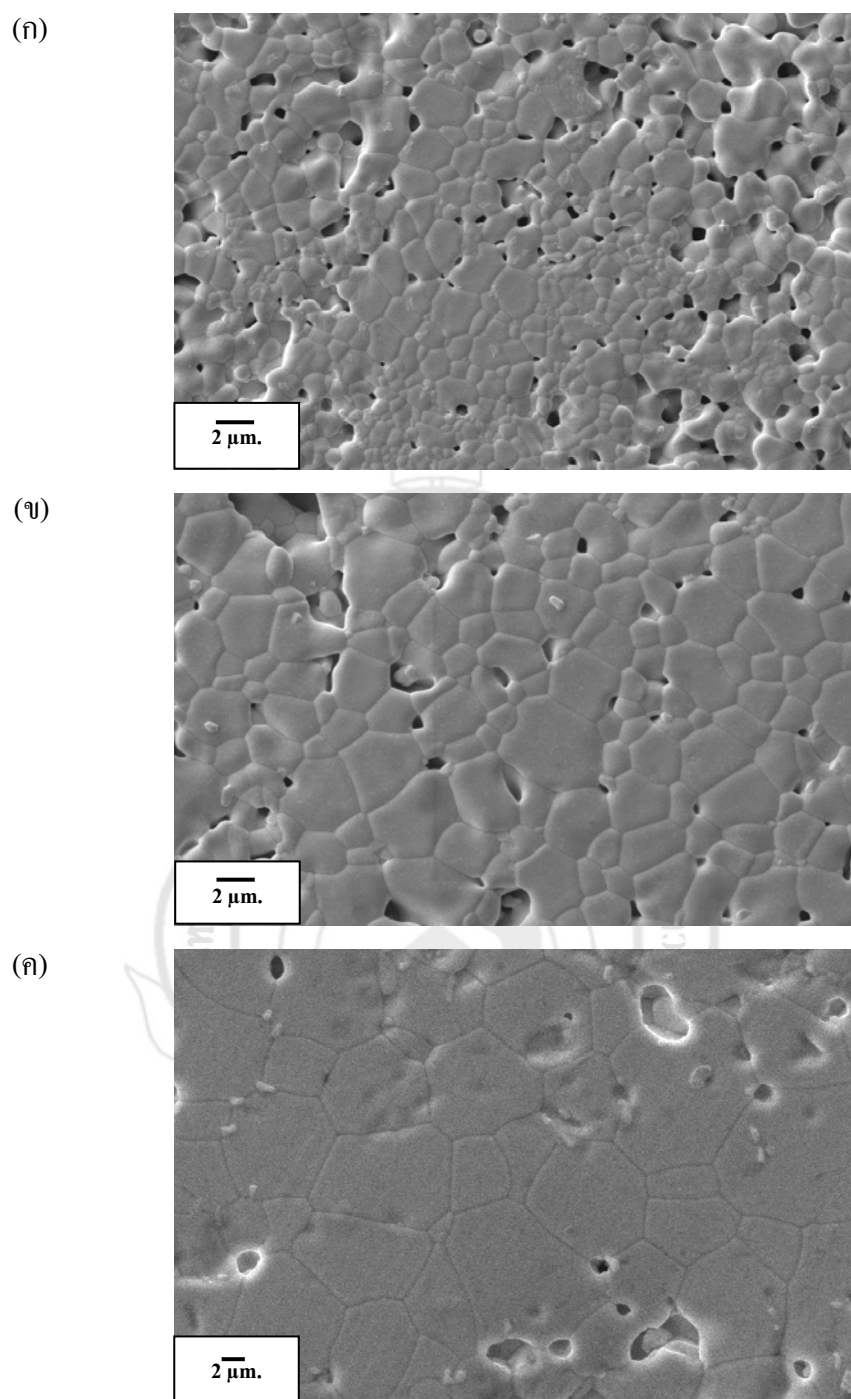


(ค)



รูปที่ 3.17 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของขั้วทดสอบ 15SDC หลังเผาอบพูนที่อุณหภูมิ

(ก) 1400 (ข) 1500 และ (ค) 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



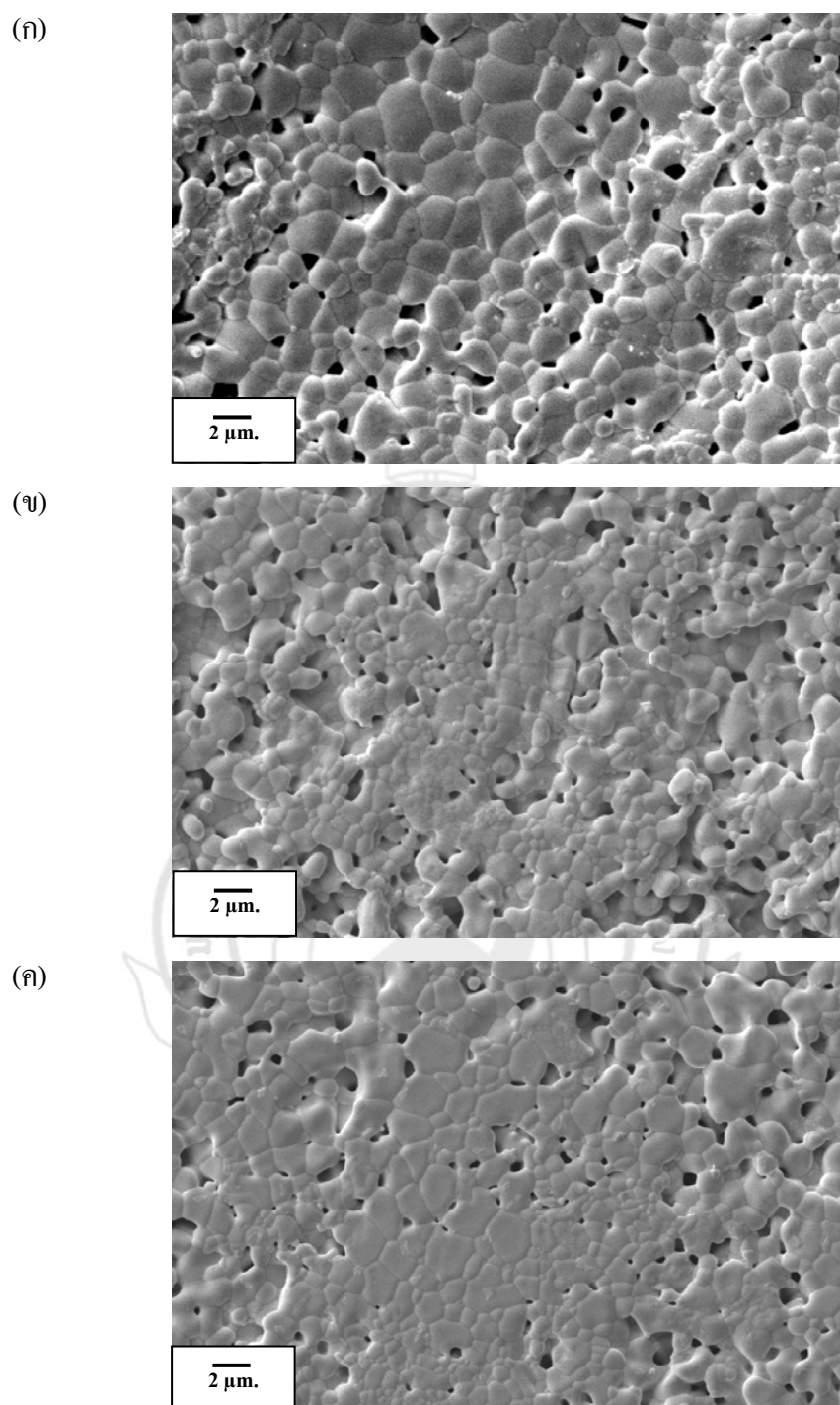
รูปที่ 3.18 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 20SDC หลังเผาอบพูนที่อุณหภูมิ

(ก) 1400 (ข) 1500 และ (ค) 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

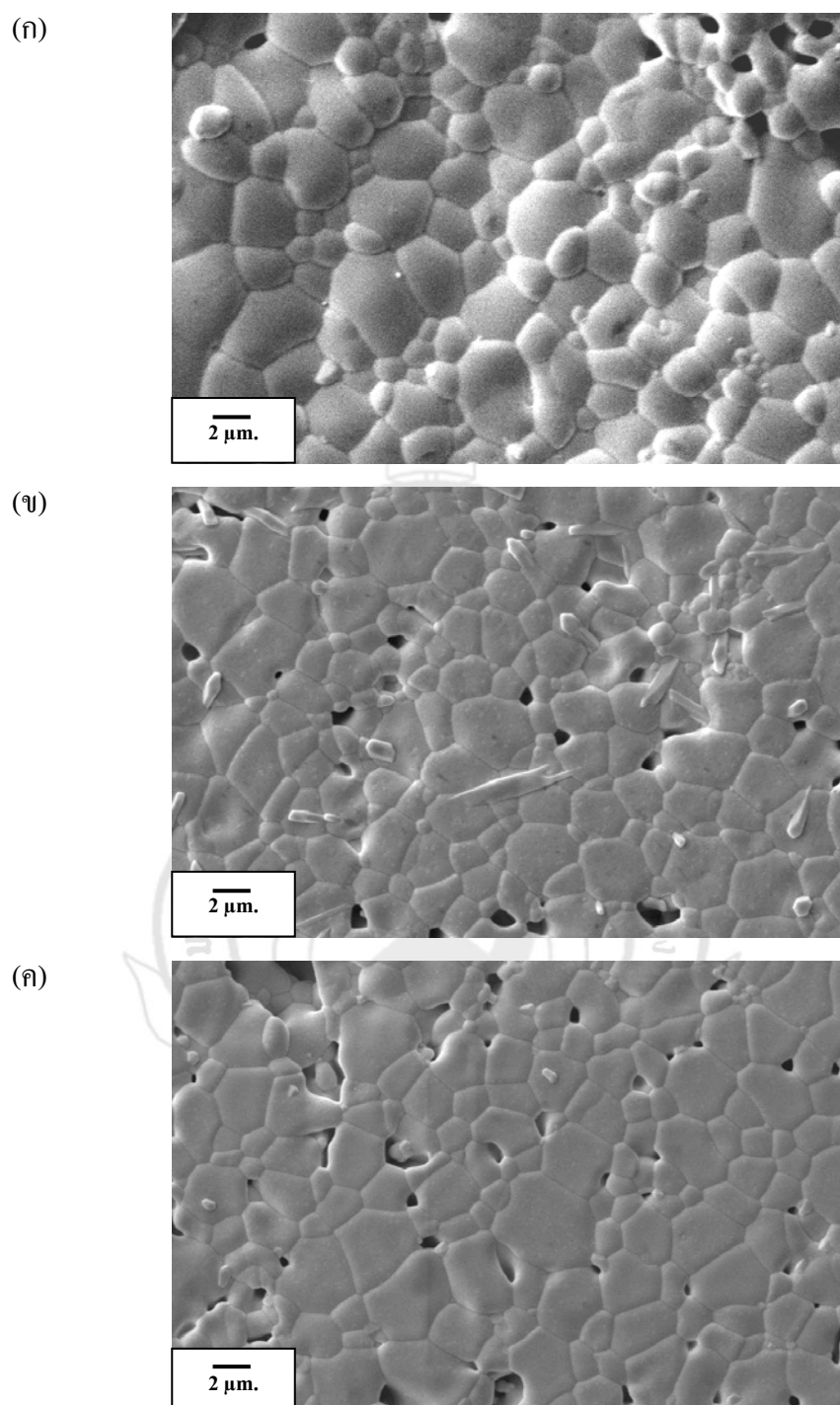
ผลของปริมาณขามาเรียที่มีต่อโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ หลังเผาอบ
 ผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส แสดงในรูปที่ 3.18 ลักษณะโดยทั่วไปของชั้นทดสอบทั้ง 3
 อัตราส่วน มีความคล้ายคลึงกัน นั่นคือพบรูพรุนปริมาณมาก แต่ความแตกต่างที่สังเกตเห็นได้ชัดคือ
 ขนาดเกรนภายในชั้นทดสอบ ซึ่งพบว่าชั้นทดสอบที่มีขามาเรียปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (รูป
 ที่ 3.18 (ก)) มีขนาดเกรนที่ใหญ่กว่าและกระจายตัวค่อนข้างสม่ำเสมอเมื่อเทียบกับชั้นทดสอบอีก 2
 อัตราส่วน ซึ่งมีทั้งเกรนขนาดเล็กและขนาดใหญ่คละกัน

รูปที่ 3.19 แสดงผลของปริมาณขามาเรียที่มีต่อโครงสร้างทางจุลภาคของชั้น
 ทดสอบหลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ลักษณะโดยทั่วไปพบว่าเมื่อปริมาณขามา
 เรียเพิ่มขึ้นการแน่นตัวของชั้นทดสอบกลับลดลง สังเกตได้จากรูพรุนหลังการอบผนึกที่มีปริมาณ
 เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณขามาเรียเพิ่มขึ้นจาก 10 เป็น 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ขณะที่ขนาดเกรน
 ของแต่ละชั้นทดสอบค่อนข้างใกล้เคียงกัน

ผลของปริมาณขามาเรียที่มีต่อโครงสร้างทางจุลภาค ของชั้นทดสอบหลังเผาอบ
 ผนึกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส แสดงในรูปที่ 3.20 พบว่าที่อุณหภูมินี้การอบผนึกเกิดขึ้นอย่าง
 มากทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ แต่หลังการเผายังคงมีรูพรุนซึ่งเป็นลักษณะของรูพรุนปิดเหลืออยู่ที่
 บริเวณขอบเกรนและจุดร่วมระหว่าง 3 เกรน นอกจากนี้ชั้นทดสอบ 10SDC และ 15SDC
 (รูปที่ 3.20 (ก) และ (ข)) ยังพบรูพรุนภายในเกรนซึ่งเป็นผลมาจากการขยายขนาดอย่างรวดเร็วของ
 เกรน

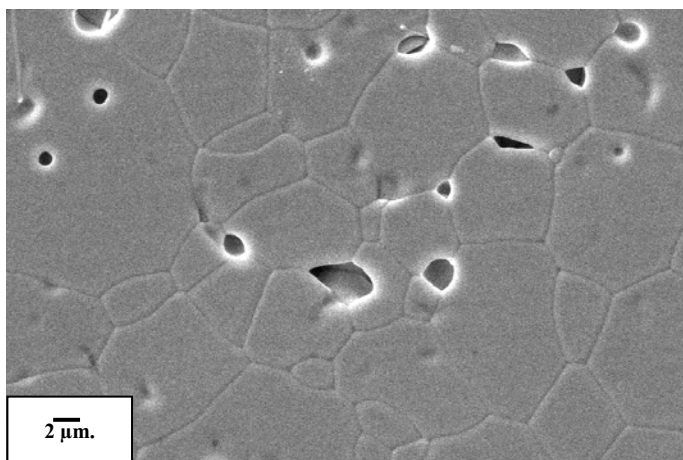


รูปที่ 3.19 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ (ก) 10SDC (ข) 15SDC และ (ค) 20SDC หลังเผาอบพูนที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

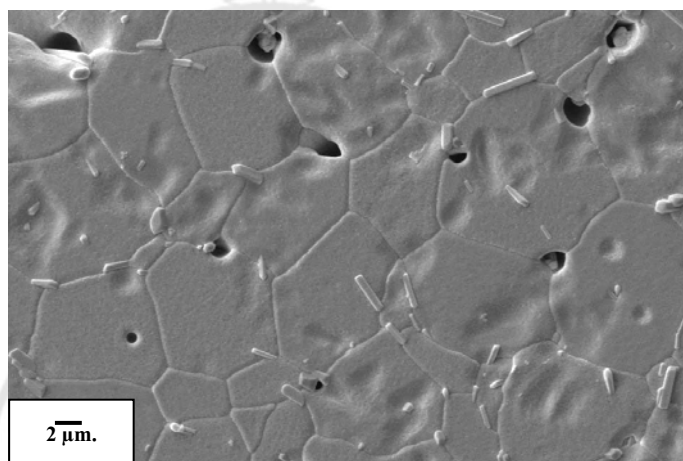


รูปที่ 3.20 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นทดสอบ (ก) 10SDC (ข) 15SDC และ (ค) 20SDC หลังเผาอบพ่นที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

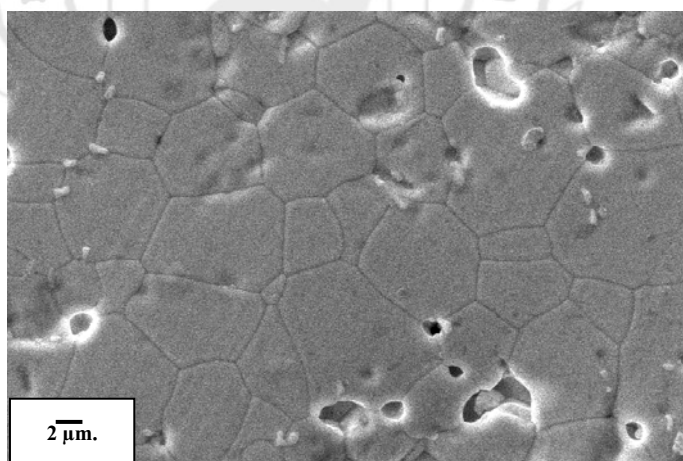
(ก)



(ข)



(ค)

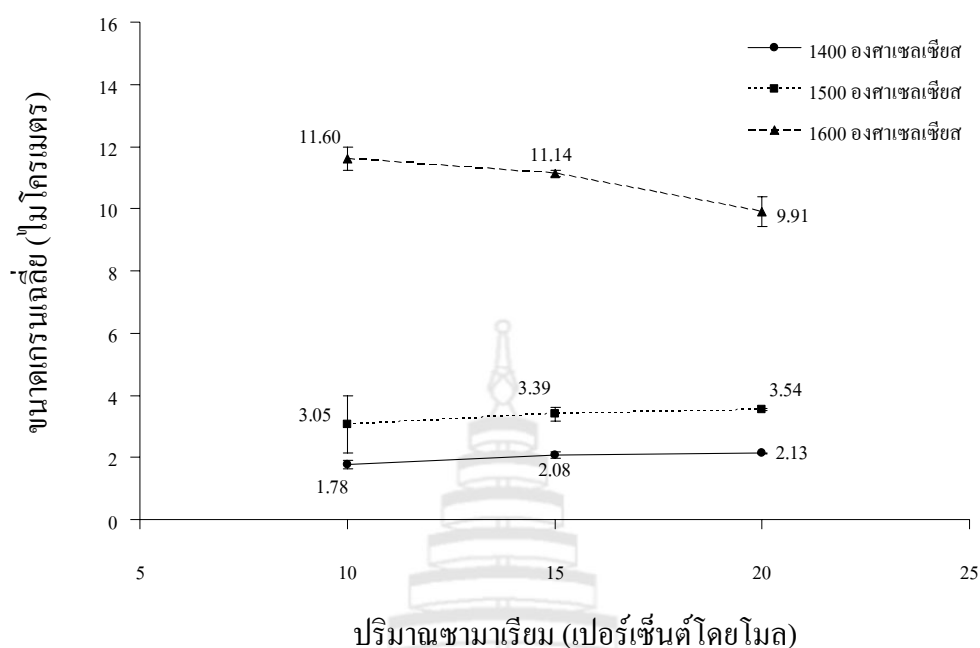


รูปที่ 3.21 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ (ก) 10SDC (ข) 15SDC และ (ค) 20SDC หลังเผาอบพนักที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

3. ผลการวัดขนาดเกรน

จากโครงสร้างทางจุลภาคข้างต้น นำมาทำการหาขนาดเฉลี่ยของเกรนโดยใช้เทคนิค Line interception โดยผลการวัดขนาดเฉลี่ยของเกรนหลังการเผาอบผนึกของชิ้นทดสอบแสดงไว้ในรูปที่ 3.22 พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผนึกมีผลทำให้ชิ้นทดสอบมีขนาดเกรนเฉลี่ยสูงขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 1500 เป็น 1600 องศาเซลเซียส พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยใหญ่ขึ้นอย่างรวดเร็วจากเดิมประมาณ 3-4 ไมโครเมตร เป็น 9-11 ไมโครเมตร ดังนั้นชิ้นทดสอบทุกอัตราส่วนที่อบผนึกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส จึงมีขนาดเกรนเฉลี่ยสูงสุด โดยพบว่าชิ้นทดสอบ 10SDC 15SDC และ 20SDC มีขนาดเกรนเฉลี่ยเป็น 11.60 11.14 และ 9.91 ไมโครเมตร ตามลำดับ

จากผลการวัดขนาดเฉลี่ยของเกรนข้างต้น เมื่อพิจารณาผลของปริมาณขามาเรียที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดเฉลี่ยของเกรนพบว่า ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นทดสอบจากทั้ง 3 อุณหภูมิการเผาอบมีการเปลี่ยนแปลงที่แตกต่างกัน โดยพบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นทดสอบหลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 และ 1500 องศาเซลเซียส มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อปริมาณขามาเรียเพิ่มขึ้น ขณะที่ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส กลับมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของขามาเรีย ดังนั้นที่อุณหภูมิเผาอบผนึก 1400 และ 1500 องศาเซลเซียส ชิ้นทดสอบ 20SDC ให้ขนาดเกรนเฉลี่ยสูงสุดเป็น 2.13 และ 3.54 ไมโครเมตร ตามลำดับ ขณะที่อุณหภูมิเผาอบผนึก 1600 องศาเซลเซียส ชิ้นทดสอบ 10SDC ให้ขนาดเกรนเฉลี่ยสูงสุดเป็น 11.60 ไมโครเมตร

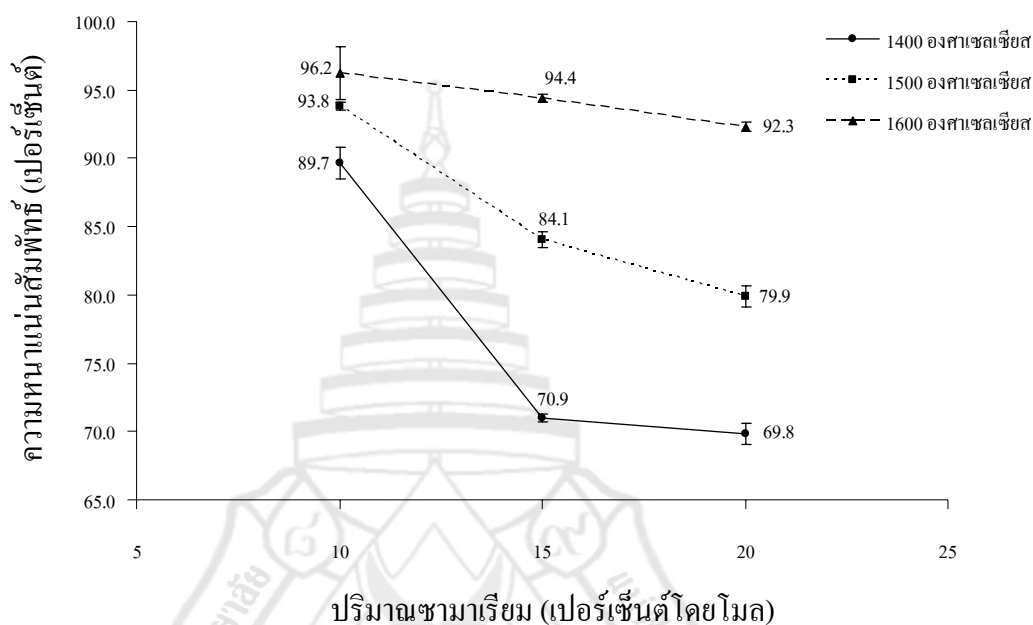


รูปที่ 3.22 ผลของปริมาณขามาเริ่มที่มีต่อขนาดเกรนเฉลี่ย ของชั้นทดสอบ SDC หลังเผาอบผนิกที่อุณหภูมิ 1400 - 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

จากผลการวัดขนาดของเกรนหลังการเผาอบผนิก เมื่อเปรียบเทียบกับกราฟกระจายของขนาดอนุภาคสารผสมก่อนทำการอัดขึ้นรูปในรูปที่ 3.7 พบว่าหลังเผา เกรนที่ได้มีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคก่อนการเผาอบผนิกซึ่งมีขนาดอนุภาคส่วนใหญ่เล็กกว่า 1 ไมโครเมตร โดยเมื่อเทียบกับขนาดอนุภาคเฉลี่ยก่อนการเผาอบผนิกพบว่าหลังเผาที่อุณหภูมิ 1400 และ 1500 องศาเซลเซียส เกรนมีขนาดเฉลี่ยมากกว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยก่อนการเผาประมาณ 3-4 ไมโครเมตร แต่หลังจากเผาอบผนิกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส ขนาดเฉลี่ยของเกรนเพิ่มขึ้นจากขนาดอนุภาคเฉลี่ยก่อนการเผาอย่างมากประมาณ 10-11 ไมโครเมตร แสดงให้เห็นการโตอย่างรวดเร็วของเกรนที่อุณหภูมิเผาอบผนิกสูงกว่า 1500 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามขนาดเกรนที่ได้หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 1400-1600 องศาเซลเซียส ก็ยังคงมีขนาดใหญ่กว่าขนาดอนุภาคของสารตั้งต้นมาก ซึ่งแสดงให้เห็นถึงผลของการเกาะตัวกันของอนุภาคดังที่กล่าวในหัวข้อ 3.2.1.1 จึงส่งผลให้หลังการเผาอบผนิกพบรูพรุนขนาดต่างๆ และการกระจายขนาดของเกรนที่ไม่สม่ำเสมอภายในชั้นทดสอบ โดยลักษณะดังกล่าวยังส่งผลต่อความหนาแน่นและความแข็งแรงของชั้นทดสอบซึ่งจะได้กล่าวในหัวข้อถัดไป

4. ผลการวัดความหนาแน่น

ผู้วิจัยทำการหาความหนาแน่นจากมวลและปริมาตรของชิ้นทดสอบ ก่อนจะนำมาคำนวณหาความหนาแน่นสัมพัทธ์โดยเทียบเป็นร้อยละของความหนาแน่นเชิงทฤษฎี ที่อธิบายในหัวข้อ 3.1.2 ข้อ 4.) ย่อย โดยผลการหาค่าความหนาแน่นแสดงไว้ในรูปที่ 3.23



รูปที่ 3.23 ผลของปริมาณขามาเรียมที่มีต่อค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ ของชิ้นทดสอบ SDC หลังเผาอบผนิกที่อุณหภูมิ 1400-1600 อกสาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ผลการทดลองพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผนิก มีผลทำให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นทดสอบเพิ่มขึ้นเนื่องมาจากเกิดการอบผนิกได้ดีขึ้น โดยชิ้นทดสอบ 10SDC 15SDC และ 20SDC หลังจากอบผนิกที่อุณหภูมิ 1600 อกสาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่ามีค่าความหนาแน่นสูงสุดเป็น 96.2 93.8 และ 89.7 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

ขณะที่การเพิ่มปริมาณขามาเรียมมีผลทำให้ความหนาแน่นของชิ้นทดสอบลดลง โดยพบว่าชิ้นทดสอบ 10SDC มีค่าความหนาแน่นสูงสุดเป็น 89.7 93.8 และ 96.2 เปอร์เซ็นต์ หลังจากอบผนิกที่อุณหภูมิ 1400 1500 และ 1600 อกสาเซลเซียส ตามลำดับ การที่ชิ้นทดสอบมีความหนาแน่นลดลงเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของขามาเรียม แสดงให้เห็นว่าปริมาณของขามาเรียมมีผลต่อการอบผนิกของชิ้นทดสอบ โดยคาดว่า การเพิ่มปริมาณของขามาเรียมจะไปขัดขวางการเกิดการอบผนิกของชิ้นทดสอบ จึงทำให้ความหนาแน่นของชิ้นทดสอบมีค่าลดลง ผลการทดลองดังกล่าวมี

ลักษณะเช่นเดียวกับงานวิจัยของ Li และคณะ (Li, Ikegami & Mori, 2004) โดยได้อธิบายสาเหตุการลดลงของค่าความหนาแน่นเมื่อปริมาณซามาเรียสูงขึ้นว่า เป็นผลเนื่องจากซามาเรียไอออน (Sm^{3+}) มีประจุเป็น 3+ ทำให้มีความเป็นลบเด่นกว่าซีเรียมไอออน (Ce^{4+}) ซึ่งมีประจุเป็น 4+ ดังนั้นจึงจะพบซามาเรียไอออนจำนวนมากที่บริเวณขอบเกรน เนื่องจากผลของแรงดึงดูดระหว่างไอออน 2 ชนิดที่มีประจุต่างกัน (Space charge effect) และการที่มีซามาเรียไอออนปริมาณมากที่บริเวณขอบเกรน จะทำให้เกิดความแตกต่างของปริมาณซามาเรียไอออนระหว่างภายในเกรนและขอบเกรน ส่งผลต่อการรบกวนการเคลื่อนที่ของขอบเกรน (Drag effect) และขัดขวางการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นและขนาดเกรนระหว่างการอบพ่น

อย่างไรก็ตามความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นทดสอบในงานวิจัยนี้ ยังคงมีค่าต่ำกว่าเมื่อเทียบกับงานวิจัยของ Li และอีกหลายงานวิจัย (Huang, Shuk & Greenblatt, 1997; Peng, et al., 2004) ที่สามารถเตรียมชิ้นทดสอบที่มีความหนาแน่นสูงถึง 99 เปอร์เซ็นต์ หลังเผาอบพ่นที่อุณหภูมิเพียง 1200-1400 องศาเซลเซียส คาดว่าเป็นเพราะความแตกต่างของวิธีการเตรียมสารประกอบ รวมทั้งขนาดอนุภาคเริ่มต้นของสารประกอบซีเรียและซามาเรีย โดยส่วนใหญ่มักจะเตรียมสารประกอบซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitate) หรือใช้วิธี Sol-gel โดยใช้สารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของสารละลายก่อนจะนำไปเผาแคลไซน์ ซึ่งจะทำให้ได้สารประกอบที่มีขนาดอนุภาคเล็กในช่วงต่ำกว่า 10 ไมโครเมตร และมีการกระจายขนาดของอนุภาคที่สม่ำเสมอ จึงทำให้สามารถอบพ่นชิ้นทดสอบที่มีความหนาแน่นสูงที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1400 องศาเซลเซียสได้ อย่างไรก็ตามวิธีการดังกล่าวมีความยุ่งยากและมีค่าใช้จ่ายสูง ขณะที่ในงานวิจัยนี้อาศัยวิธีการบดผสมสารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของผงเซรามิกซึ่งมีขนาดอนุภาคประมาณ 30-80 นาโนเมตร ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายและมีค่าใช้จ่ายต่ำกว่า แต่จะต้องมีการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบพ่นมากกว่า 1400 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้ชิ้นทดสอบที่มีความหนาแน่นมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ หรืออาจต้องมีการเติมสารช่วยอบพ่นเพื่อให้ได้ชิ้นทดสอบที่มีความหนาแน่นสูงที่อุณหภูมิต่ำลง อย่างไรก็ตาม นอกจากวิธีการเตรียมและขนาดอนุภาคของสารตั้งต้น คาดว่าส่วนหนึ่งเป็นผลมาจากการเกาะตัวกันของอนุภาคอย่างแข็งแรงกลายเป็น Hard agglomerate โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ได้จากการวัดด้วยเครื่องวัดการกระจายขนาดอนุภาคในตารางที่ 3.2 จะเห็นว่ามีความใหญ่มาก เมื่อเทียบกับขนาดอนุภาคที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิค BET แม้จะผ่านการบดมาแล้วเป็นเวลา 15 นาที ขนาดอนุภาคเฉลี่ยก็มีการลดลงเพียงเล็กน้อย แสดงว่าอนุภาคโดยส่วนใหญ่ยังคงมีการเกาะตัวกันอย่างมาก ซึ่งทำให้หลังการอบพ่นบริเวณดังกล่าวจะเกิดเป็นแอ่งที่ภายในยังคงมีการแน่นตัวของเกรนเช่นเดียวกับบริเวณอื่นๆ แต่มีความต่างของระดับพื้นที่กับบริเวณข้างเคียง ดังจะเห็นได้จากโครงสร้างทาง

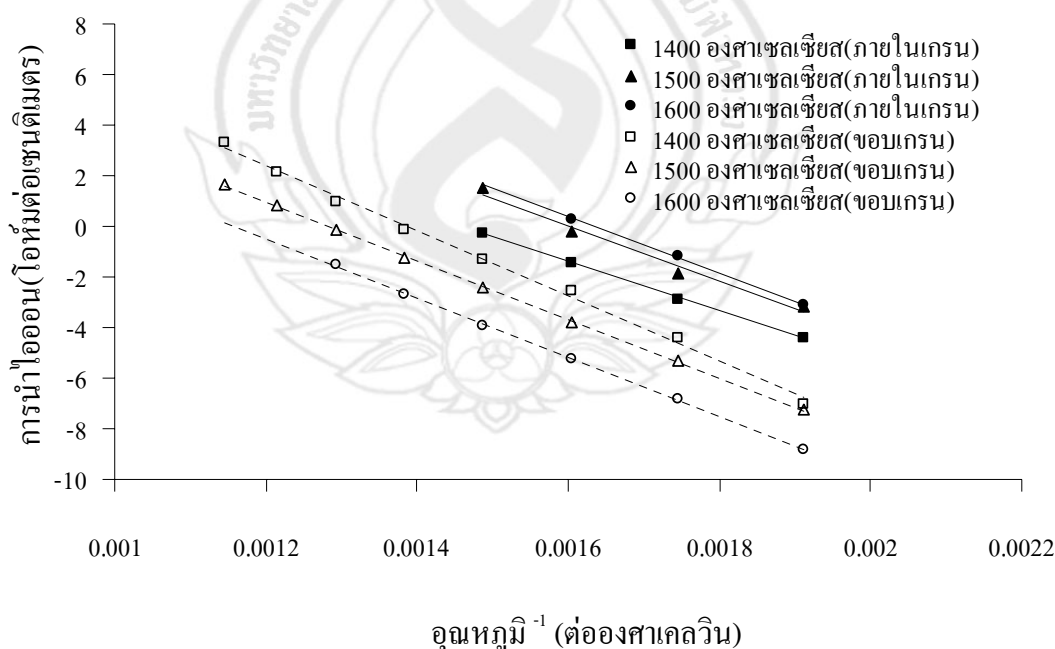
จุลภาคของชั้นทดสอบในรูปที่ 3.19 และ 3.20 ซึ่งลักษณะที่เกิดขึ้นจะมีผลอย่างมากต่อการลดลงของความหนาแน่นและความแข็งแรงของชั้นทดสอบ

5. ผลการวัดค่าการนำไอออน (Ionic conductivity)

การนำค่าความต้านทานของชั้นทดสอบที่ได้จากการวัด ดังแสดงในรูปที่ ข1-ข3 (ภาคผนวก ข) มาคำนวณตามขั้นตอนดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.1.2.4 ข้อ 5.3 จะทำให้ได้ค่าการนำไอออนของชั้นทดสอบที่สภาวะต่างๆ โดยผู้วิจัยได้ทำการแยกผลที่ได้ออกเป็น 2 หัวข้อ ตามจุดประสงค์ที่ทำการศึกษา นั่นคือผลของอุณหภูมิในการเผาอบผนึกและปริมาณของขามาเรียที่มีต่อค่าการนำไอออน

1.) ผลของอุณหภูมิในการอบผนึกต่อค่าการนำไอออน

รูปที่ 3.24 แสดงผลของอุณหภูมิในการเผาอบผนึกที่มีต่อค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนของชั้นทดสอบ 10SDC ที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ผลการทดลองพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผนึกทำให้ค่าการนำไอออนภายในเกรนของชั้นทดสอบเพิ่มขึ้น ซึ่งก็เป็นผลให้พลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนที่มีค่าลดลงดังแสดงในตารางที่ 3.4 ขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผนึกทำให้การนำไอออนที่ขอบเกรนมีค่าลดลง และส่งผลให้ค่าพลังงานกระตุ้นสูงขึ้น



รูปที่ 3.24 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียสของชั้นทดสอบ 10SDC หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

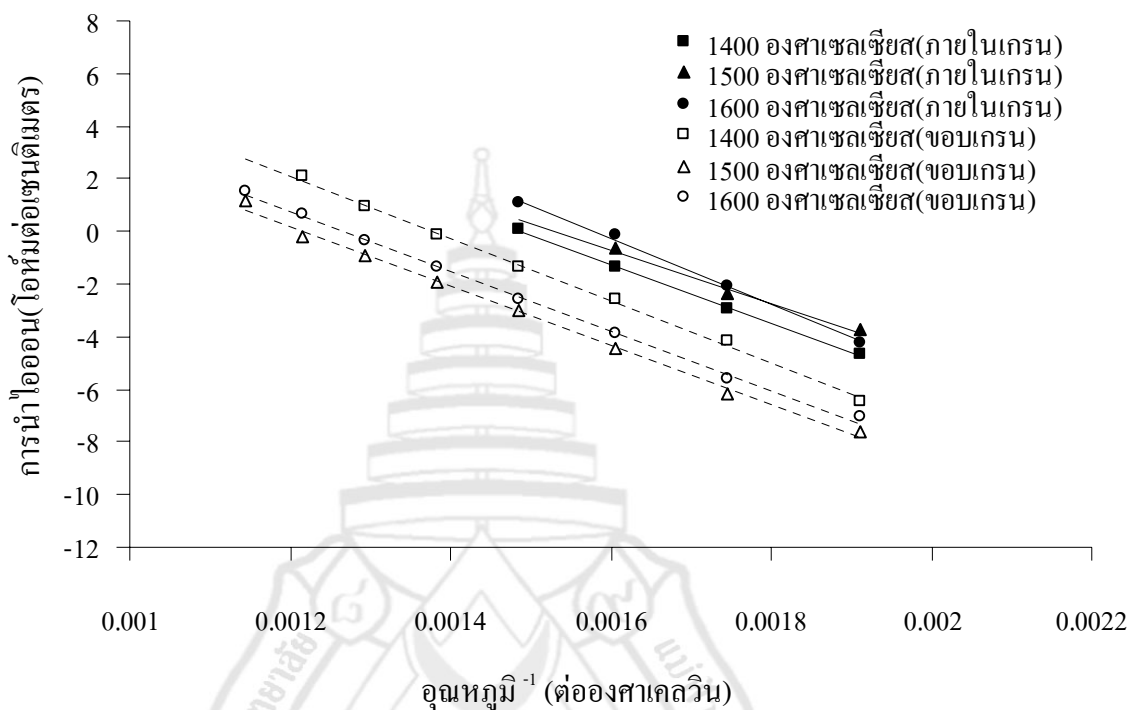
ตารางที่ 3.4 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-600 องศาเซลเซียส ของซึ้นทดสอบ 10SDC หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

อุณหภูมิอบผนึก (องศาเซลเซียส)	ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออน (eV)	
	ภายในเกรน	ขอบเกรน
1400	0.96	1.01
1500	0.83	1.03
1600	0.82	1.00

ผลของอุณหภูมิอบผนึกที่มีต่อค่าการนำไอออนภายในเกรน และขอบเกรน ของซึ้นทดสอบ 15SDC แสดงในรูปที่ 3.25 ผลการทดลองพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผนึก มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าการนำไอออนภายในเกรนเช่นเดียวกับซึ้นทดสอบ 10SDC อย่างไรก็ตาม จะสังเกตเห็นว่า ณ อุณหภูมิการวัดที่ 250 องศาเซลเซียส การนำไอออนของซึ้นทดสอบหลังจากเผา ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส มีค่าสูงกว่าค่าการนำไอออนที่อุณหภูมิเดียวกันของซึ้นทดสอบ หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียสเล็กน้อย แต่ ณ อุณหภูมิการวัดที่สูงขึ้นค่าการนำไอออน ของซึ้นทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส กลับมีค่าต่ำกว่าซึ้นทดสอบหลังเผาที่ อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส ลักษณะดังกล่าวทำให้อัตราการเพิ่มขึ้นของค่าการนำไอออนของซึ้น ทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการวัดมีลักษณะที่ต่างจากซึ้น ทดสอบหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 1400 และ 1600 องศาเซลเซียส ดังจะเห็นได้จากเส้นกราฟแสดงการ นำไอออนภายในเกรนของซึ้นทดสอบหลังเผาที่ 1500 องศาเซลเซียส ที่มีความชันแตกต่างจากซึ้น ทดสอบอีก 2 อุณหภูมิการเผาอย่างชัดเจน ส่งผลให้ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายใน เกรนของซึ้นทดสอบหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ซึ่งได้จากความชันของกราฟ ดังกล่าวมีค่าต่ำกว่าค่าพลังงานกระตุ้นของซึ้นทดสอบหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 1400 และ 1600 องศา เซลเซียส ดังแสดงในตารางที่ 3.5

ขณะที่การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการเผาอบผนึก มีผลทำให้การนำไอออนที่ขอบ เกรนของซึ้นทดสอบ 15SDC มีค่าลดลงเช่นเดียวกับซึ้นทดสอบ 10SDC แต่ก็พบว่าค่าการนำไอออนที่ ขอบเกรนของซึ้นทดสอบ 15SDC หลังเผาที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส มีค่าต่ำกว่าค่าการนำ

ไอออนของชั้นทดสอบหลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส ซึ่งแตกต่างจากผลที่ได้จากชั้นทดสอบ 10SDC

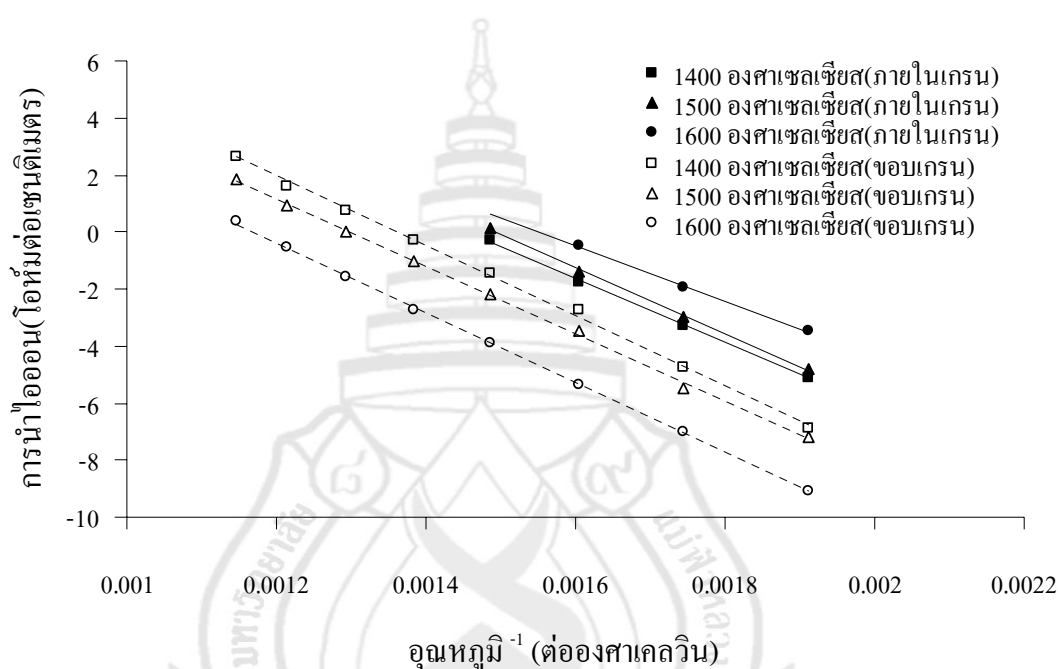


รูปที่ 3.25 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 15SDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.5 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-600 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 15SDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

อุณหภูมิอบผนัง (องศาเซลเซียส)	ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออน (eV)	
	ภายในเกรน	ขอบเกรน
1400	0.94	1.03
1500	0.86	0.97
1600	0.98	1.02

ผลของอุณหภูมิอบผนึกที่มีต่อค่าการนำไอออน ทั้งภายในเกรนและขอบเกรนของซึ้นทดสอบ 20SDC แสดงไว้ในรูปที่ 3.26 ผลการทดลองมีแนวโน้มเช่นเดียวกับซึ้นทดสอบทั้ง 2 อัตราส่วนข้างต้น นั่นคือการเพิ่มอุณหภูมิอบผนึกมีผลทำให้ค่าการนำไอออนภายในเกรนสูงขึ้น ขณะที่ก็มีผลทำให้ค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของซึ้นทดสอบลดลง โดยที่ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนของซึ้นทดสอบ 20SDC ที่แสดงในตารางที่ 3.6 ก็พบว่ามีค่าสูงขึ้นเมื่อค่าการนำไอออนลดลงเช่นกัน



รูปที่ 3.26 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียสของซึ้นทดสอบ 20SDC หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ 3.6 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-600 องศาเซลเซียส ของซึ้นทดสอบ 20SDC หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

อุณหภูมิอบผนึก (องศาเซลเซียส)	ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออน (eV)	
	ภายในเกรน	ขอบเกรน
1400	0.97	1.05
1500	1.00	1.04
1600	0.84	1.06

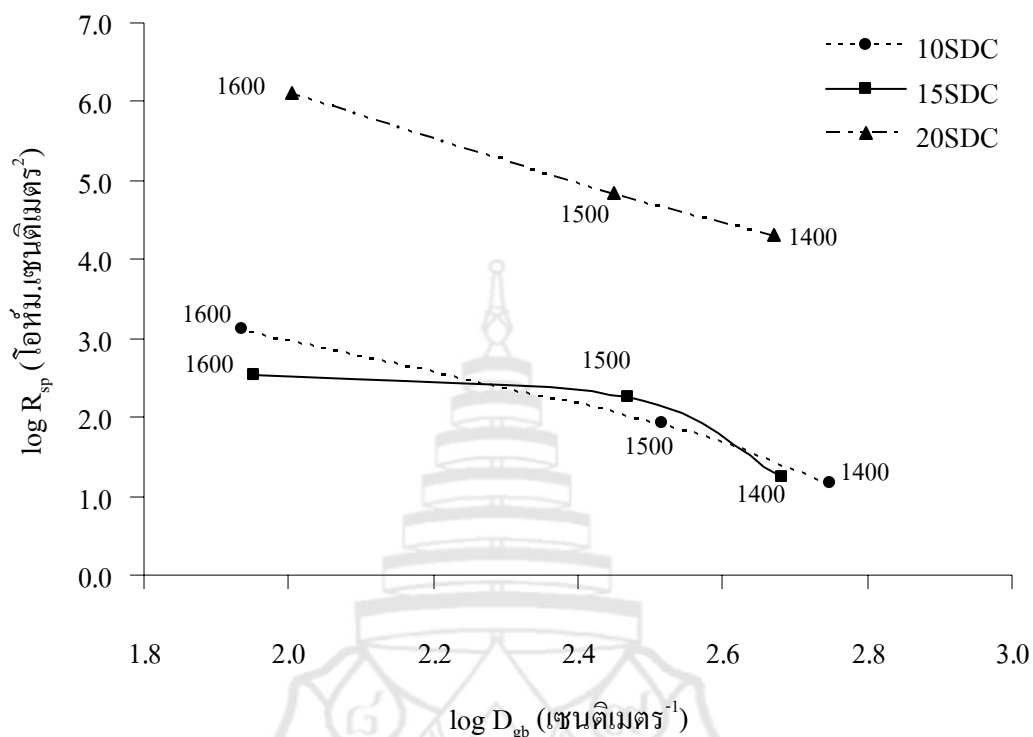
จากผลการทดลองข้างต้นจะสังเกตเห็นว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผงนิก ส่งผลให้การนำไอออนภายในเกรนของซึ้นทดสอบทั้ง 3 อัตราส่วนมีค่าเพิ่มขึ้น ขณะเดียวกันก็ทำให้ค่าการนำไอออนที่ขอบเกรนลดลง สิ่งที่เกิดขึ้นเมื่อพิจารณาจากผลเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาคของซึ้นทดสอบในรูปที่ 3.16-3.18 จะเห็นว่าหลังจากเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผงนิก ส่งผลให้รูพรุนภายในซึ้นทดสอบมีปริมาณลดลง พร้อมๆกับการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่น ซึ่งน่าจะเป็นสาเหตุที่ทำให้ค่าการนำไอออนภายในเกรนของซึ้นทดสอบทั้ง 3 อัตราส่วนมีค่าเพิ่มขึ้น

ขณะที่การลดลงของค่าการนำไอออนที่ขอบเกรน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผงนิกอาจจะมีผลมาจากหลายปัจจัย เนื่องจากบริเวณขอบเกรนนอกจากจะพบรูพรุนหลังการอบผงนิก ยังมีโอกาสที่จะพบเฟสของสารใหม่ (Secondary phase) ที่อาจเจือปนมากับสารตั้งต้น หรือเฟสของสารที่เจือลงไปแต่มีปริมาณมากจึงเกิดการแยกตัวออกมาหลังการอบผงนิก โดย Mogensen และคณะ (Mogensen, Sammes & Tompsett, 2000) กล่าวว่าปัจจัยทุกปัจจัยข้างต้น ประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็กที่บริเวณขอบเกรน การแยกตัวออกมาของสารที่เจือลงไป และเฟสของเนื้อแก้วในรูปอสัณฐานซึ่งมาจากการหลอมของสิ่งเจือปนที่มีในสารตั้งต้น ล้วนมีผลต่อความต้านทานที่ขอบเกรน ซึ่งเมื่อนำทั้ง 3 ปัจจัยมาอธิบายถึงการลดลงของค่าการนำไอออนที่ขอบเกรนเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผงนิก จะพบว่าหากเป็นผลมาจากรูพรุนบริเวณขอบเกรน ผลการวัดค่าการนำไอออนที่ขอบเกรนก็ควรจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิอบผงนิกสูงขึ้นเนื่องจากทำให้รูพรุนมีปริมาณลดลง และหากเป็นผลมาจากสารที่เจือลงไปมีปริมาณมากจนกระทั่งมีการแยกตัวออกมาหลังการเผา ซึ้นทดสอบที่มีการเจือซามาเรียปริมาณต่างกัน ก็น่าจะมีแนวโน้มของค่าการนำไอออนที่ขอบเกรนแตกต่างกันด้วย อย่างไรก็ตามจากผลการทดลองกลับพบว่าซึ้นทดสอบที่ทุกๆ อัตราส่วนต่างมีค่าการนำไอออนลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเผาอบผงนิกสูงขึ้น ดังนั้นข้อสันนิษฐานที่เป็นไปได้น่าจะเป็นผลมาจากการมีเฟสของเนื้อแก้วในรูปอสัณฐาน ที่เกิดจากการหลอมของสารอื่นที่เจือปนมากับสารตั้งต้น โดย Badwal และ Drennen (Wattanasiriwech, 1997) ได้อธิบายเกี่ยวกับการมีเฟสของสารอื่นบริเวณขอบเกรนหลังการเผาอบผงนิก โดยอ้างถึงปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้อง 2 ปรากฏการณ์ที่มีผลต่อค่าความต้านทานบริเวณขอบเกรน ปรากฏการณ์แรกเรียกว่า Intrinsic phenomena ซึ่งอธิบายในกรณีที่สารตั้งต้นไม่มีสารอื่นเจือปนว่า ความต้านทานที่ขอบเกรนจะขึ้นกับลักษณะโดยธรรมชาติของขอบเกรน ขณะที่อีกปรากฏการณ์หนึ่งเรียกว่า Extrinsic phenomena กล่าวถึงในกรณีที่อาจมีสารอื่นเจือปนมาในสารตั้งต้น และขอบเกรนจะเป็นบริเวณที่พบสารเจือปนได้มากกว่าบริเวณอื่น ดังนั้นค่าความต้านทานบริเวณขอบเกรนก็จะเป็นผลมาจากสารดังกล่าว นอกจากนี้ Badwal และ Drennen ได้อธิบายเพิ่มเติมว่าการมีสารเจือปนบริเวณขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 1200-1500 องศาเซลเซียส ของการเผาอบผงนิกสารเจือปนจะเคลื่อนที่มาสะสมอยู่มากบริเวณขอบเกรน ทำให้พื้นที่บริเวณขอบ

เกรนลดลงพร้อมกับเกิดการเพิ่มขนาดของเกรนรวมถึงการโตผิดปกติของเกรน (Grain growth) จึงทำให้ค่าความต้านทานบริเวณขอบเกรนลดลงส่งผลให้ค่าการนำไอออนสูงขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิอบผืนสูงกว่า 1500 องศาเซลเซียส สิ่งเจือปนจะเปลี่ยนจากเฟสของเนื้อแก้วซึ่งเป็นฟิล์มบางๆ หลอมตัวไปตามขอบเกรนและไปสะสมรวมกันที่บริเวณจุดร่วมระหว่าง 3 เกรน ทำให้ความต้านทานที่ขอบเกรนเป็นผลมาจากลักษณะโดยธรรมชาติของขอบเกรนซึ่งขึ้นกับขนาดของเกรนในชั้นทดสอบเท่านั้น และเพื่อหาว่าค่าความต้านทานบริเวณขอบเกรนเป็นผลมาจากธรรมชาติของขอบเกรนเองหรือเป็นผลมาจากสิ่งเจือปนดังที่กล่าวข้างต้น Miyayama และ Yanagida (Wattanasiriwech, 1997) เป็นกลุ่มวิจัยแรกที่ได้นำเทคนิคการวิเคราะห์ผลดังกล่าวมาใช้ในการหาคำตอบ เทคนิคนี้ทำโดยการนำค่าความต้านทานของขอบเกรนต่อพื้นที่ขอบเกรน (R_{sp} , โอห์ม.เซนติเมตร²) ซึ่งหาได้จากผลคูณระหว่างสัมประสิทธิ์ความต้านทานที่ขอบเกรน (ρ_{gb} , โอห์ม.เซนติเมตร) และขนาดเกรนเฉลี่ย (d , เซนติเมตร) ดังสมการที่ 3.9

$$R_{sp} = \rho_{gb} \cdot d \quad (3.9)$$

มาพล็อตกราฟความสัมพันธ์กับค่าความหนาแน่นของขอบเกรน ซึ่งหมายถึงปริมาณของขอบเกรนต่อหนึ่งหน่วยความยาว โดยค่าดังกล่าวสามารถหาได้จากส่วนกลับของขนาดเกรนเฉลี่ย ($D_{gb} = 1/d$, เซนติเมตร⁻¹) จากกราฟความสัมพันธ์ดังกล่าวประกอบกับการอธิบายข้างต้นของ Badwal และ Drennen สามารถกล่าวได้ว่าถ้าค่าความต้านทานบริเวณขอบเกรนเป็นผลมาจาก ธรรมชาติของขอบเกรน ค่า R_{sp} ก็ไม่ควรเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของเกรนที่เพิ่มขึ้น ในทางกลับกันถ้าความต้านทานบริเวณขอบเกรนเป็นผลมาจากการที่มีสิ่งเจือปนอื่นบริเวณขอบเกรน เมื่อถือว่าปริมาณของสิ่งเจือปนต่อปริมาตรของชั้นทดสอบมีค่าคงที่ ดังนั้นความเข้มข้นของสิ่งเจือปนต่อพื้นที่ของขอบเกรนก็ควรจะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของเกรนเพิ่มขึ้นหรือกล่าวได้ว่าค่า R_{sp} จะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการลดลงของ D_{gb} นั่นเอง จากเหตุผลสนับสนุนของกลุ่มวิจัยทั้ง 2 กลุ่มข้างต้น ผู้วิจัยได้ทำการพล็อตกราฟในฟังก์ชันลอการิทึมของค่า R_{sp} กับค่า D_{gb} ของชั้นทดสอบทั้ง 3 อัตราส่วน ดังแสดงในรูปที่ 3.27



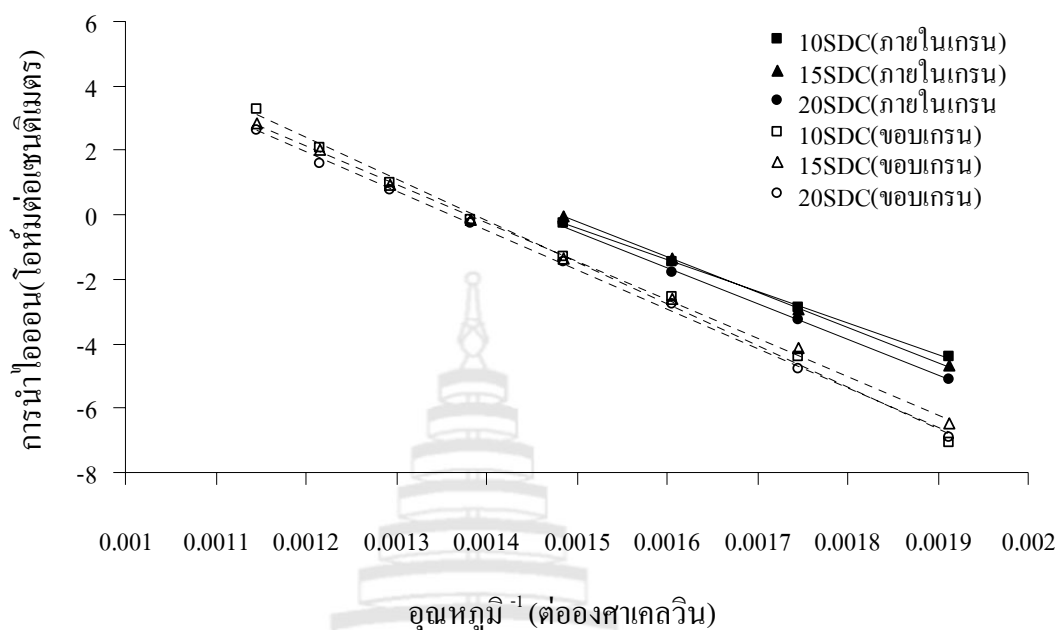
รูปที่ 3.27 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า R_{sp} กับค่า D_{gb} ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ของชิ้นทดสอบ SDC หลังเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1400-1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

จากความสัมพันธ์ระหว่างค่า R_{sp} กับค่า D_{gb} ในรูปที่ 3.27 พบว่าค่าความต้านทานที่ขอบเกรนของชิ้นทดสอบทุกอัตราส่วน มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อค่าความหนาแน่นของขอบเกรนลดลงหรือเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น ผลที่ได้มีสอดคล้องกับการอธิบายผลของค่าความต้านทานที่ขอบเกรนซึ่งเป็นผลมาจากสิ่งเจือปนบริเวณขอบเกรนของทั้ง 2 กลุ่มวิจัยข้างต้น ซึ่งเมื่อพิจารณาในด้านของค่าการนำไอออนซึ่งเป็นส่วนกลับของค่าความต้านทาน จากผลดังกล่าวสามารถกล่าวได้ว่าค่าการนำไอออนที่ขอบเกรนจะลดลงเมื่อเกรนมีขนาดเพิ่มขึ้น หากเป็นผลมาจากสิ่งเจือปนบริเวณขอบเกรน

2.) ผลของปริมาณขามาเรียต่อค่าการนำไอออน

ค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของซึนทดสอบหลังจากอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ของซึนทดสอบซีเรียที่มีการเจือขามาเรียในปริมาณต่างๆ แสดงในรูปที่ 3.28-3.30 ขณะที่ตารางที่ 3.7-3.9 แสดงค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนของซึนทดสอบดังกล่าว ตามลำดับ ผลการทดลอง พบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการวัดค่าการนำไอออนสูงขึ้น ค่าการนำไอออนของซึนทดสอบก็มีค่าเพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยพบว่าการนำไอออนที่ขอบเกรนมีค่าต่ำกว่าการนำไอออนภายในเกรนประมาณ 100 เท่า ซึ่งลักษณะเช่นนี้ไม่เพียงแต่เกิดขึ้นในระบบของสารซีเรียที่เจือด้วยขามาเรียเท่านั้น แต่จากการศึกษาระบบของสารซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม (GDC) ของ Christie และ Berkel (Christie & Berkel, 1996) พบว่าแม้จะสามารถเตรียมซึนทดสอบที่ไม่มีเฟสแปลกปลอมอื่นบริเวณขอบเกรน หลังจากวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แต่การนำไอออนภายในซึนงานเดียวกัน ที่บริเวณขอบเกรนก็ยังคงมีค่าต่ำกว่าการนำไอออนบริเวณภายในเกรนถึง 100 เท่าเช่นกัน

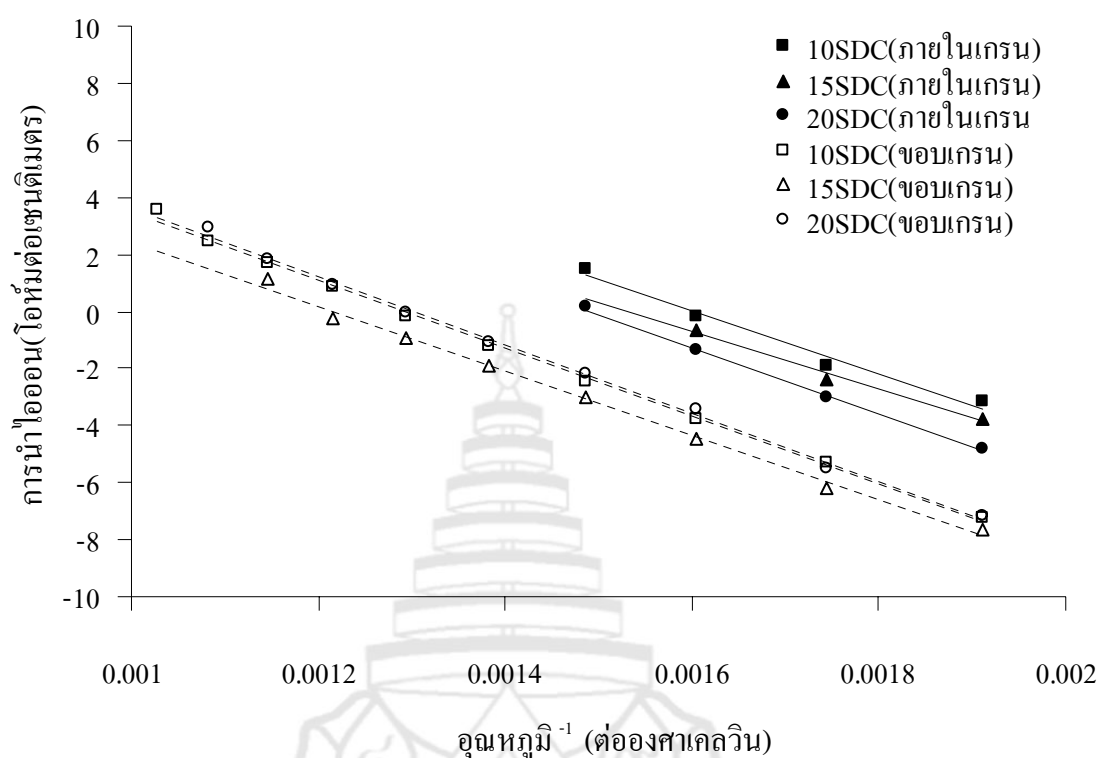
รูปที่ 3.28 แสดงผลของปริมาณขามาเรียที่มีต่อค่าการนำไอออนของซึนทดสอบหลังอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าการนำไอออนทั้งภายในเกรนและขอบเกรนมีค่าที่ค่อนข้างใกล้เคียงกันแม้จะมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณขามาเรีย โดยการนำไอออนภายในเกรนมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณขามาเรีย จาก 10 เป็น 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์ ขณะที่ค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนไม่สามารถแยกความแตกต่างอย่างชัดเจนได้ การที่ปริมาณขามาเรียที่เพิ่มขึ้นมีผลเล็กน้อย ต่อค่าการนำไอออนทั้งภายในเกรนและขอบเกรนของซึนทดสอบหลังอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส คาดว่าเป็นผลมาจากที่อุณหภูมิดังกล่าวการอบผนึกของซึนทดสอบยังเกิดขึ้นไม่มาก ทำให้เกรนมีขนาดเล็กใกล้เคียงกัน (รูปที่ 3.22) และไม่มี ความต่อเนื่องระหว่างแต่ละเกรนเนื่องจากมีรูพรุนหลังจากการอบผนึกจำนวนมาก ดังจะเห็นได้จาก โครงสร้างทางจุลภาคของซึนทดสอบในรูปที่ 3.19 ขณะที่การลดลงของค่าการนำไอออนภายในเกรนหลังจากเพิ่มปริมาณขามาเรีย คาดว่าเป็นผลจากการลดลงของความหนาแน่นของซึนทดสอบ (รูปที่ 3.23) เนื่องมาจากการการขัดขวางการอบผนึกของขามาเรียที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจากตารางที่ 3.7 จะเห็นได้ว่าค่าพลังงานกระตุ้นที่ใช้ในการนำไอออนภายในเกรนก็มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณขามาเรีย



รูปที่ 3.28 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ SDC ที่เจือด้วยซามาเรียในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบพนักที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.7 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรน ในช่วงอุณหภูมิ 250-600 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบพนักที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

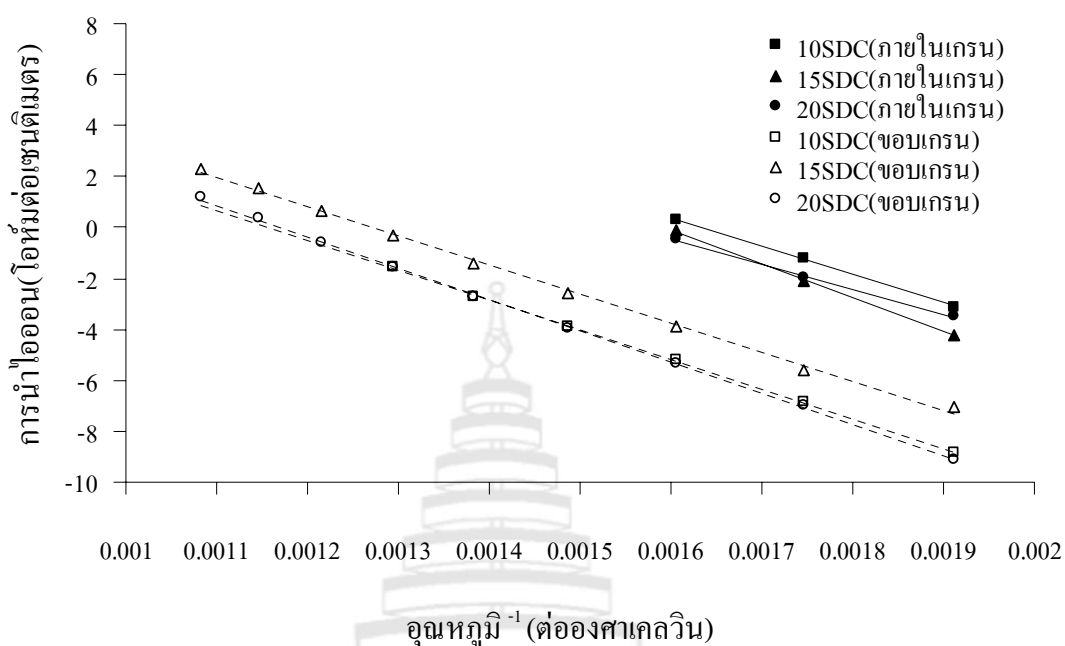
ชั้นทดสอบ	ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออน (eV)	
	ภายในเกรน	ขอบเกรน
10SDC	0.96	1.01
15SDC	0.94	1.03
20SDC	0.97	1.05



รูปที่ 3.29 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ SDC ที่เจือด้วยซามาเรียในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบพนักที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.8 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรน ในช่วงอุณหภูมิ 250-600 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบพนักที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ชั้นทดสอบ	ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออน (eV)	
	ภายในเกรน	ขอบเกรน
10SDC	0.83	1.03
15SDC	0.86	0.97
20SDC	1.00	1.04



รูปที่ 3.30 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชิ้นทดสอบ SDC ที่เจือด้วยซามาเรียในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบพนักที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.9 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรน ในช่วงอุณหภูมิ 250-600 องศาเซลเซียส ของชิ้นทดสอบซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบพนักที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ชิ้นทดสอบ	ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออน (eV)	
	ภายในเกรน	ขอบเกรน
10SDC	0.82	1.01
15SDC	0.98	1.02
20SDC	0.84	1.06

ผลของปริมาณขามาเรียต่อค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรน ของ ซีนทดสอบหลังอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 3.29 และ 3.30 ตามลำดับ จากผลการทดลองเริ่มสังเกตเห็นความแตกต่างของค่าการนำไอออนมากขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณของขามาเรีย คาดว่าเป็นผลจากการที่ซีนทดสอบเกิดการอบผนึกมากขึ้น ทำให้ปริมาณรูพรุนหลังอบผนึกลดลง ดังนั้นค่าการนำไอออนของซีนทดสอบจึงเป็นผลมาจากการเพิ่มปริมาณของขามาเรียอย่างชัดเจน โดยพบว่าซีนทดสอบจากทั้ง 2 อุณหภูมิ มีค่าการนำไอออนภายในเกรนลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณขามาเรีย คาดว่าส่วนหนึ่งเป็นผลมาจากการขัดขวางการอบผนึกของขามาเรียดังที่กล่าวในหัวข้อที่ผ่านมา ดังจะเห็นได้จากการลดลงของค่าความหนาแน่นของซีนทดสอบหลังจากที่มีการเพิ่มปริมาณขามาเรียในรูปที่ 3.23 โดยที่ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนของซีนทดสอบที่แสดงในตารางที่ 3.8 และ 3.9 ก็มีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของขามาเรียเช่นกัน

ขณะที่การนำไอออนบริเวณขอบเกรนของซีนทดสอบ หลังจากเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส พบว่าซีนทดสอบ 15SDC มีค่าการนำไอออนที่ขอบเกรนต่ำกว่าอีก 2 ซีนทดสอบซึ่งมีค่าค่อนข้างใกล้เคียงกัน ซึ่งจากผลการวัดขนาดเฉลี่ยของเกรนของซีนทดสอบทั้ง 3 อัตราส่วน (รูปที่ 3.22) พบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน ขณะที่ค่าความหนาแน่นที่ได้จากซีนทดสอบทั้งสามในรูปที่ 3.23 ก็พบว่ามีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อมีการเพิ่มปริมาณขามาเรีย โดยซีนทดสอบ 10SDC เกิดการอบผนึกได้ดีกว่าซีนทดสอบ 15SDC ทำให้มีค่าความหนาแน่นประมาณ 94 เปอร์เซ็นต์ ขณะที่ซีนทดสอบ 15SDC มีความหนาแน่นเพียง 84 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งน่าจะเป็นสาเหตุที่ทำให้ซีนทดสอบ 15SDC มีค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนต่ำกว่าซีนทดสอบ 10SDC

รูปที่ 3.30 แสดงค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของซีนทดสอบหลังจากอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส พบว่าซีนทดสอบ 15SDC มีค่าการนำไอออนที่ขอบเกรนสูงกว่าซีนทดสอบ 10SDC และ 20SDC ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน ผลการทดลองดังกล่าวตรงข้ามกับผลที่ได้จากซีนทดสอบที่อบผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส สิ่งที่เกิดขึ้นคาดว่าเป็นผลจากการที่รูพรุนบริเวณขอบเกรนของซีนทดสอบ 15SDC หลังการเผาอบผนึกมีขนาดเล็กกว่าซีนทดสอบอีก 2 อัตราส่วน สังเกตได้จากโครงสร้างทางจุลภาคในรูปที่ 3.21 ซึ่งพบว่าซีนทดสอบ 10SDC และ 20SDC ยังคงพบรูพรุนที่มีขนาดใหญ่บริเวณขอบเกรนและจุดร่วมระหว่าง 3 เกรนหลังการอบผนึก รูพรุนดังกล่าวจะเป็นอุปสรรคในการเคลื่อนที่ของไอออนข้ามบริเวณขอบเกรน และส่งผลให้พลังงานกระตุ้นในการนำไอออนสูงขึ้น โดยจากตารางที่ 3.9 พบว่าซีนทดสอบ 10SDC และ 20SDC ต่างมีค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนที่ขอบเกรนของสูงกว่าซีนทดสอบ 15SDC

จากผลของอุณหภูมิการเผาอบผืนกและปริมาณของซามาเรียที่มีต่อค่าการนำไอออนในช่วงอุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียสของชิ้นทดสอบทั้ง 3 อัตราส่วนหลังจากเผาอบผืนกที่อุณหภูมิต่างๆที่แสดงข้างต้น ผู้วิจัยได้ทำการสรุปค่าการนำไอออนที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.10 ประกอบด้วยค่าการนำไอออนภายในเกรน บริเวณขอบเกรน และค่าการนำไอออนรวม (Total ionic conductivity) ซึ่งสามารถหาได้จากการนำค่าความต้านทานภายในเกรน (R_{gi}) และค่าความต้านทานบริเวณขอบเกรน (R_{gb}) ที่ได้จากการวัด ณ แต่ละอุณหภูมิมารวมกันดังสมการที่ 3.10

$$R_t = R_{gi} + R_{gb} \quad (3.10)$$

เมื่อได้ค่าความต้านทานรวม (R_t) จึงนำไปหาค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานรวม (ρ_t) ดังสมการที่ 3.5 ในหัวข้อที่ 5.) ข้อ ค) ก่อนที่จะเปลี่ยนให้เป็นค่าการนำไอออนรวม (σ_t) จากการทำส่วนกลับของค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานข้างต้น จากตารางดังกล่าวจะสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่าค่าการนำไอออนภายในเกรนของชิ้นทดสอบจะมีค่าลดลงเมื่อซามาเรียมีปริมาณลดลงและเผาอบผืนกที่อุณหภูมิสูงขึ้นแต่ค่าการนำไอออนที่ขอบเกรนของชิ้นทดสอบกลับมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผืนก ขณะที่ค่าของการนำไอออนบริเวณขอบเกรนกลับมีการเปลี่ยนแปลงที่ไม่แน่นอนเมื่อเพิ่มปริมาณซามาเรีย ซึ่งสาเหตุของสิ่งที่เกิดขึ้นผู้วิจัยได้กล่าวไปแล้วในข้างต้น อย่างไรก็ตามจากตารางจะพบว่าค่าการนำไอออนรวมของชิ้นทดสอบมีค่าแปรผันไปตามค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรน เนื่องจากเมื่อพิจารณาภายในชิ้นทดสอบจะประกอบไปด้วยบริเวณตัวเกรนและขอบเกรนเรียงกันไป ซึ่งเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับวงจรไฟฟ้าสมมูล จะได้ดังรูปที่ 2.5 (ก) ซึ่งเสมือนว่ามีวงจรย่อยของความต้านทานของบริเวณภายในเกรนและขอบเกรนเรียงต่อกันไปแบบอนุกรม ดังนั้นค่าความต้านทานรวมของชิ้นทดสอบจึงเกิดจากผลรวมระหว่างค่าความต้านทานภายในเกรนและขอบเกรน ซึ่งปกติค่าความต้านทานที่ขอบเกรนมีค่าสูงมากเมื่อเทียบกับค่าความต้านทานภายในเกรน จึงทำให้ค่าความต้านทานรวมมีค่าสูงด้วยเช่นกัน ดังนั้นที่ทุกๆอุณหภูมิการวัด ค่าการนำไอออนรวมซึ่งเป็นส่วนกลับของค่าความต้านทานรวมจึงมีค่าต่ำตามค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของชิ้นทดสอบ

ตารางที่ 3.10 ค่าการนำไอออนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสของชั้นทดสอบ SDC เผอบผนังที่อุณหภูมิต่างๆ

ชั้นทดสอบ/อุณหภูมิเผอบผนัง (องศาเซลเซียส)	ค่าการนำไอออน ($\times 10^{-3}$ โอห์ม ⁻¹ .เซนติเมตร ⁻¹)		
	ภายในเกรน	ขอบเกรน	รวม
10SDC/1400	0.45	0.12	0.10
15SDC/1400	0.41	0.12	0.10
20SDC/1400	0.30	0.10	0.10
10SDC/1500	1.34	0.04	0.04
15SDC/1500	0.83	0.02	0.02
20SDC/1500	0.40	0.05	0.04
10SDC/1600	2.13	0.01	0.01
15SDC/1600	1.40	0.03	0.03
20SDC/1600	1.00	0.01	0.01

การที่ผู้วิจัยกล่าวถึงค่าการนำไอออนรวมเนื่องจากการพิจารณาความสามารถในการนำไอออนของวัสดุที่จะนำไปทำเป็นอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งนั้น มักจะพิจารณาความสามารถการนำไอออนรวมของอิเล็กโทรไลต์ นั้นแสดงว่าอิเล็กโทรไลต์จะต้องมีค่าการนำไอออนทั้งภายในเกรนและขอบเกรนที่สูงเพื่อให้ค่าการนำไอออนรวมของอิเล็กโทรไลต์มีค่าสูงเช่นกัน ดังนั้นการรายงานค่าการนำไอออนที่ได้จากการศึกษาของนักวิจัยส่วนใหญ่จึงทำการรายงานเป็นค่าการนำไอออนรวมที่วัดที่อุณหภูมิใดอุณหภูมิหนึ่ง ซึ่งผู้วิจัยได้ทำการรวบรวมค่าการนำไอออนรวมของ SDC อิเล็กโทรไลต์ที่ได้จากงานวิจัยต่างๆดังแสดงในตารางที่ 3.11

ตารางที่ 3.11 ค่าการนำไอออนรวมของ SDC อิเล็กโตรไลต์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

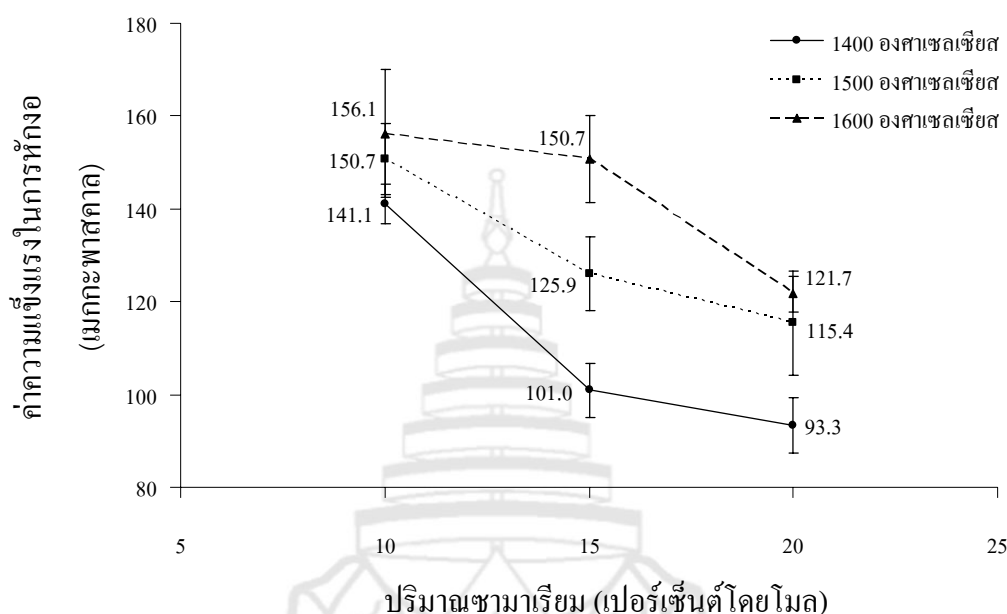
ขั้นตอนทดสอบ/สภาวะในการเผาอบผง (องศาเซลเซียส-ชั่วโมง)	ค่าการนำไอออนรวม ($\times 10^{-3}$ โอห์ม ⁻¹ .เซนติเมตร ⁻¹)	ที่มา
10SDC/1600-5	1.42	งานวิจัยนี้
15SDC/1600-5	5.91	
20SDC/1600-5	1.63	
10SDC/1400-10	0.7	(Huang, Shuk & Greenblatt, 1997)
15SDC/1400-10	2.0	
20SDC/1400-10	5.0	
20SDC/1350-3	19.6	(Peng, et al., 2004)
20SDC/1550-12	12.0	(Balazs & Glass, 1995)

จากตารางที่ 3.11 จะสังเกตเห็นว่าค่าการนำไอออนรวมของขั้นตอนทดสอบจากแต่ละงานวิจัยจะมีค่าแตกต่างกันออกไปแม้ว่าจะเป็นขั้นตอนทดสอบที่อัตราส่วนเดียวกันก็ตาม ทั้งนี้เนื่องจากแต่ละงานวิจัยมีความแตกต่างของหลายปัจจัย ที่ส่งผลต่อค่าการนำไอออนของขั้นตอนทดสอบ เช่น ขนาดอนุภาคของสารตั้งต้น วิธีการเตรียมสารผสมจากสารตั้งต้น สิ่งเจือปน การขึ้นรูปขั้นตอนทดสอบและสภาวะในการเผาอบผง โดยเมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไอออนของขั้นตอนทดสอบในอัตราส่วนเดียวกันพบว่า ค่าการนำไอออนที่ได้จากงานวิจัยนี้มีทั้งสูงและต่ำกว่าค่าการนำไอออนจากงานวิจัยที่นำมาเปรียบเทียบ ตัวอย่างเช่นงานวิจัยของ Huang และคณะ (Huang, Shuk & Greenblatt, 1997) ซึ่งมีค่าการนำไอออนอยู่ในช่วงเดียวกันกับค่าที่ได้จากงานวิจัยนี้ พบว่างานวิจัยดังกล่าวเตรียมขั้นตอนทดสอบด้วยวิธี Sol-gel และเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลานานถึง 10 ชั่วโมง ซึ่งวิธีการดังกล่าวนอกจากจะได้สารที่เจือลงไปมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอแล้วยังทำให้มีอนุภาคขนาดเล็ก จึงสามารถเผาอบผงที่อุณหภูมิต่ำเพียง 1400 องศาเซลเซียส ในขณะที่ขั้นตอนทดสอบจากงานวิจัยนี้เตรียมสารด้วยวิธีการบดผสม จึงเป็นไปได้ว่าการกระจายตัวของสารผสมอาจจะไม่สม่ำเสมอเท่ากับวิธีการ Sol-gel นอกจากนี้ จากผลการกระจายตัวของขนาด

อนุภาคจะเห็นว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของสารตั้งต้นที่ได้จากงานวิจัยนี้ เป็นขนาดอนุภาคจากการเกาะตัวกัน (Agglomerate particle) ดังนั้นจึงต้องใช้อุณหภูมิในการเผาอบผงสูงถึง 1600 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดการอบผงของขึ้นทดสอบ แต่ทั้ง 2 งานวิจัยก็มีค่าความหนาแน่นมากกว่า 95 เปอร์เซนต์ เช่นเดียวกัน จึงน่าจะเป็นเหตุผลที่ทำให้ค่าการนำไอออนใกล้เคียงกันด้วย อย่างไรก็ตามจากตารางจะสังเกตเห็นว่ายังคงมีอีกหลายงานวิจัยที่ให้ค่าการนำไอออนที่สูงกว่าค่าที่ได้จากงานวิจัยนี้ เช่น งานวิจัยของ Peng และคณะ (Peng, et al., 2004) โดยจากการศึกษาพบว่างานวิจัยดังกล่าวเตรียมสารผสมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co precipitate) และใช้แรงอัดในการขึ้นรูปสูงถึง 220 เมกกะพาสคาล ซึ่งมากกว่าแรงดันที่ใช้อัดขึ้นทดสอบในงานวิจัยนี้กว่า 2 เท่า วิธีการดังกล่าวนอกจากจะส่งผลให้อนุภาคของสารผสมมีขนาดเล็ก และมีการกระจายตัวของสารที่เจือลงไปอย่างสม่ำเสมอแล้ว ยังทำให้ขึ้นทดสอบก่อนการเผาอบผงมีค่าความหนาแน่นสูงด้วย ดังนั้นจึงสามารถเผาอบผงขึ้นทดสอบให้มีความหนาแน่นสูงกว่า 97 เปอร์เซนต์ที่อุณหภูมิเพียง 1350 องศาเซลเซียส และทำให้ขึ้นทดสอบมีค่าการนำไอออนสูงเช่นกัน ลักษณะดังกล่าวสอดคล้องกับรายงานการวิจัยของ Inaba และ Tagawa (Inaba & Tagawa, 1996) ที่พบว่าการเตรียมสารผสมด้วยการตกตะกอนร่วม จะทำให้ได้สารผสมที่มีการกระจายของขนาดอนุภาคแคบกว่าการเตรียมสารด้วยวิธีการบดผสม และทำให้เกิดความเป็นเนื้อเดียวกันระหว่างสารหลักกับสารที่เจือลงไปได้ดีกว่า จึงส่งผลให้การนำไอออนของขึ้นทดสอบที่เตรียมจากวิธีการตกตะกอนร่วม มีค่าสูงกว่าขึ้นทดสอบที่เตรียมด้วยการบดผสม จากงานวิจัยที่นำมาเปรียบเทียบในตารางที่ 3.11 งานวิจัยของ Balazs และ Glass (Balazs & Glass, 1995) เป็นเพียงงานวิจัยเดียวที่มีการเตรียมสารผสมจากสารตั้งต้นด้วยการบดผสม เช่นเดียวกับงานวิจัยนี้แต่ก็ยังคงให้ค่าการนำไอออนที่สูงกว่า โดยพบว่าแรงดันที่ใช้ในการอัดขึ้นรูปขึ้นทดสอบในงานวิจัยดังกล่าวมีค่าสูงกว่าในงานวิจัยนี้ นอกจากนี้ยังมีการคงอุณหภูมิในการเผาอบผงที่ 1550 องศาเซลเซียส นานกว่า 12 ชั่วโมง ส่งผลให้ขึ้นทดสอบหลังการเผามีความหนาแน่นสูงถึง 99 เปอร์เซนต์ การนำไอออนของขึ้นทดสอบจึงมีค่าสูงตามไปด้วย

ค่าการนำไอออนจากงานวิจัยต่างๆรวมทั้งค่าที่ได้จากงานวิจัยนี้ ที่ผู้วิจัยได้นำมาแสดงดังตารางข้างต้น จะเห็นว่าสามารถนำมาเปรียบเทียบกันได้อย่างคร่าวๆ เนื่องจากกระบวนการและสภาวะหลายอย่างที่ใช้ในการวิจัยมีความแตกต่างกันออกไป แต่อย่างไรก็ตามการเปรียบเทียบค่าการนำไอออนที่ได้จากงานวิจัยต่างๆ ก็อาจทำให้มองเห็นแนวทางที่จะพัฒนาคุณสมบัติการนำไอออนของวัสดุซึ่งเป็นผลดีต่อการพัฒนางานวิจัยต่อไป

6. ผลการวัดค่าความแข็งแรงในการหักงอ (Flexural strength)

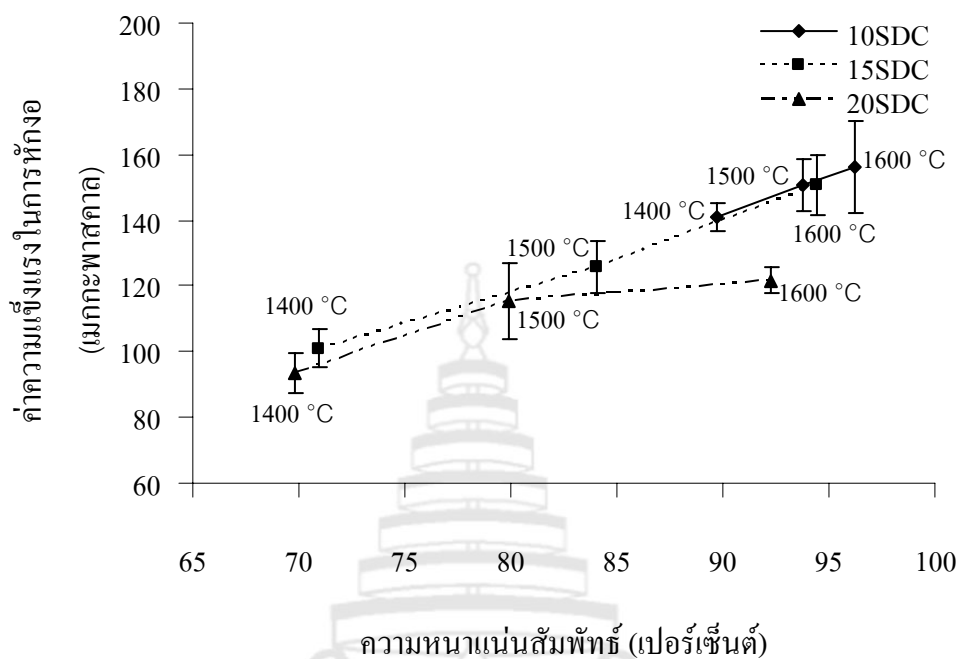


รูปที่ 3.31 ผลของปริมาณขามาเรียบที่มีต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอ ของชั้นทดสอบ SDC หลังเผาอบที่อุณหภูมิ 1400-1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

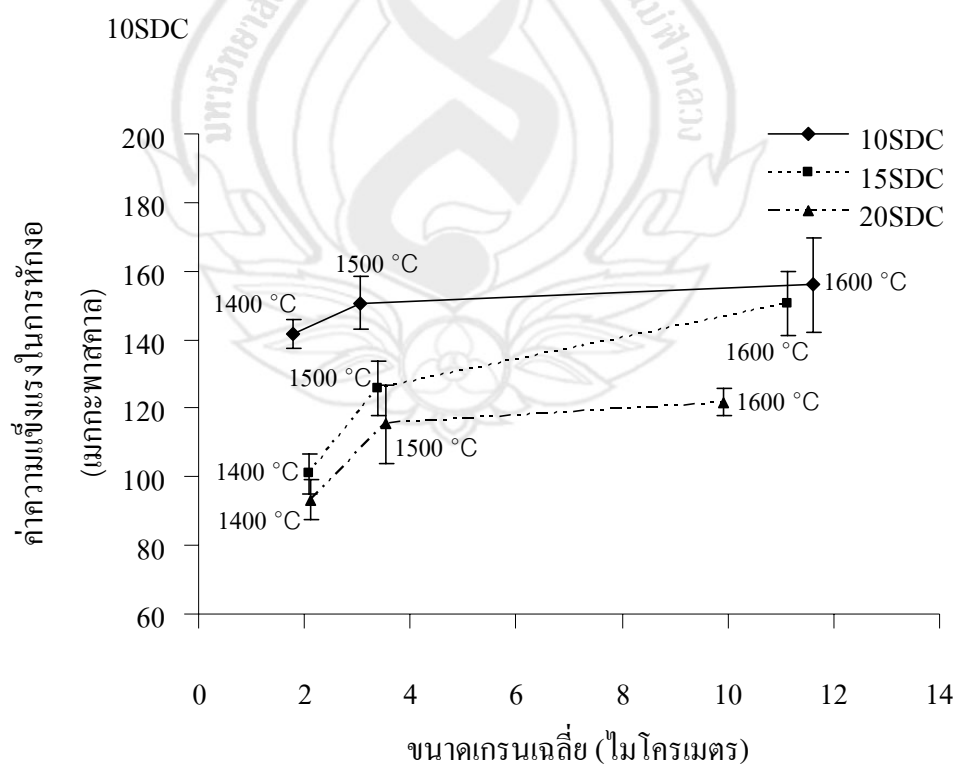
ผลการวัดค่าความแข็งแรงในการหักงอของชั้นทดสอบ หลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส มีค่าประมาณ 93-141 เมกะพาสคาล ชั้นทดสอบที่เผาอบที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส มีค่าประมาณ 115-151 เมกะพาสคาล ขณะที่ชั้นทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส มีค่าประมาณ 121-156 เมกะพาสคาล ลักษณะดังกล่าวคาดว่าเป็นผลมาจากชั้นทดสอบเกิดการอบผกได้มากขึ้น สังเกตได้จากโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบในรูปที่ 3.16-3.18 ซึ่งพบว่าปริมาณรูพรุนจะค่อยๆ ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และจากความสัมพันธ์ของค่าความแข็งแรงในการหักงอกับความหนาแน่นของชั้นทดสอบ ที่แสดงในรูปที่ 3.32 ยังพบว่าการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นหลังจากเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบ มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าความแข็งแรงในการหักงออย่างชัดเจน ขณะที่ขนาดเฉลี่ยของเกรนพบว่ามีผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าความแข็งแรงหลังจากเพิ่มอุณหภูมิเผาอบผกจาก 1400 เป็น 1500 องศาเซลเซียส แต่

ไม่ค่อยมีผลหลังจากเพิ่มอุณหภูมิเผาอบผนึกเป็น 1600 องศาเซลเซียส (รูปที่ 3.32) อย่างไรก็ตามผลการวัดค่าความแข็งแรงในการหักงอข้างต้นพบว่า มีค่าสูงกว่าความแข็งแรงของชิ้นทดสอบที่เผาที่อุณหภูมิเดียวกันจากงานวิจัยของ Sameshima และคณะ (Sameshima, et al., 1999) ที่มีค่าประมาณ 53-81 เมกะพาสคาล อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบกับสารเซอร์โคเนียที่เจือด้วยอิทเทรีย 8 เปอร์เซนต์โดยโมล (8YSZ) ซึ่งมีค่าประมาณ 300-370 เมกะพาสคาล พบว่าสารซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียยังคงมีค่าความต้านทานต่อการกดอัดต่ำกว่ามาก

การเพิ่มปริมาณซามาเรียส่งผลให้ชิ้นทดสอบ มีค่าความแข็งแรงในการหักงอลดลง โดยชิ้นทดสอบ 10SDC มีค่าความแข็งแรงประมาณ 141-156 เมกะพาสคาล ชิ้นทดสอบ 15SDC มีค่าประมาณ 101-151 เมกะพาสคาล ขณะที่ชิ้นทดสอบ 20SDC มีค่าความแข็งแรงประมาณ 93-121 เมกะพาสคาล การลดลงของค่าความแข็งแรงในการหักงอ คาดว่าเป็นผลมาจากการลดลงของความหนาแน่นของชิ้นทดสอบเมื่อปริมาณของซามาเรียเพิ่มขึ้น ซึ่งจากความสัมพันธ์ของค่าความหนาแน่นกับค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นทดสอบในรูปที่ 3.32 พบว่าค่าความแข็งแรงของชิ้นทดสอบที่เผาอบผนึกที่อุณหภูมิเดียวกัน แต่มีการเพิ่มปริมาณซามาเรียมีผลให้ค่าความหนาแน่นของชิ้นทดสอบลดลงซึ่งก็ส่งผลให้ค่าความแข็งแรงลดลงด้วย อย่างไรก็ตามจากรูปที่ 3.33 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเฉลี่ยของเกรนและค่าความแข็งแรงในการหักงอพบว่า ที่อุณหภูมิเดียวกันชิ้นทดสอบที่มีปริมาณซามาเรียเพิ่มขึ้น จะมีขนาดเกรนอยู่ในช่วงที่ใกล้เคียงกันแต่มีค่าความแข็งแรงแตกต่างกันค่อนข้างมาก แสดงให้เห็นว่าขนาดเฉลี่ยของเกรนแทบไม่มีผลต่อการลดลงของค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นทดสอบที่มีปริมาณซามาเรียเพิ่มขึ้น



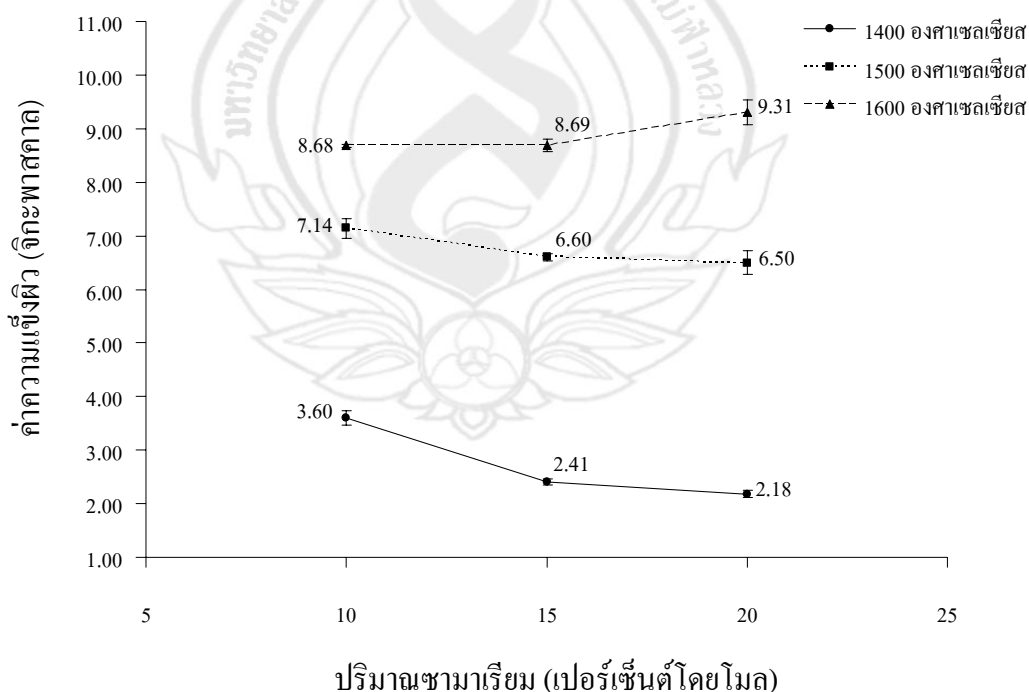
รูปที่ 3.32 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงในการหักงอกับความหนาแน่นของหินทดสอบ



รูปที่ 3.33 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงในการหักงอกับขนาดเกรนเฉลี่ยของชั้นทดสอบ 10SDC

7. ผลการวัดค่าความแข็งผิว (Hardness)

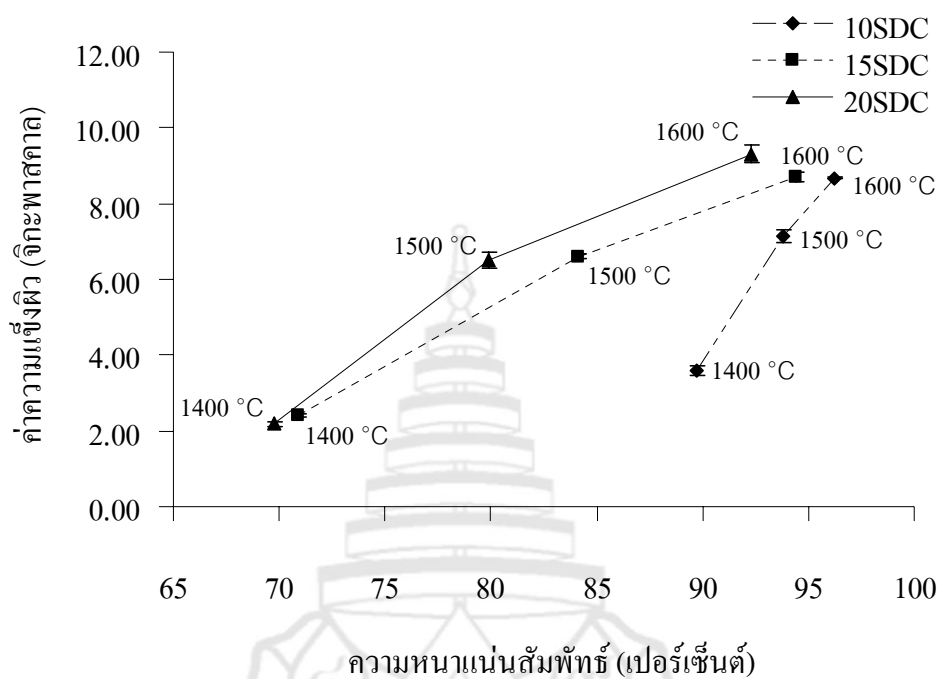
รูปที่ 3.34 เป็นผลการวัดค่าความแข็งผิวของชั้นทดสอบซีเรียที่มีการเชื่อมมาเรียบในปริมาณต่างๆ และเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1400-1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยใช้หัวกดรูปพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (Vickers indenter) และแรงกด 1 กิโลกรัม จากผลการทดลองพบว่าอุณหภูมิในการเผาอบผืนมีผลอย่างมากต่อค่าความแข็งผิวของชั้นทดสอบ โดยชั้นทดสอบที่เผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส มีค่าความแข็งผิวประมาณ 2.2-3.6 จิกะพาสคาล ชั้นทดสอบที่เผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส มีค่าความแข็งผิวประมาณ 6.5-7.1 จิกะพาสคาล ขณะที่ชั้นทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส มีค่าความแข็งผิวประมาณ 8.5-8.7 จิกะพาสคาล ซึ่งสูงกว่าชั้นทดสอบที่เผาอบผืนที่อุณหภูมิเดียวกันจากงานวิจัยของ Sameshima และคณะ (Sameshima, et al., 1999) ที่มีค่าประมาณ 7.2 จิกะพาสคาล และพบว่าค่าความแข็งผิวที่ได้ยังใกล้เคียงกับสารเซอร์โคเนียเจือด้วยอิทเทรีย 8 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (8YSZ)



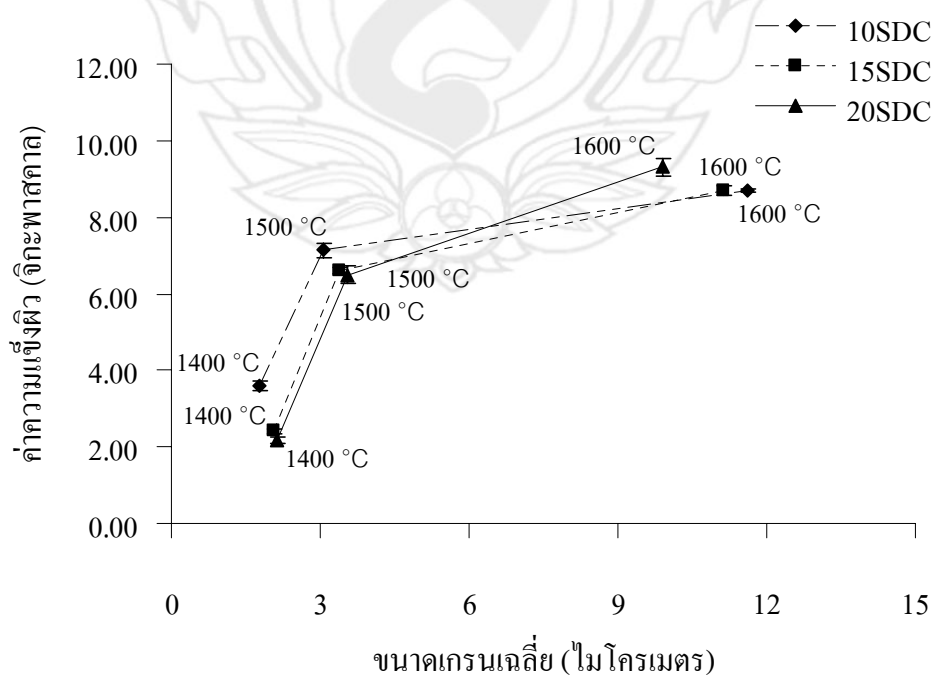
รูปที่ 3.34 ผลของปริมาณชามาเรียบที่มีต่อค่าความแข็งผิวของชั้นทดสอบ SDC หลังเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1400 -1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

การที่อุณหภูมิในการเผาอบผกก็มีผลอย่างมาก ต่อค่าความแข็งแรงผิวของชิ้นทดสอบ เป็นผลมาจากการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผกส่งผลให้ชิ้นทดสอบมีความหนาแน่นและขนาดเกรนเพิ่มขึ้น โดยความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงผิวของชิ้นทดสอบกับค่าความหนาแน่นในรูปที่ 3.35 แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าการเพิ่มขึ้นของค่าความหนาแน่น ส่งผลให้ชิ้นทดสอบมีค่าความแข็งแรงผิวเพิ่มขึ้นเช่นกัน ขณะที่ขนาดเกรนเฉลี่ยที่เพิ่มขึ้นหลังจากเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผกจาก 1400 องศาเซลเซียส เป็น 1500 องศาเซลเซียส จะมีผลมากต่อการเพิ่มขึ้นของค่าความแข็งแรงผิวของชิ้นทดสอบ (รูปที่ 3.36) กระทั่งขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นทดสอบมีค่าประมาณ 5 ไมโครเมตร ซึ่งหลังจากเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผกเป็น 1600 องศาเซลเซียส และเกรนมีขนาดเฉลี่ยเพิ่มขึ้นอยู่ในช่วงประมาณ 10-12 ไมโครเมตร พบว่าค่าความแข็งแรงผิวมีการเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยจากเดิม

จากรูปที่ 3.35 ยังพบว่าการเพิ่มปริมาณซามาเรียมีผลต่อการลดลงของค่าความแข็งแรงผิวของชิ้นทดสอบ โดยจากการทดลองพบว่าชิ้นทดสอบที่เผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400 และ 1500 องศาเซลเซียส มีค่าความแข็งแรงผิวลดลงเล็กน้อยเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของซามาเรีย ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการลดลงของค่าความหนาแน่นของชิ้นทดสอบ และการที่ขนาดเฉลี่ยของเกรนมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยหลังจากที่มีการเพิ่มปริมาณซามาเรีย ดังแสดงในรูปที่ 3.23 และ 3.22 ตามลำดับ ขณะที่ชิ้นทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าความแข็งแรงผิวเพิ่มขึ้นหลังจากที่มีการเพิ่มปริมาณของซามาเรีย คาดว่าเป็นผลมาจากการลดลงของขนาดเกรนเฉลี่ยซึ่งจากรูปที่ 3.22 จะสังเกตเห็นว่าขนาดเกรนของชิ้นทดสอบลดลงจาก 11.60 ไมโครเมตรเป็น 11.14 และ 9.91 ไมโครเมตร เมื่อปริมาณซามาเรียเพิ่มขึ้นจาก 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมลเป็น 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ตามลำดับ โดยเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงผิวกับความหนาแน่นของชิ้นทดสอบที่แสดงในรูปที่ 3.35 จะพบว่าชิ้นทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิเดียวกันแต่มีการเพิ่มปริมาณซามาเรีย จะทำให้ค่าความหนาแน่นของชิ้นทดสอบลดลง และส่งผลให้ค่าความแข็งแรงผิวเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ดังที่กล่าวข้างต้น ในขณะที่รูป 3.36 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงผิวกับขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นทดสอบ พบว่าการลดลงของขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิเดียวกันแต่มีปริมาณซามาเรียเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าความแข็งแรงผิวของชิ้นทดสอบเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด



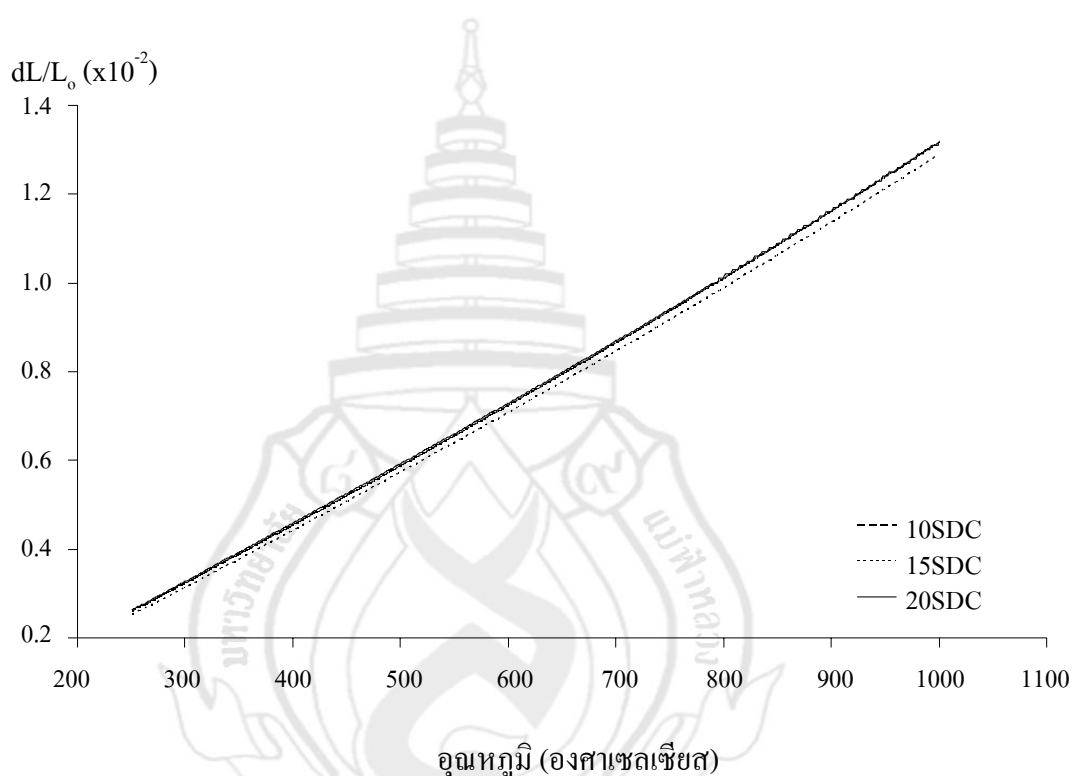
รูปที่ 3.35 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงกับความหนาแน่นของชั้นทดสอบ SDC หลังเผาอบ
 ผนึกที่อุณหภูมิ 1400-1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



รูปที่ 3.36 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงกับขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นทดสอบ SDC หลังเผาอบที่อุณหภูมิ 1400-1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

8. ผลการวัดค่าการขยายตัวทางความร้อน (Thermal expansion)

ผลการวัดค่าการขยายตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 200-1000 องศาเซลเซียสของชิ้นทดสอบ 10SDC 15SDC และ 20SDC แสดงด้วยกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวที่เปลี่ยนไปเทียบกับความยาวเริ่มต้นของชิ้นทดสอบ (dL/L_0) กับอุณหภูมิในการวัดในรูปที่ 3.37



รูปที่ 3.37 ผลการวัดการขยายตัวทางความร้อนของชิ้นทดสอบ SDC

ตารางที่ 3.12 ค่าการขยายตัวทางความร้อนของชิ้นทดสอบ SDC ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

ชิ้นทดสอบ	ค่าการขยายตัวทางความร้อน ($\times 10^{-3}$)
10SDC	7.24 $\pm$ 0.01
15SDC	6.96 $\pm$ 0.00
20SDC	7.31 $\pm$ 0.01

จากผลการทดลองข้างต้น ผู้วิจัยได้ทำการเลือกอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ในการเปรียบเทียบค่าการขยายตัวทางความร้อนของชิ้นทดสอบทั้ง 3 อัตราส่วน ซึ่งแสดงผลดังตารางที่ 3.12 โดยพบว่าชิ้นทดสอบทั้ง 3 อัตราส่วน ยังคงมีค่าการขยายตัวทางความร้อนที่ใกล้เคียงกัน แม้หามาเรียจะมีปริมาณเพิ่มขึ้น

ขณะที่ผลการทดลองในตารางที่ 3.13 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (Thermal expansion coefficient) ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 250-1000 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิจริงที่จะนำวัสดุ SDC ไปผลิตเป็นอิเล็กทรอนิกส์สำหรับใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง โดยค่าดังกล่าวสามารถหาได้จากความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวที่เปลี่ยนไปของชิ้นทดสอบกับอุณหภูมิในการวัดในรูปที่ 3.37 ซึ่งพบว่าชิ้นทดสอบทั้ง 3 อัตราส่วนมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกันมาก และการเพิ่มปริมาณหามาเรียบไม่มีผลต่อค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของชิ้นทดสอบ

ตารางที่ 3.13 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ในช่วงอุณหภูมิ 250-1000 องศาเซลเซียส ของชิ้นทดสอบ SDC

ชิ้นทดสอบ	สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน
	($\times 10^{-6}$ ต่อองศาเซลเซียส)
10SDC	14.1 $\pm$ 0.03
15SDC	13.8 $\pm$ 0.00
20SDC	14.0 $\pm$ 0.01

สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนในตารางที่ 3.13 เป็นค่าที่บ่งบอกถึงความสามารถที่แตกต่างกันในการขยายตัวเมื่อวัสดุได้รับความร้อนในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่สำคัญข้อหนึ่งสำหรับวัสดุที่จะนำมาใช้งานที่อุณหภูมิสูง ดังเช่นอิเล็กทรอนิกส์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนนอกจากจะมีผลต่อประสิทธิภาพและอายุการใช้งานของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์แล้ว ยังมีผลต่ออุปกรณ์ประกอบอื่นๆ เช่น ขั้วอิเล็กทรอนิกส์ และวัสดุเชื่อมต่อ เพราะความไม่เหมาะสมของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของแต่ละส่วนประกอบภายในเซลล์ จะทำให้แต่ละส่วนประกอบเกิดความเค้นจากการ

เปลี่ยนแปลงรูปร่างและขนาดเมื่อได้วัสดุรับความร้อนที่แตกต่างกันซึ่งจะส่งผลให้เกิดความเสียหายต่อเซลล์ ดังนั้นแต่ละส่วนประกอบภายในเซลล์จะต้องมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่เข้ากันได้ดี โดยจากตารางที่ 3.14 เป็นการแสดงค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุที่ใช้เป็นส่วนประกอบต่างๆภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

ตารางที่ 3.14 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ของส่วนประกอบต่างๆ ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Sameshima, et al., 1999)

ส่วนประกอบ	วัสดุที่ใช้	ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ($\times 10^{-6}$ ต่อองศาเซลเซียส)
อิเล็กโทรไลต์	$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	11.1 (Hisashige, Yamamura & Tsuji, 2006)
	$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	11.4 (Sameshima, et al., 1999)
	$\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x=0-0.3$)	8-10 (Huang, Shuk & Greenblatt, 1997)
	$\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x=0.1-0.3$)	9.3-13.2 (Vaganov, et al., 2007)
ขั้วคาโทด	LaMnO_3	11.2 (Sameshima, et al., 1999)
	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	12.4 (Sameshima, et al., 1999)
	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$	12.5 (Sameshima, et al., 1999)
ขั้วแอโนด	Ni-YSZ (Ni 15-30%)	11-12 (Sameshima, et al., 1999)
วัสดุเชื่อมต่อ	Fe-Cr-Ni alloy	15-20 (Sameshima, et al., 1999)
	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$	11.1 (Sameshima, et al., 1999)
	$\text{La}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	9.5 (Sameshima, et al., 1999)

จากตารางข้างต้นพบว่าขึ้นทดสอบจากงานวิจัยต่างๆ จะให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่แตกต่างกันออกไปรวมทั้งค่าที่ได้จากงานวิจัยนี้ด้วย อย่างไรก็ตามการนำวัสดุอิเล็กโทรไลต์ไปใช้งานจริง นอกจากคุณสมบัติทางความร้อนที่ต้องคำนึงถึงแล้วยังมีคุณสมบัติอื่นๆด้าน ไม่ว่าจะเป็นคุณสมบัติทางไฟฟ้า คุณสมบัติเชิงกล และปัจจัยทางด้านราคาที่จะต้อง

ความเหมาะสมเช่นเดียวกัน ดังนั้นแม้ว่าค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์
ได้จากแต่ละงานวิจัยจะมีความแตกต่างกัน แต่เมื่อพิจารณาถึงคุณสมบัติด้านอื่นๆแล้วหากมีความ
เหมาะสม ในทางปฏิบัติก็สามารถเลือกวัสดุที่จะนำมาทำเป็นส่วนประกอบอื่นๆที่สามารถเข้ากันได้
ดีกับวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ที่เลือกใช้ ซึ่งจากตารางที่ 3.14 จะเห็นว่าวัสดุที่สามารถใช้เป็นส่วนประกอบ
อื่นๆ ก็มีความหลากหลายเช่นเดียวกัน แต่ก็จะต้องมีการทดสอบคุณสมบัติและความเข้ากันได้ของ
แต่ละส่วนประกอบก่อนที่จะนำไปใช้งานจริงต่อไป



บทที่ 4

วิธีการดำเนินงานวิจัยและผลการทดลองตอนที่ 2

การวิจัยตอนที่ 2 เป็นการนำสารประกอบ SDC ในอัตราส่วนที่มีคุณสมบัติการนำไอออนที่ดีที่สุด มาศึกษาการเตรียมและวิเคราะห์ขั้นตอนของสารซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยซามาเรียมออกไซด์และอิตเทรียมออกไซด์ (Y-SDC) เพื่อพัฒนาคุณสมบัติการนำไอออนของอิเล็กโตรไลต์และลดต้นทุนด้านวัตถุดิบ โดยผู้วิจัยได้กำหนดรายละเอียดของการดำเนินงานวิจัยดังนี้

4.1 วิธีการดำเนินงานวิจัย

4.1.1 การเลือกอัตราส่วนของสารประกอบ SDC

เนื่องจากการทดลองในตอนต้นที่ 2 เป็นการพัฒนาคุณสมบัติการนำไอออนของอิเล็กโตรไลต์ SDC และลดต้นทุนด้านวัตถุดิบ ด้วยการแทนที่สารซามาเรียมออกไซด์บางส่วนด้วยอิตเทรียมออกไซด์ ดังนั้นจากการทดลองในตอนต้นที่ 1 จะต้องทำการเลือกขั้นตอน SDC ที่เหมาะสมที่สุดมา 1 อัตราส่วน โดยเป็นอัตราส่วนที่มีคุณสมบัติในการนำไอออนที่ดีที่สุด

4.1.2 การเตรียมขั้นตอนของสารประกอบซีเรียมที่เจือด้วยซามาเรียมออกไซด์และอิตเทรียมออกไซด์ (Y-SDC)

เตรียมส่วนผสมผงเซรามิกของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ซามาเรียมออกไซด์ (Sm_2O_3) และอิตเทรียมออกไซด์ที่อัตราส่วนผสมต่างๆ ดังตารางที่ 4.1 บดผสมวัตถุดิบ อัดขึ้นรูปและเผาอบผลิตภัณฑ์สภาวะเดียวกับการเตรียมขั้นตอน SDC ในหัวข้อ 3.1.2

ตารางที่ 4.1 อัตราส่วนผสมเปอร์เซ็นต์โดยโมลระหว่างซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ซามาเรียมออกไซด์ (Sm_2O_3) และอีทเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3)

Ce^{4+}	Sm^{3+}	Y^{3+}
90	10	0
90	7.5	2.5
90	5	5
90	0	10

4.1.3 การวิเคราะห์คุณสมบัติหลังเผาอบผงของชิ้นทดสอบ

1. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometry: XRD ของบริษัท PANalytical รุ่น X'Pert PRO MPD ประเทศเนเธอร์แลนด์)
2. การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM: JEOL รุ่น JSM-5410LV)
3. การหาขนาดเกรนเฉลี่ยด้วยเทคนิค Line interception
4. การวัดความหนาแน่น (Bulk density) และเทียบหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (Relative density) โดยหลังจากได้ค่าความหนาแน่นจากการวัดขนาดตามสมการที่ 3.2 จะนำมาคำนวณหาค่าร้อยละของความหนาแน่นสัมพัทธ์ (Relative density) หรือความหนาแน่นของชิ้นทดสอบเมื่อเทียบกับความหนาแน่นเชิงทฤษฎี (Theoretical density) โดยใช้สมการที่ 4.1 ในการคำนวณหาความหนาแน่นสัมพัทธ์จากสมการที่ 3.4 ในหัวข้อที่ 3.1.2 ข้อ 4.)

$$D_{th} = 4[(1-x-y) M_{ce} + xM_{sm} + yM_Y + 2 - \left(\frac{x+y}{2}\right)M_O]/a^3N_A \text{ (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)} \quad (4.1)$$

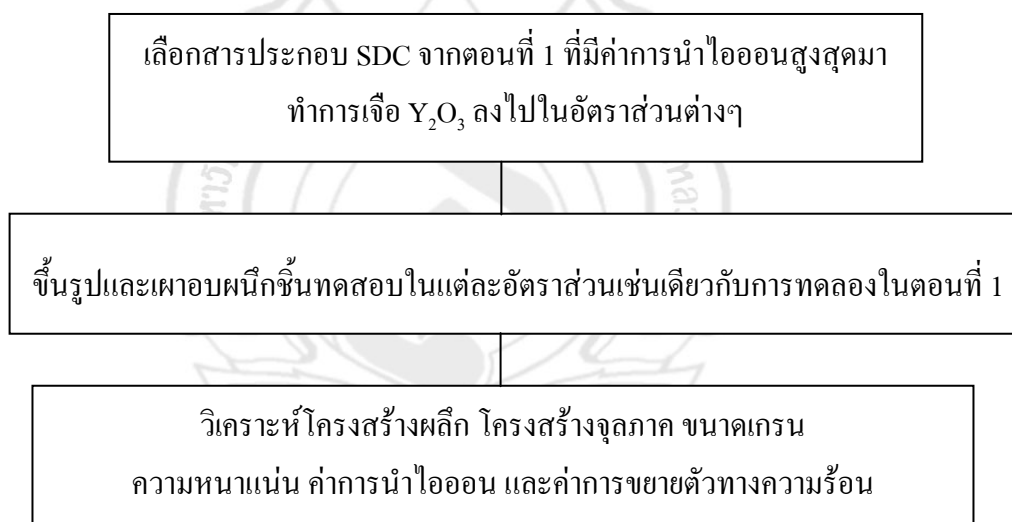
ซึ่ง	D_{th}	คือ	ความหนาแน่นเชิงทฤษฎี (Theoretical density)
	M_{ce}	คือ	น้ำหนักอะตอมของธาตุซีเรียม (Ce)
	M_{sm}	คือ	น้ำหนักอะตอมของธาตุซามาเรียม (Sm)
	M_Y	คือ	น้ำหนักอะตอมของธาตุอีทเทรียม (Y)

M_O	คือ	น้ำหนักอะตอมของธาตุออกซิเจน (O)
x	คือ	ปริมาณของซามาเรียที่เจือลงในโครงสร้างของซีเรีย (โมล)
y	คือ	ปริมาณของอิตเทรียมที่เจือลงในโครงสร้างของซีเรีย (โมล)
a	คือ	แลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างสารหลังการแทนที่ (Solid solution)
N_A	คือ	เลขอวกาโดร มีค่าเท่ากับ 6.02×10^{23}

5. การวัดค่าการนำไอออน (Ionic conductivity) ด้วยเทคนิค Impedance spectroscopy (Solartron SI 1260)

6. การวัดค่าการขยายตัวทางความร้อนด้วยเครื่องทดสอบการขยายตัวทางความร้อน (Dilatometer: บริษัท Netzsch รุ่น DIL-402C ประเทศเยอรมัน)

โดยรายละเอียดของแต่ละขั้นตอนการวิเคราะห์อธิบายไว้ในหัวข้อที่ 3.1.2 และขั้นตอนการวิจัยทั้งหมดในตอนต้นที่ 2 ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แผนผังการวิจัยในตอนต้นที่ 2

4.2 ผลการดำเนินงานวิจัย

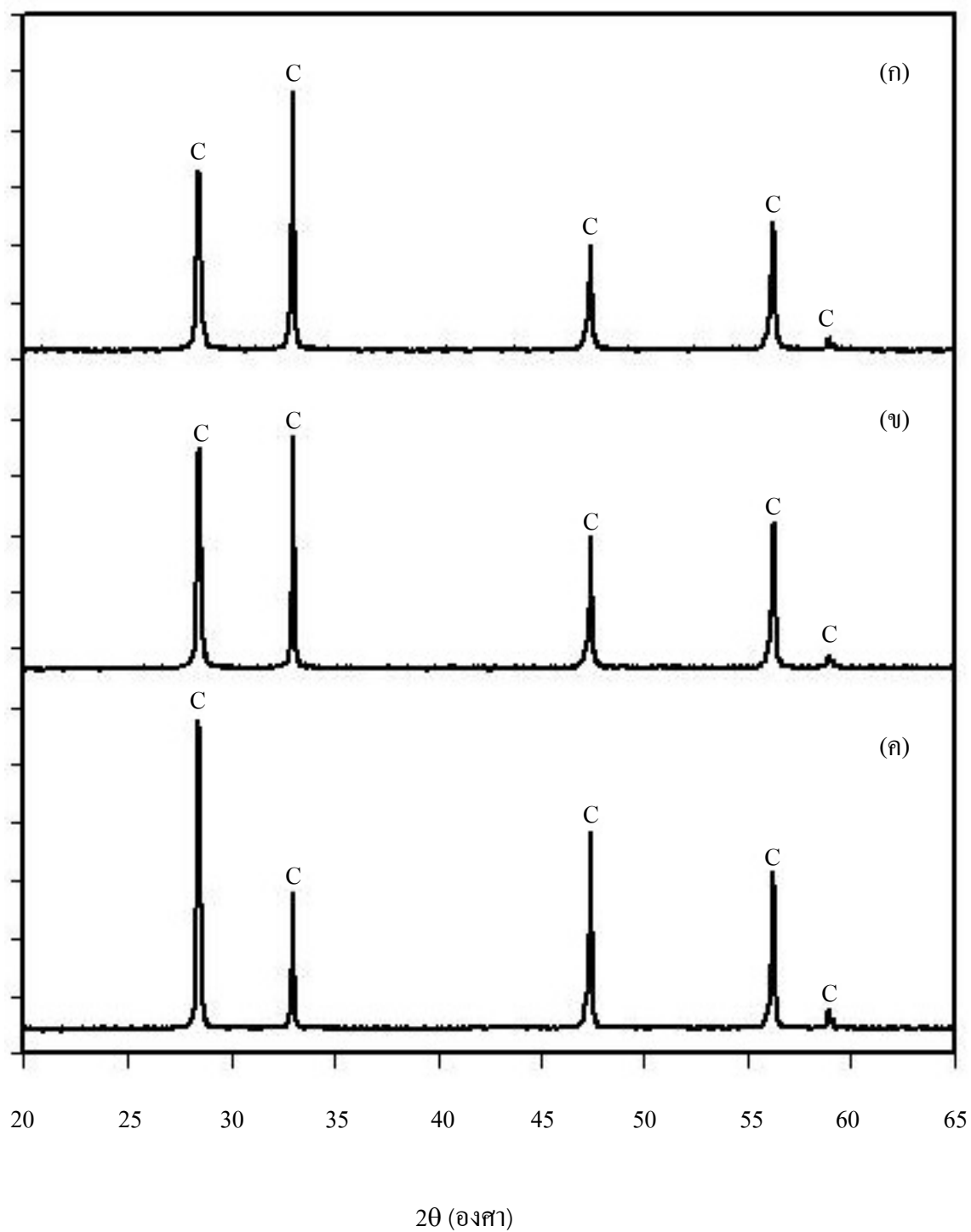
เพื่อให้ง่ายต่อการอธิบาย ผู้วิจัยได้กำหนดรหัสย่อของขั้นตอนทดสอบดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 รหัสย่อของขั้นตอนทดสอบ Y-SDC

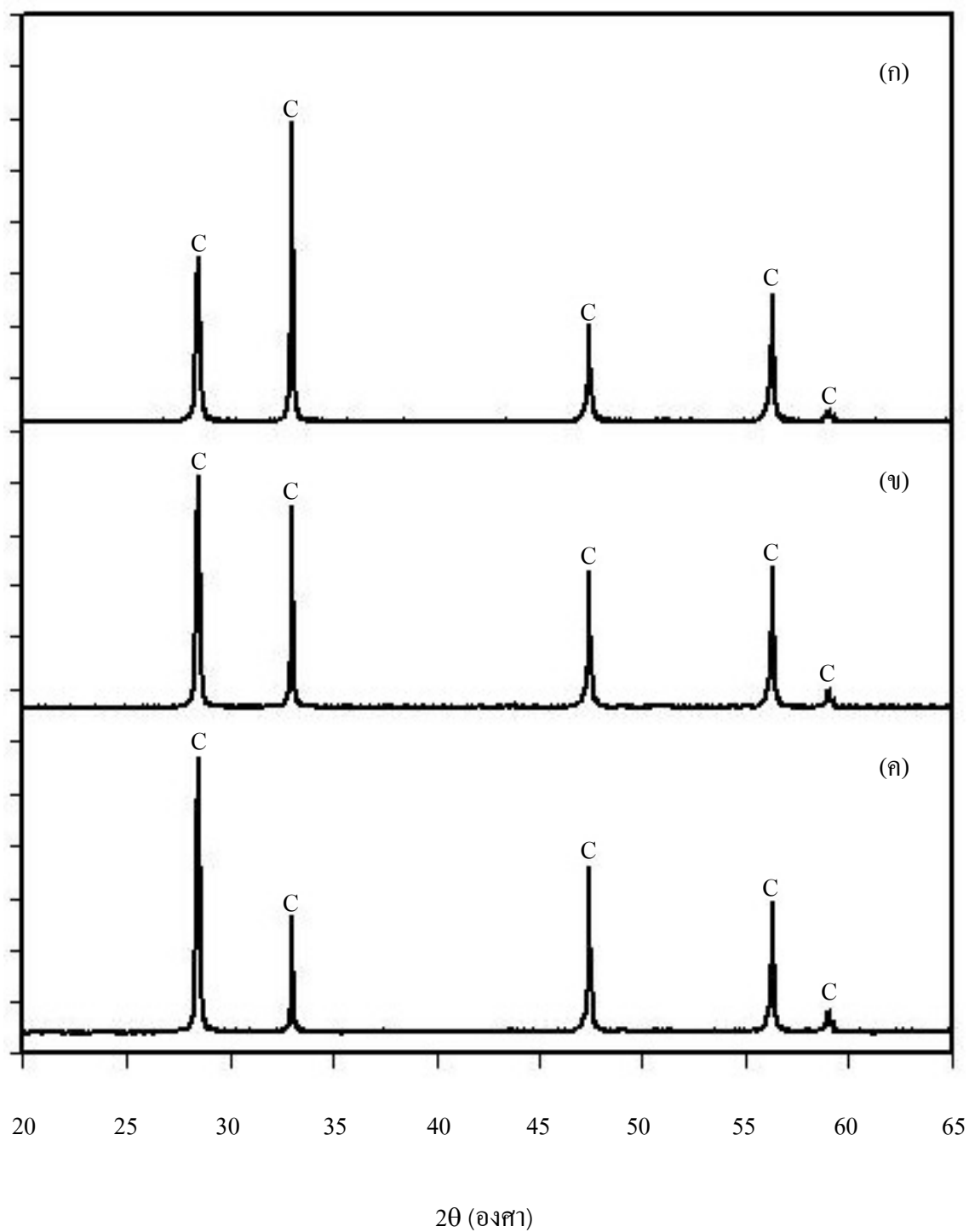
รหัสย่อ	Ce ⁴⁺ : Sm ³⁺ : Y ³⁺
10SDC	90 : 10 : 0
2.5YSDC	90 : 7.5 : 2.5
5YSDC	90 : 5 : 5
7.5YSDC	90 : 2.5 : 7.5

4.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

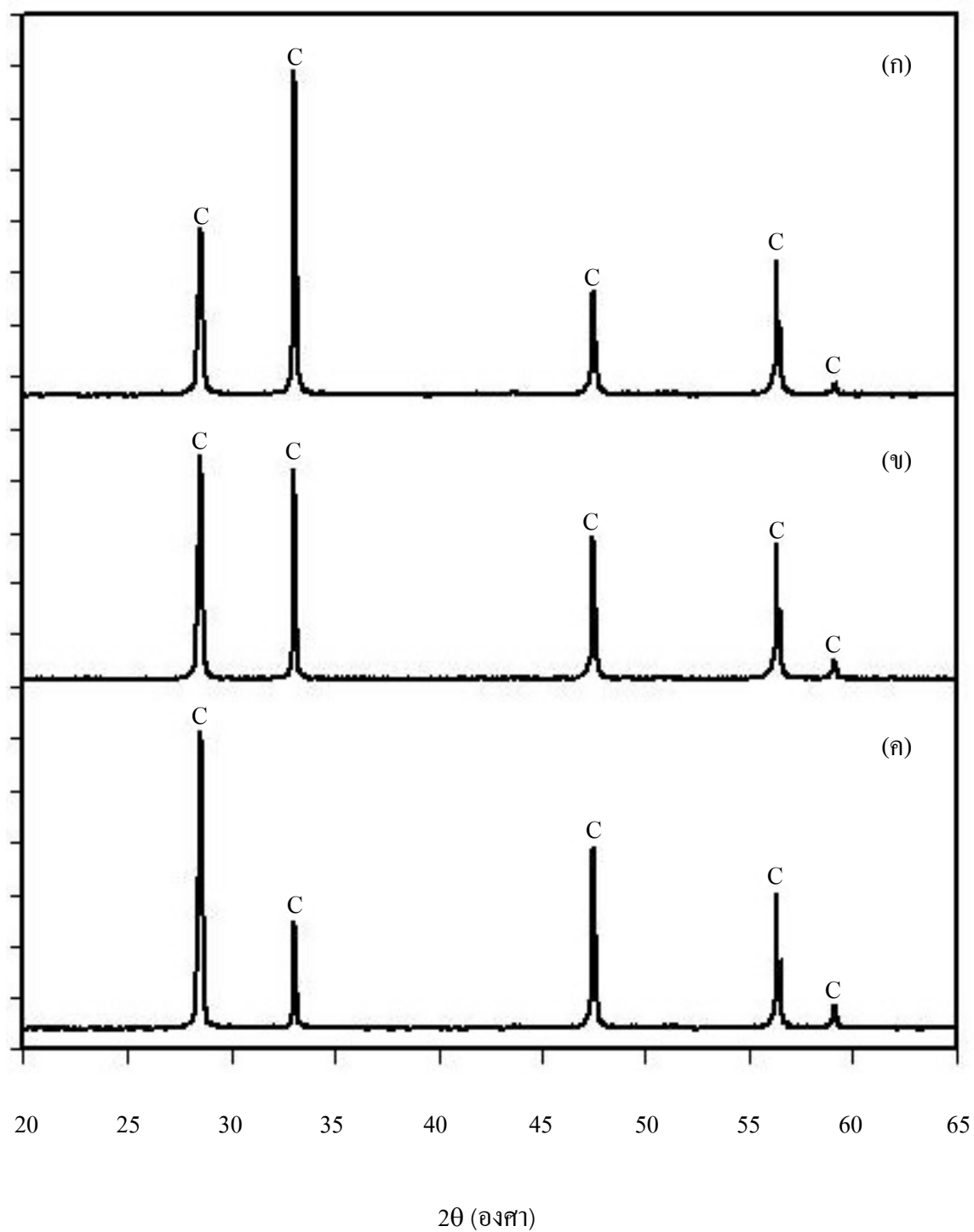
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของขั้นตอนทดสอบ 2.5YSDC 5YSDC และ 7.5YSDC อบผืนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.2-4.4 ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์พบว่าหลังจากการเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส นอกจากจะไม่พบฟลักของซามาเรียที่มุม 2θ ระหว่าง 27-32 องศา ในขั้นตอนทั้ง 3 อัตราส่วน ดังเช่น โครงสร้างผลึกของอนุภาคแคลไซต์ที่แสดงในรูปที่ 3.10 แล้วยังไม่พบฟลักของอิทเทรียมที่มุม 2θ ระหว่าง 34-44 องศา เมื่อเทียบกับโครงสร้างผลึกของอนุภาคอิทเทรียมในรูปที่ 3.9 แสดงว่าที่อุณหภูมิเผาดังกล่าวซามาเรียมีไอออนและอิทเทรียมไอออนสามารถเข้าแทนที่ (Solid solution) ในโครงสร้างของซีเรียได้อย่างสมบูรณ์ จึงทำให้โครงสร้างที่วิเคราะห์ได้เป็นโครงสร้างแบบคิวบิกฟลูออไรต์ เช่นเดียวกับโครงสร้างของซีเรียเพียงโครงสร้างเดียว (อ้างอิงตาม ICDD 04-0593) ขณะที่รูปที่ 4.5 เป็นผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของขั้นตอนที่มีการเพิ่มสัดส่วนของอิทเทรียม และเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งพบว่าขั้นตอนทุกอัตราส่วนต่างแสดงโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกฟลูออไรต์ เช่นเดียวกับสารตั้งต้นซีเรีย และไม่พบความแตกต่างของโครงสร้างผลึกเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของอิทเทรียม



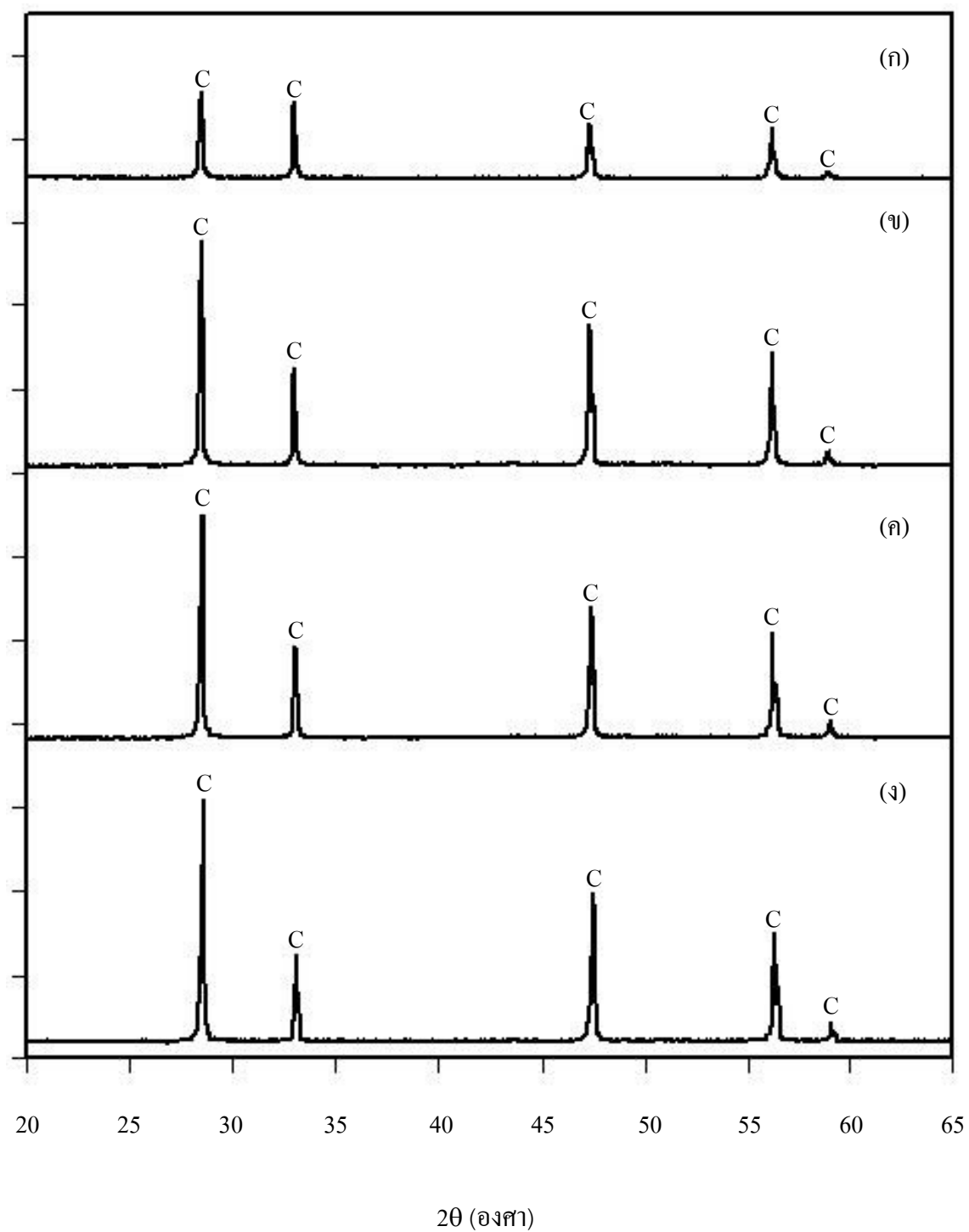
รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นทดสอบ 2.5YSDC หลังเผาอบพูนที่อุณหภูมิ (ก) 1400 องศาเซลเซียส (ข) 1500 องศาเซลเซียส และ (ค) 1600 องศา เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (C = ซีเรีย)



รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นทดสอบ 5YSDC หลังเผาอบพูนึกที่อุณหภูมิ (ก) 1400 องศาเซลเซียส (ข) 1500 องศาเซลเซียส และ (ค) 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (C = ซีเรีย)



รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นทดสอบ 7.5YSDC หลังเผาอบที่อุณหภูมิ (ก) 1400 องศาเซลเซียส (ข) 1500 องศาเซลเซียส และ (ค) 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (C = ซิเรีย)

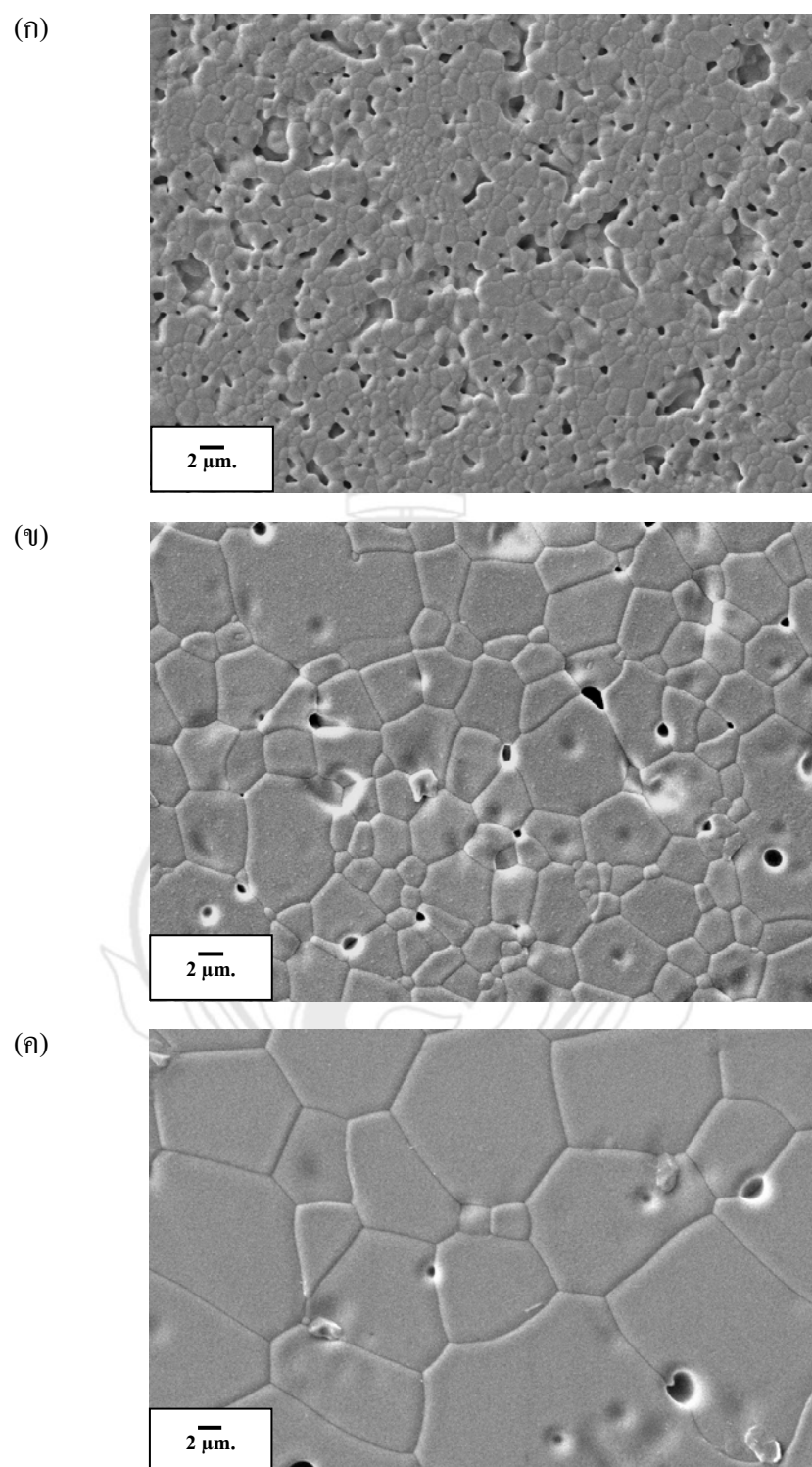


รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของซินทอสอบ (ก) 10SDC (ข) 2.5YSDC (ค) 5YSDC และ (ง) 7.5YSDC หลังเผาอบพูนที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (C = ซีเรีย)

4.2.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค

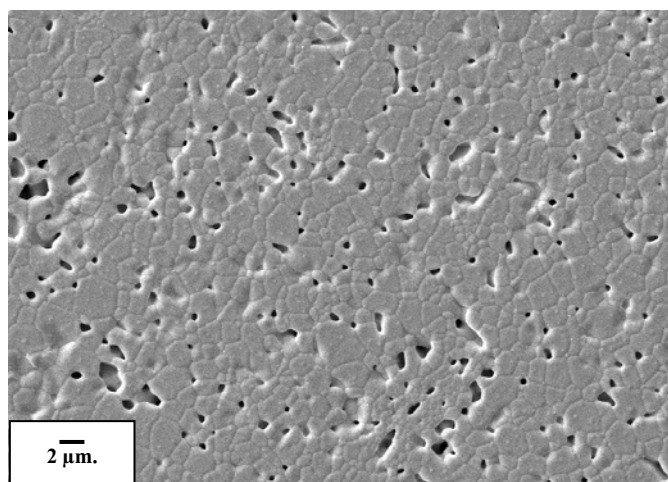
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงในรูปที่ 4.6-4.11 โดยรูปที่ 4.6-4.8 เป็นการแสดงผลของอนุภูมิในการเผาอบผนึกที่มีต่อโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ Y-SDC ในแต่ละอัตราส่วนที่มีการเติมอิทเทรียลงไป ขณะที่รูปที่ 4.9-4.11 แสดงผลของปริมาณอิทเทรียที่มีต่อโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบหลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมงตามลำดับ

จากผลของอนุภูมิในการเผาอบผนึกที่มีต่อโครงสร้างทางจุลภาคในรูปที่ 4.6-4.8 พบว่าที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส อนุภาคของชั้นทดสอบ Y-SDC ทั้ง 3 อัตราส่วนเริ่มเกิดการอบผนึก เกรนยังคงมีขนาดเล็ก และมีรูพรุนระหว่างแต่ละเกรนจำนวนมาก แต่การอบผนึกเกิดมากขึ้นหลังจากเพิ่มอนุภูมิในการเผาอบผนึกเป็น 1500 องศาเซลเซียส รูพรุนมีปริมาณลดลงและเป็นลักษณะของรูพรุนปิดอยู่บริเวณขอบเกรน เกรนมีลักษณะเป็นรูปเหลี่ยมมีมุมค่อนข้างชัดเจน และมีขนาดเพิ่มขึ้นมากเมื่อเทียบกับขนาดเกรนของชั้นทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส การกระจายขนาดของเกรนภายในชิ้นงานไม่สม่ำเสมอ บางเกรนมีขนาดใหญ่ผิดปกติกว่าเกรนข้างเคียง และมีรูพรุนบริเวณภายในเกรนซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มขนาดอย่างรวดเร็วของเกรน ลักษณะเช่นเดียวกันดังกล่าวยังคงพบในชั้นทดสอบหลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส แต่เกรนภายในชั้นทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส มีขนาดเพิ่มขึ้นจากการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียสค่อนข้างมาก รูพรุนที่บริเวณขอบเกรนมีปริมาณลดลงและเหลือเพียงเล็กน้อยบริเวณจุดเชื่อมต่อระหว่าง 3 เกรน (Triple point)

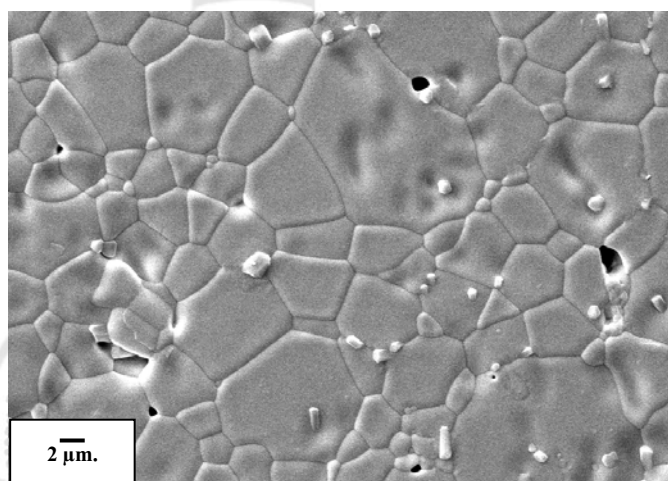


รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นทดสอบ 2.5YSDC หลังเผาอบพูนที่อุณหภูมิ (ก) 1400 (ข) 1500 และ (ค) 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

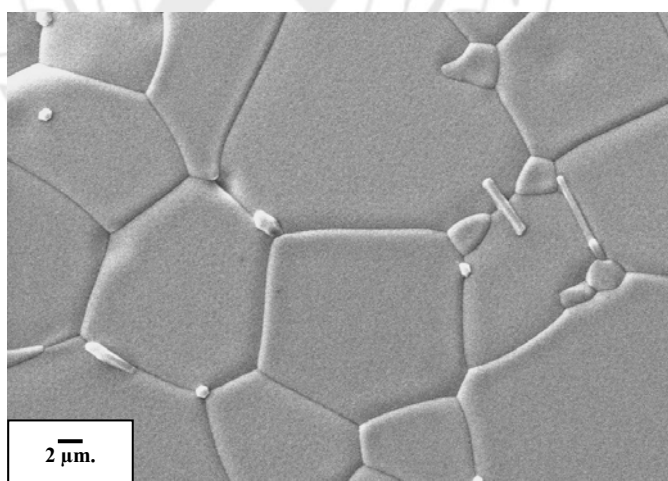
(ก)



(ข)

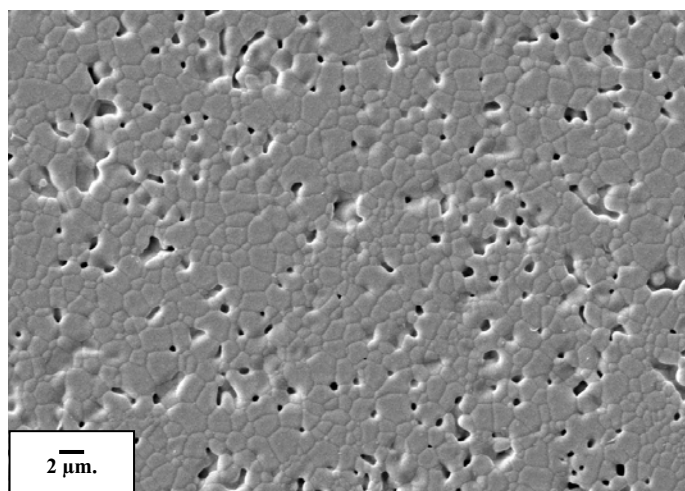


(ค)

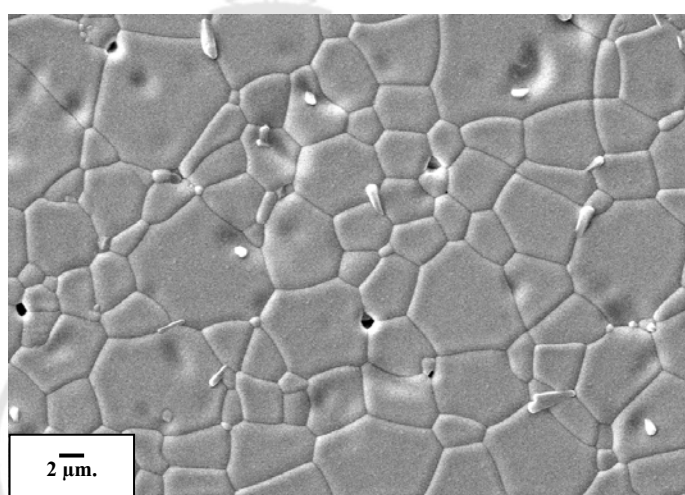


รูปที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของซีเมนต์ทดสอบ 5YSDC หลังเผาอบพ่นที่อุณหภูมิ
(ก) 1400 (ข) 1500 และ (ค) 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

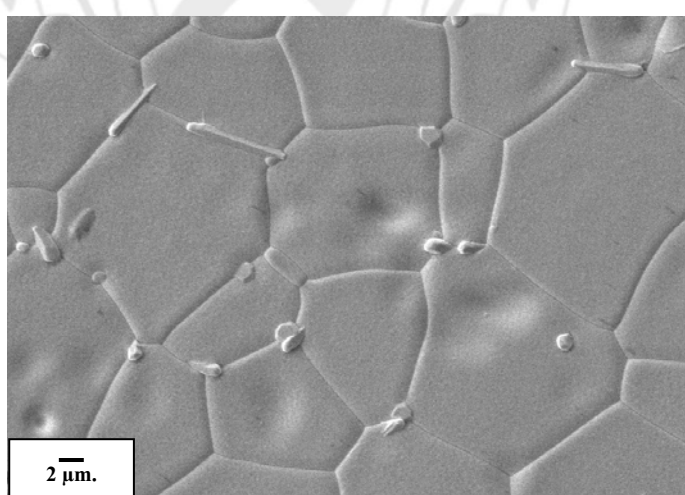
(ก)



(ข)



(ค)

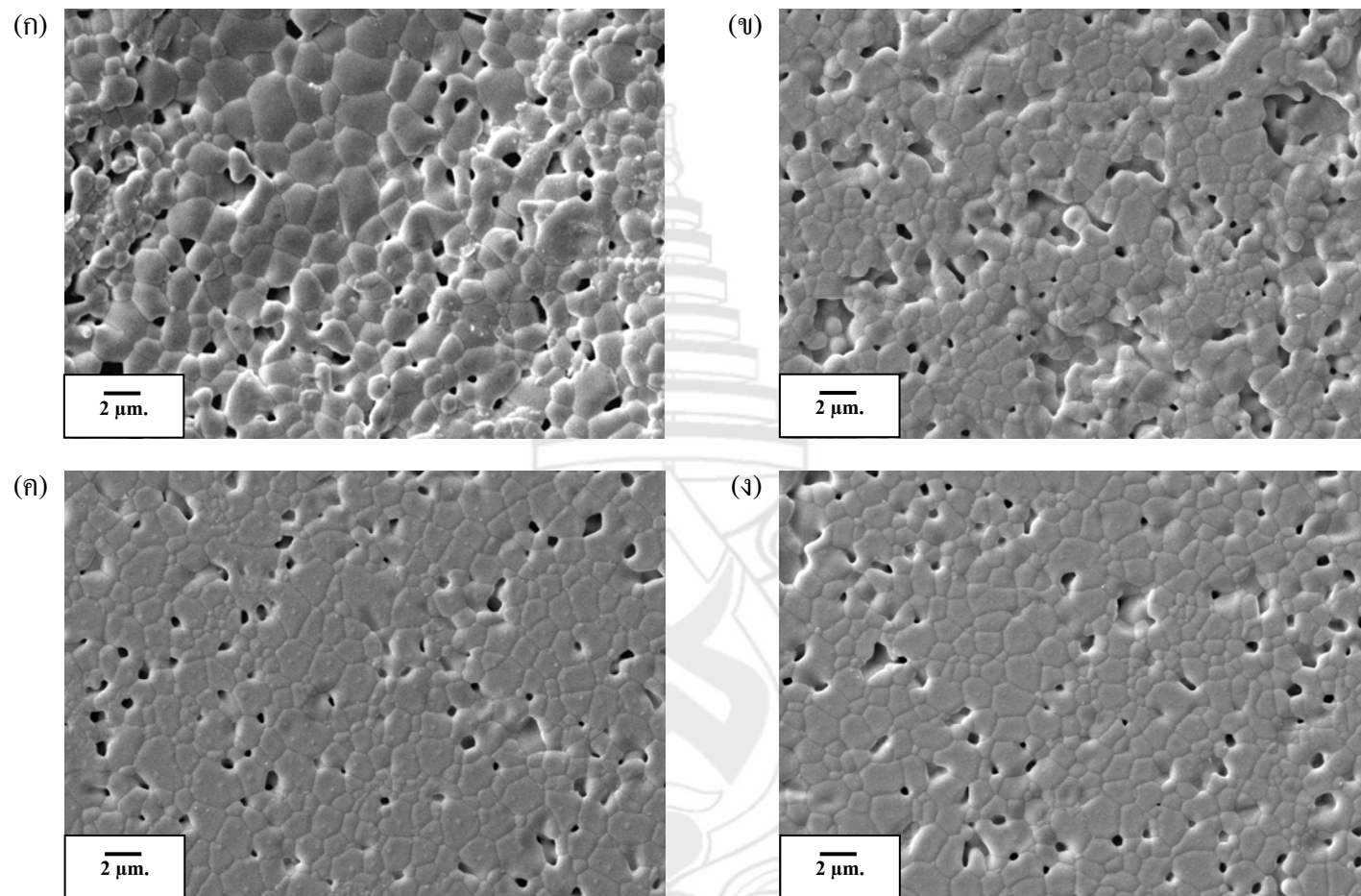


รูปที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นทดสอบ 7.5YSDC หลังเผาอบพูนที่อุณหภูมิ (ก) 1400 (ข) 1500 และ (ค) 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

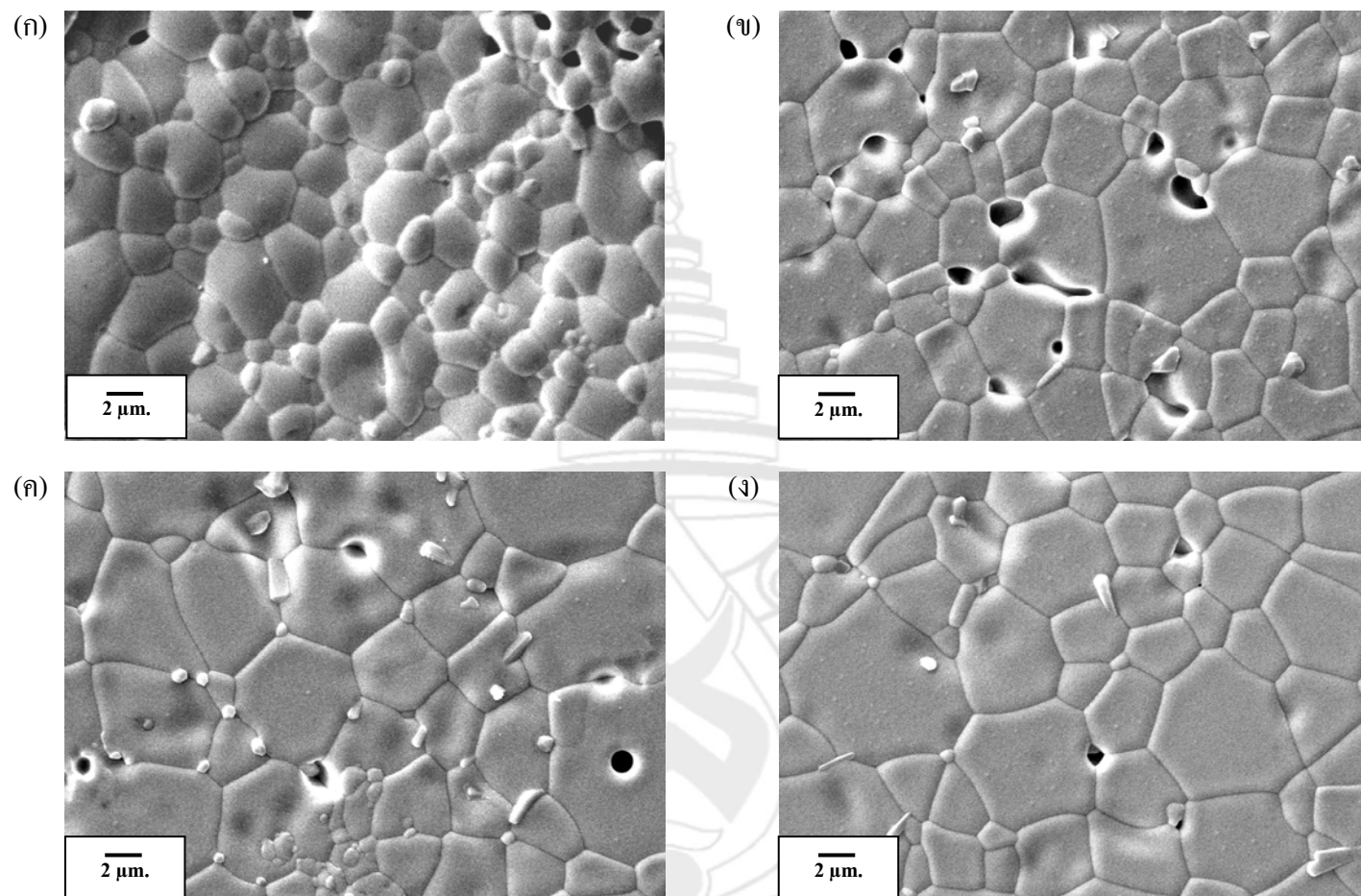
ผลของปริมาณอิทธิพลที่มีต่อโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบหลังอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส แสดงในรูปที่ 4.9 ((ข)-(ง)) ลักษณะโดยทั่วไปของชั้นทดสอบ Y-SDC ทั้ง 3 อัตราส่วน มีความคล้ายคลึงกันนั่นคือเกรนมีขนาดเล็กและมีรูพรุนจำนวนมาก โดยเมื่อเปรียบเทียบกับชั้นทดสอบ 10SDC ในรูปที่ 4.9 (ก) พบว่าลักษณะของเกรนภายในชั้นทดสอบ 2.5YSDC ซึ่งมีการแทนที่ซามาเรียด้วยอิทธิพลปริมาณ 2.5 เปอร์เซนต์โดยโมล ยังคงมีขนาดที่ใกล้เคียงกับชั้นทดสอบ 10SDC ที่ยังไม่ได้มีการเติมอิทธิพลลงไป และเกรนมีรูปร่างค่อนข้างกลมคล้ายคลึงกัน แต่หลังจากเพิ่มปริมาณของอิทธิพลที่เติมลงไปเป็น 5 และ 7.5 เปอร์เซนต์โดยโมล พบว่าชั้นทดสอบมีขนาดเกรนเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ปริมาณของรูพรุนลดลงกว่าในชั้นทดสอบ 2.5YSDC แต่ก็ยังคงมีปริมาณมากกว่าเมื่อเทียบกับชั้นทดสอบ 10SDC

รูปที่ 4.10 แสดงผลของปริมาณอิทธิพลที่มีต่อโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ Y-SDC หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส จากการสังเกตพบว่าชั้นทดสอบทั้ง 3 อัตราส่วนมีขนาดเกรนค่อนข้างใกล้เคียงกันแม้จะมีปริมาณของอิทธิพลเพิ่มขึ้น ขณะที่รูพรุนที่เหลือหลังจากการเผาอบผนึกเป็นลักษณะของรูพรุนปิดซึ่งส่วนใหญ่อยู่บริเวณขอบเกรน นอกจากนี้ยังมีการพบรูพรุนภายในเกรนบ้างเล็กน้อย แสดงให้เห็นถึงการเพิ่มขนาดอย่างรวดเร็วของเกรน อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ Y-SDC ทั้ง 3 อัตราส่วนกับโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 10SDC ในรูปที่ 4.10 (ก) ซึ่งยังไม่ได้มีการเติมอิทธิพลลงไป พบว่าเกรนของชั้นทดสอบ Y-SDC มีลักษณะรูปร่างเป็นเหลี่ยมมีมุมชัดเจน ในขณะที่ชั้นทดสอบ 10SDC มีลักษณะรูปร่างของเกรนค่อนข้างกลม และยังมีรูพรุนเหลืออยู่มากกว่า

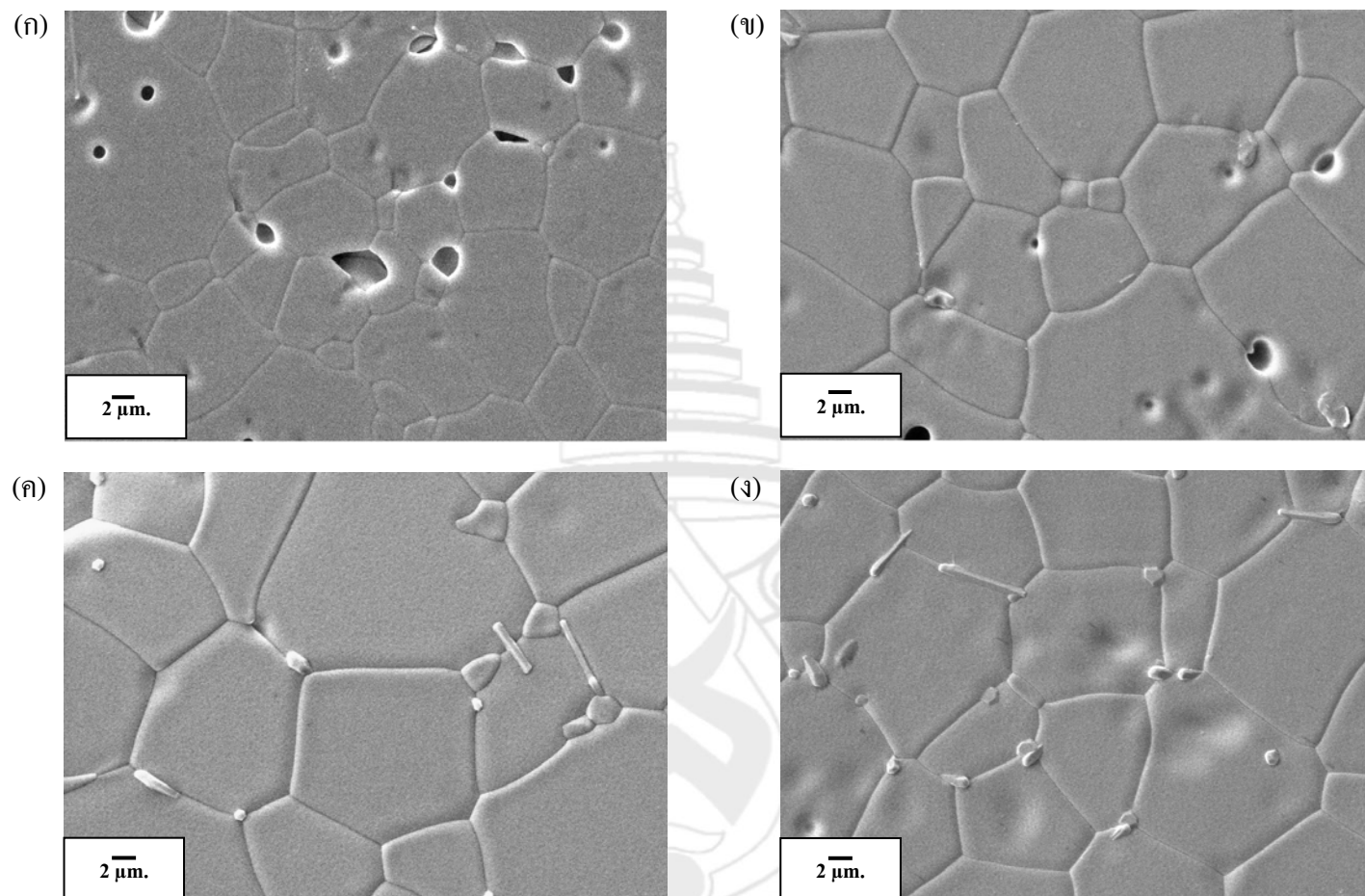
ผลของปริมาณอิทธิพลที่มีต่อโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ Y-SDC หลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส แสดงในรูปที่ 4.11 ผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิดังกล่าวการอบผนึกเกิดขึ้นอย่างมาก เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างรวดเร็วและยังคงพบรูพรุนปิดบริเวณขอบเกรนบ้างเล็กน้อย แต่มีปริมาณลดลงเมื่อเทียบกับโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ในรูปที่ 4.10 จากการสังเกตพบว่าการเพิ่มปริมาณอิทธิพลส่งผลให้เกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ Y-SDC ทั้ง 3 อัตราส่วนกับโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 10SDC หลังเผาที่อุณหภูมิเดียวกันในรูปที่ 4.11 (ก) พบว่าการเติมอิทธิพลลงไปส่งผลให้ชั้นงานมีขนาดของเกรนเพิ่มขึ้นอย่างมาก แต่มีปริมาณของรูพรุนหลังการอบผนึกน้อยกว่าในชั้นทดสอบ 10SDC



รูปที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ (ก) 10SDC (ข) 2.5YSDC (ค) 5YSDC และ (ง) 7.5YSDC หลังเผาอบที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



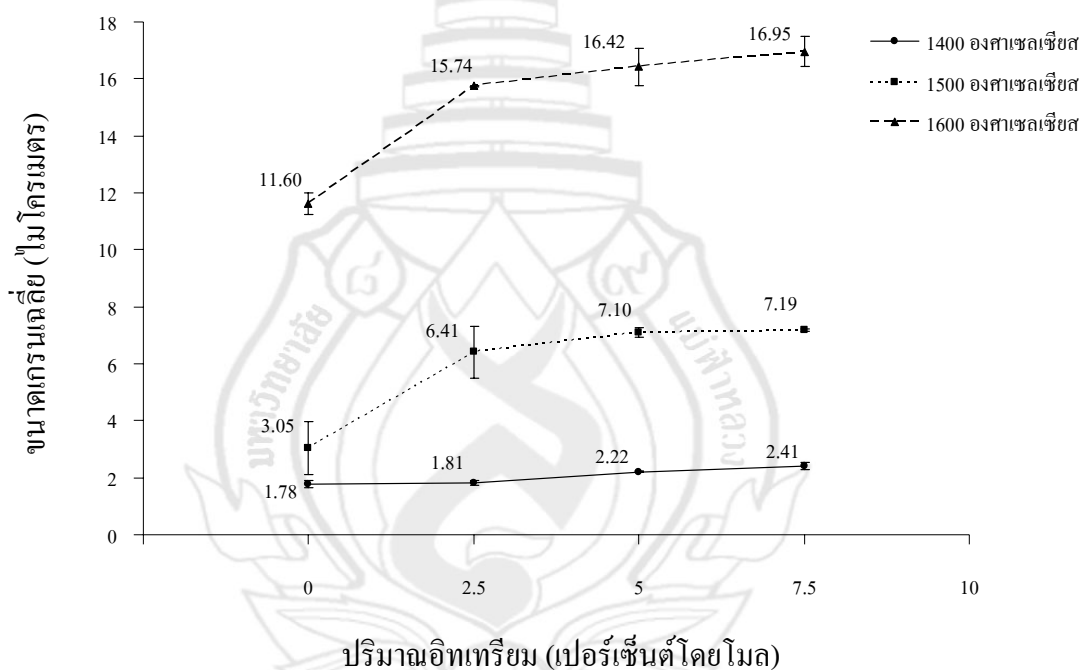
รูปที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ (ก) 10SDC (ข) 2.5YSDC (ค) 5YSDC และ (ง) 7.5YSDC หลังเผาอบพูนที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



รูปที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของซิงทาคสอบ (ก) 10SDC (ข) 2.5YSDC (ค) 5YSDC และ (ง) 7.5YSDC หลังเผาอบที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

4.2.3 ผลการวัดขนาดเกรน

ผลการหาขนาดเกรนเฉลี่ยของชั้นทดสอบ Y-SDC ด้วยเทคนิค Line interception แสดงไว้ในรูปที่ 4.12 ผลการทดลองพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบมีผลทำให้ขนาดเกรนเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยพบว่าหลังจากเพิ่มอุณหภูมิในการเผาจาก 1400 เป็น 1500 องศาเซลเซียส ขนาดเกรนเฉลี่ยใหญ่ขึ้นจากเดิมประมาณ 1-2 ไมโครเมตร เป็น 6-8 ไมโครเมตร และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเป็น 1600 องศาเซลเซียส ชั้นทดสอบ 2.5YSDC 5YSDC และ 7.5YSDC มีขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเป็น 15.74 16.42 และ 16.95 ไมโครเมตร ตามลำดับ ซึ่งเป็นขนาดเกรนเฉลี่ยสูงสุด



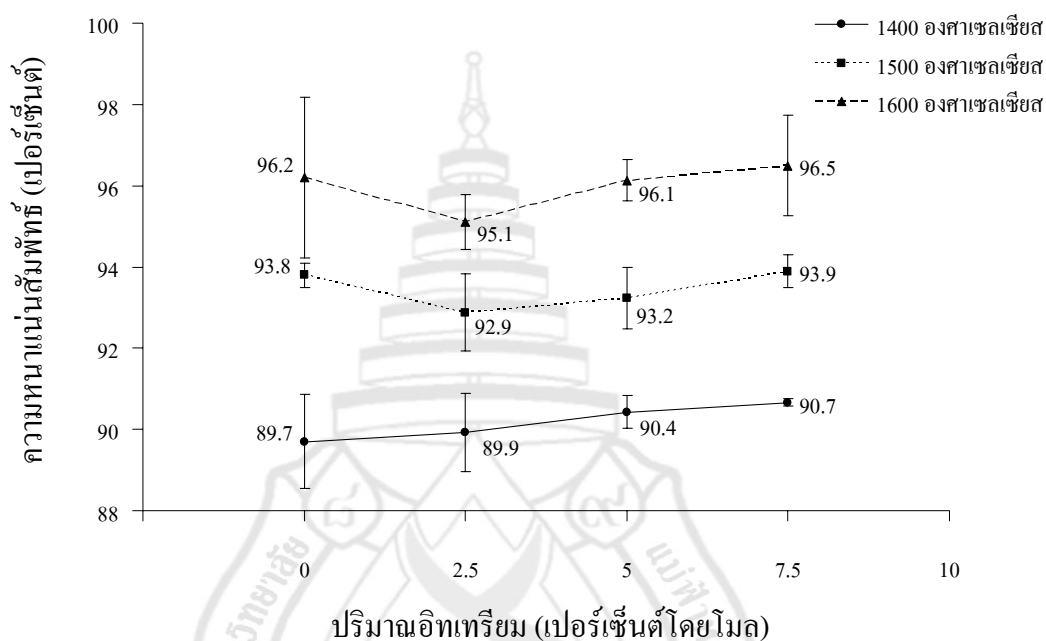
รูปที่ 4.12 ผลของปริมาณอิทธิฤทธิ์ที่มีต่อขนาดเกรนเฉลี่ยของชั้นทดสอบ Y-SDC หลังเผาอบที่อุณหภูมิ 1400 - 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

จากผลการทดลองข้างต้นพบว่า การลดปริมาณขามาเรีย โดยการเติมอิทธิฤทธิ์ลงไปแทนนั้นมีผลอย่างมากต่อการเพิ่มขึ้นของขนาดเกรนเฉลี่ย โดยเฉพาะอย่างยิ่งหลังจากเผาอบที่อุณหภูมิ 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส ซึ่งทำให้ชั้นทดสอบเกิดการอบพื้ได้มาก ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าขณะที่ยังไม่ได้มีการเติมอิทธิฤทธิ์ชั้นทดสอบ 10SDC หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส มีขนาดเกรนเฉลี่ย 3.05 ไมโครเมตร และเพิ่มขึ้นเป็น 6.41 ไมโครเมตรหลังจากเพิ่ม

ปริมาณอิทธิพล 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมลลงไปแทนซามาเรีย ในขณะที่ขึ้นทดสอบหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส ก็มีขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจาก 11.60 ไมโครเมตรเป็น 15.74 ไมโครเมตร หลังจากเติมอิทธิพลลงไปแทนซามาเรียปริมาณ 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ขณะที่ผลของปริมาณอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดเฉลี่ยของเกรนพบว่า หลังจากเพิ่มปริมาณอิทธิพลจาก 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมลเป็น 5 และ 7.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ขึ้นทดสอบหลังจากการเผาอบผืนที่ทั้ง 3 อุณหภูมิมีขนาดเฉลี่ยของเกรนเพิ่มขึ้นจากเดิมประมาณ 1 ไมโครเมตร ลักษณะดังกล่าวเป็นการยืนยันว่าการเจือซามาเรียลงในโครงสร้างของซีเรียมีผลต่อการจัดขวางการโตของเกรนดังที่กล่าวไปแล้วในการทดลองตอนที่ 1 แต่เมื่อลดปริมาณของซามาเรียลงโดยการเติมอิทธิพลเข้าไปแทนจึงมีผลต่อการเพิ่มขนาดอย่างรวดเร็วของเกรน นอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่าพลังงานในการสลายพันธะ (Bond dissociation enthalpy) ในโมเลกุลของซามาเรียและอิทธิพลพบว่าซามาเรียมีค่าพลังงานดังกล่าวประมาณ 619 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งต่ำกว่าอิทธิพลที่มีค่าประมาณ 715 กิโลจูลต่อโมล พลังงานในการสลายพันธะจะเป็นสิ่งบ่งชี้ถึงความยากง่าย ในการที่ซามาเรียมีไอออนหรืออิทธิพลมีไอออนจะหลุดออกจากการทำพันธะกับออกซิเจนไอออน (Sm-O หรือ Y-O) โดย Pérez และคณะ (Pérez, et al., 2006) ได้กล่าวถึงเรื่องนี้ไว้ว่าโมเลกุลของสารที่มีพลังงานในการสลายพันธะต่ำกว่า เมื่อเทียบกับสารอื่นที่เจือลงไปในโครงสร้างซีเรียด้วยกัน สารดังกล่าวจะสามารถสลายพันธะได้ก่อน ซึ่งในที่นี้คือซามาเรียมีไอออนจะหลุดออกจากการทำพันธะกับออกซิเจนก่อนอิทธิพลมีไอออน ดังนั้นซามาเรียมีไอออนก็จะไปสะสมรวมกันที่บริเวณขอบเกรนก่อนอิทธิพลมีไอออน ความแตกต่างอย่างมากของซามาเรียมีไอออนบริเวณภายในเกรนและขอบเกรน จะส่งผลต่อการเรียง การเคลื่อนที่ของขอบเกรนทำให้เกรนมีขนาดเล็กลง แต่เมื่อปริมาณของซามาเรียมีไอออนเริ่มลดลง โดยมีอิทธิพลมีไอออนเข้าไปแทน ลักษณะดังที่กล่าวข้างต้นจะเกิดขึ้นได้น้อยลง ซึ่งน่าจะเป็นเหตุผลที่ทำให้ขึ้นทดสอบเริ่มมีขนาดเกรนเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของอิทธิพล

4.2.4 ผลการวัดความหนาแน่น

ผู้วิจัยทำการหาความหนาแน่นจากมวลและปริมาตรของชิ้นทดสอบ ก่อนจะนำมาคำนวณหาความหนาแน่นสัมพัทธ์โดยเทียบเป็นร้อยละของความหนาแน่นเชิงทฤษฎี ดังอธิบายไว้ในหัวข้อที่ 3.1.2 ข้อ 4.) ย่อย โดยผลการหาค่าความหนาแน่นแสดงไว้ในรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 ผลของปริมาณอิทธิฤทธิ์ที่มีต่อค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นทดสอบ Y-SDC หลังเผาอบที่อุณหภูมิ 1400-1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ผลการทดลองพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบมีผลทำให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นทดสอบเพิ่มขึ้นเนื่องมาจากเกิดการอบผนึกได้ดีขึ้น โดยชิ้นทดสอบ 2.5YSDC 5YSDC และ 7.5YSDC หลังจากเผาอบที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่ามีค่าความหนาแน่นสูงสุดเป็น 95.1 96.1 และ 96.5 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ อย่างไรก็ตามจะสังเกตเห็นว่าชิ้นทดสอบ Y-SDC มีค่าความหนาแน่นค่อนข้างสูงที่ประมาณ 90 เปอร์เซ็นต์ ตั้งแต่เริ่มเผาที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เนื่องจากสารเริ่มต้นที่นำมาทำการทดลองในตอนแรกคือ 10SDC ซึ่งมาจากผลการทดลองในตอนแรก โดยจากรูปที่ 4.13 จะสังเกตเห็นว่าชิ้นทดสอบ 10SDC มีความหนาแน่นหลังจากอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียสสูงถึง 89.7 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นชิ้นทดสอบ Y-SDC จึงมีความหนาแน่นสูงเช่นเดียวกัน

นอกจากนี้ในรูปที่ 4.13 ยังพบว่าค่าความหนาแน่นของชั้นทดสอบ Y-SDC มีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกับชั้นทดสอบ 10SDC แม้ว่าในช่วงแรกหลังจากเดิมอิทธิพลลงไปปริมาณ 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ชั้นทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิ 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส จะมีค่าความหนาแน่นลดลงเล็กน้อยจากเดิมเมื่อยังไม่ได้มีการเดิมอิทธิพล แต่ค่าความหนาแน่นของชั้นทดสอบ Y-SDC ทั้ง 3 อัตราส่วนก็ยังคงมีค่าอยู่ในช่วงเดียวกันกับชั้นทดสอบ 10SDC ในขณะที่การเพิ่มปริมาณอิทธิพลมีผลทำให้ค่าความหนาแน่นของชั้นทดสอบเพิ่มขึ้นเล็กน้อยหลังจากการเผาอบผนังที่ทั้ง 3 อุณหภูมิ ลักษณะดังกล่าวคาดว่าเป็นผลมาจากการที่ชั้นทดสอบเกิดการอบผนังได้ดีขึ้นเนื่องมาจากการลดลงของปริมาณซามาเรีย ซึ่งมีผลต่อการขัดขวางการเกิดการอบผนังภายในชั้นทดสอบ ดังจะเห็นจากการเปรียบเทียบโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบเมื่อมีการเพิ่มปริมาณอิทธิพลและเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส ในรูปที่ 4.9-4.11 ซึ่งพบว่าชั้นทดสอบมีปริมาณรูพรุนลดลงและมีขนาดเกรนเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อมีการเพิ่มปริมาณอิทธิพล จึงส่งผลให้ค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเช่นกัน

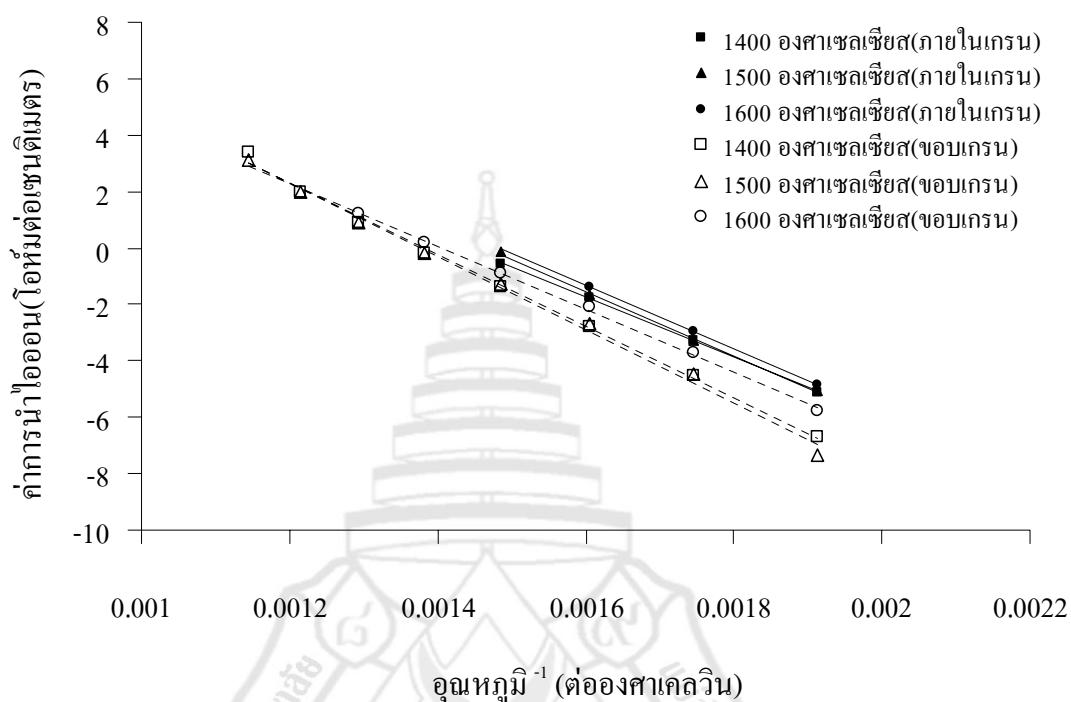
4.2.5 ผลการวัดค่าการนำไอออน (Ionic conductivity)

จากผลการวัดค่าความต้านทานของชั้นทดสอบ Y-SDC ที่แสดงในรูป ข4-ข6 (ภาคผนวก ข) นำมาคำนวณตามขั้นตอนในหัวข้อที่ 5.) ข้อ ค) จะทำให้ได้ค่าการนำไอออนของชั้นทดสอบที่สภาวะต่างๆ โดยผู้วิจัยได้ทำการแยกผลการวัดค่าการนำไอออนออกเป็น 2 หัวข้อ ตามจุดประสงค์ของการศึกษาเช่นเดียวกับผลการทดลองในตอนต้นที่ 1 ซึ่งประกอบด้วยผลของอุณหภูมิในการเผาอบผนังและผลของปริมาณอิทธิพลที่มีต่อค่าการนำไอออน

1. ผลของอุณหภูมิในการเผาอบผนังต่อค่าการนำไอออน

รูปที่ 4.14 แสดงผลของอุณหภูมิในการเผาอบผนังที่มีต่อค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนของชั้นทดสอบ 2.5YSDC ที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ผลการทดลองพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผนัง มีผลทำให้ค่าการนำไอออนภายในเกรนของชั้นทดสอบเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่ชั้นทดสอบ 2.5YSDC จากทั้ง 3 อุณหภูมิการเผาก็ยังคงมีค่าการนำไอออนภายในเกรนอยู่ในช่วงเดียวกัน ซึ่งก็เป็นผลให้ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนที่แสดงในตารางที่ 4.3 มีค่าใกล้เคียงกันด้วย จากผลการทดลองดังกล่าวยังพบว่าชั้นทดสอบ 2.5YSDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส ให้ค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนสูงที่สุด ในขณะที่ชั้นทดสอบหลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400 และ 1500 องศาเซลเซียส มีค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนใกล้เคียงกันมาก จึงทำให้พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของชั้นทดสอบหลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส ที่แสดงในตารางที่ 4.3 มีค่า

ต่ำสุดเช่นกัน ในขณะที่ชั้นทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิ 1400 และ 1500 องศาเซลเซียส ก็มีค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนที่ขอบเกรนแทบไม่ต่างกัน

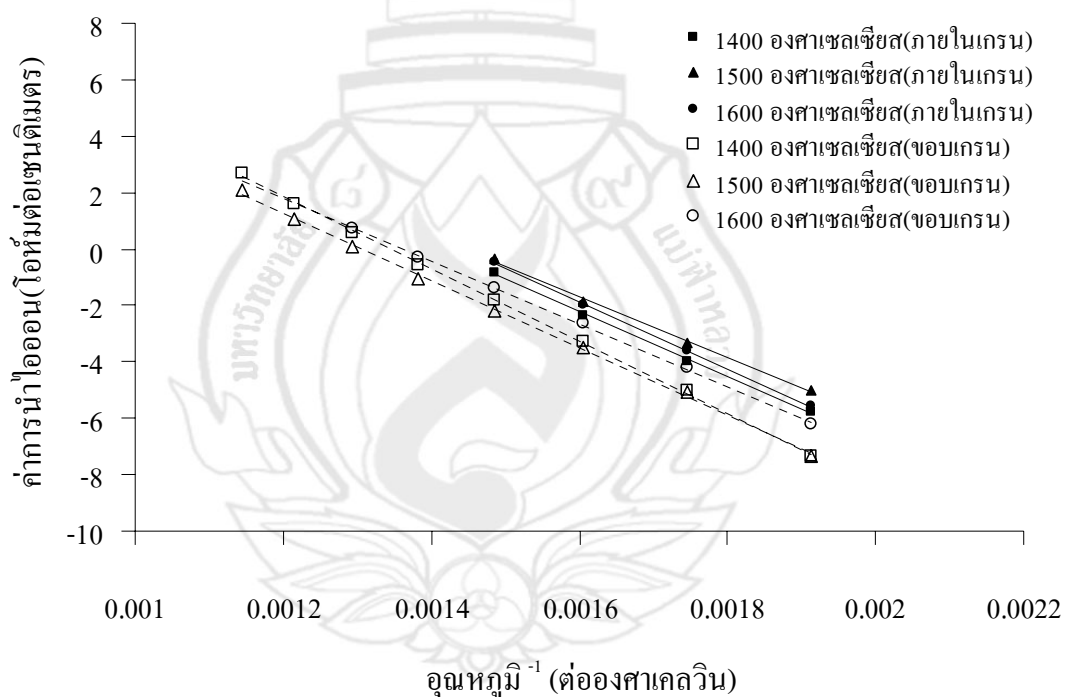


รูปที่ 4.14 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 2.5YSDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.3 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-600 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 2.5YSDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

อุณหภูมิอบผนัง (องศาเซลเซียส)	ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออน (eV)	
	ภายในเกรน	ขอบเกรน
1400	0.92	1.10
1500	0.99	1.12
1600	0.99	1.00

รูปที่ 4.15 แสดงผลของอุณหภูมิในการเผาอบผืนที่มีต่อค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนของชั้นทดสอบ 5YSDC จากผลการทดลองพบว่าชั้นทดสอบหลังเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส มีค่าการนำไอออนภายในเกรนต่ำกว่าชั้นทดสอบหลังเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส จึงทำให้ค่าการนำไอออนของชั้นทดสอบ 5YSDC มีค่าสูงสุดหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส รองลงมาคือชั้นทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส และ 1400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งจากตารางที่ 4.4 ก็แสดงให้เห็นว่าชั้นทดสอบหลังเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส มีค่าพลังงานงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนต่ำสุดเช่นกัน ขณะที่ผลของค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนพบว่าชั้นทดสอบหลังเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส มีค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนสูงที่สุด

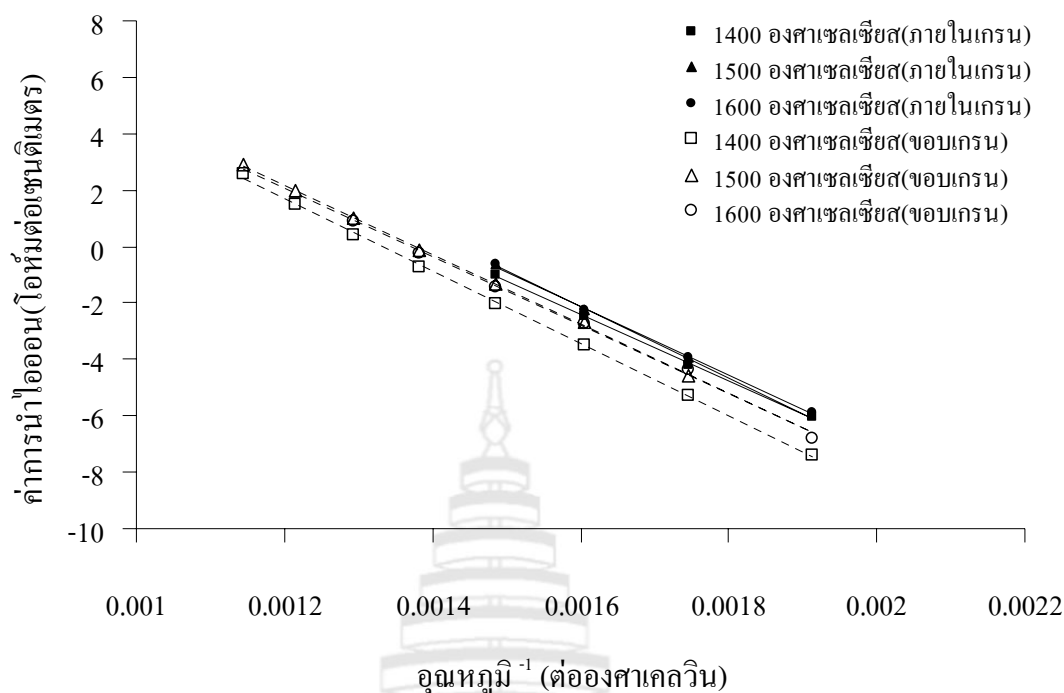


รูปที่ 4.15 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 5YSDC หลังเผาอบผืนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.4 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-600 องศาเซลเซียส ของซึ้นทดสอบ 5YSDC หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

อุณหภูมิอบผนึก (องศาเซลเซียส)	ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออน (eV)	
	ภายในเกรน	ขอบเกรน
1400	1.00	1.11
1500	0.94	1.08
1600	1.03	1.01

ผลของอุณหภูมิในการอบผนึกที่มีต่อค่าการนำไอออนภายในเกรน และบริเวณขอบเกรนของซึ้นทดสอบ 7.5YSDC แสดงไว้ในรูปที่ 4.16 ผลการทดลองพบว่าค่าการนำไอออนภายในเกรนของซึ้นทดสอบจากทั้ง 3 อุณหภูมิใกล้เคียงกันมาก ซึ่งจากค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนที่แสดงในตารางที่ 4.5 ก็แสดงค่าที่ใกล้เคียงกันของซึ้นทดสอบทั้ง 3 อัตราส่วนจากรูปที่ 4.16 ยังพบว่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของซึ้นทดสอบหลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส มีค่าแทบจะไม่ต่างกัน ขณะที่ซึ้นทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส ให้ค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนต่ำกว่าซึ้นทดสอบทั้ง 2 อุณหภูมิดังกล่าว ซึ่งค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนบริเวณขอบเกรนในตารางที่ 4.5 ก็แสดงค่าที่สอดคล้องกับค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนดังกล่าว โดยพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของซึ้นทดสอบหลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส มีค่าใกล้เคียงกันมาก ในขณะที่ซึ้นทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส ก็มีค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนบริเวณขอบเกรนสูงกว่าซึ้นทดสอบจากทั้ง 2 อุณหภูมิ



รูปที่ 4.16 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 7.5YSDC หลังเผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.5 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-600 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 7.5YSDC หลังเผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

อุณหภูมิอบเผือก (องศาเซลเซียส)	ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออน (eV)	
	ภายในเกรน	ขอบเกรน
1400	1.02	1.14
1500	1.10	1.07
1600	1.06	1.08

จากผลการทดลองในรูปที่ 4.14-4.16 จะสังเกตเห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบเผือกมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนของชั้นทดสอบ Y-SDC สิ่งที่เกิดขึ้นคาดว่าเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ โดยจาก

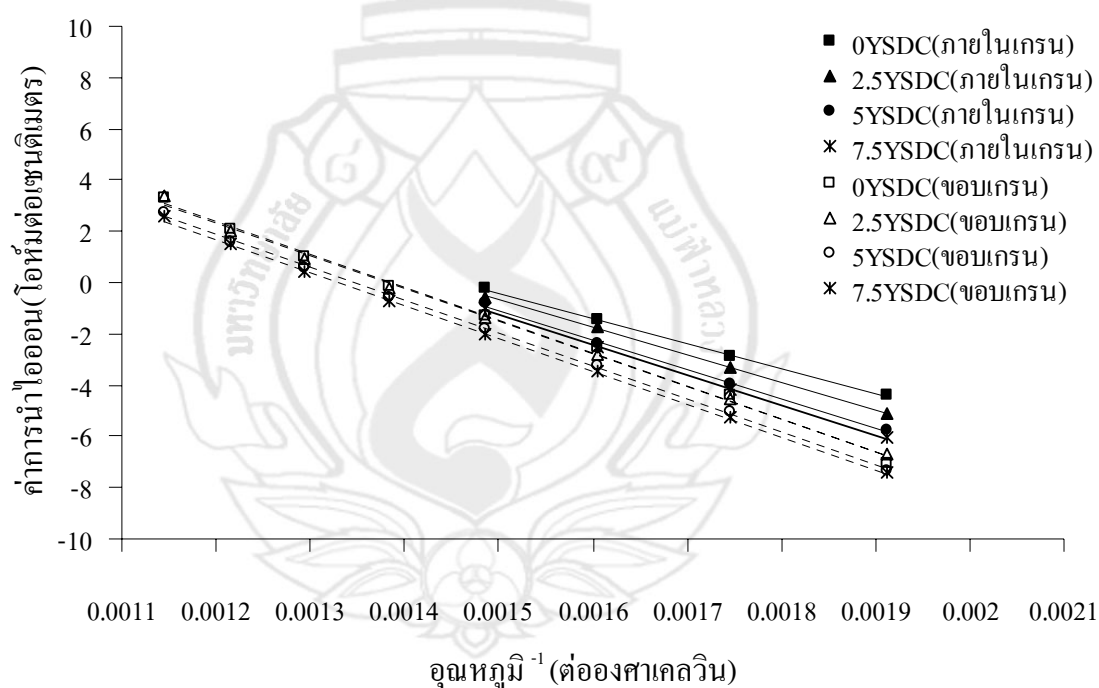
โครงสร้างทางจุลภาคในรูปที่ 4.6-4.8 จะเห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการอบผึ่ง ส่งผลต่อการลดลงของรูปทรงภายในชั้นทดสอบพร้อมๆ กับการเพิ่มขึ้นของค่าความหนาแน่น ซึ่งน่าจะเป็นเหตุผลที่ทำให้ค่าการนำไอออนของชั้นทดสอบมีค่าเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามจะสังเกตเห็นว่าชั้นทดสอบ Y-SDC ทั้ง 3 อัตราส่วนให้ค่าการนำไอออนอยู่ในช่วงเดียวกันแม้ว่าจะเผาที่อุณหภูมิต่างกัน ลักษณะดังกล่าวน่าจะเป็นผลมาจากการที่สารประกอบหลักของชั้นทดสอบคือ 10SDC ซึ่งมีค่าความหนาแน่นสูงเกือบ 90 เปอร์เซ็นต์ตั้งแต่เริ่มเผาที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส จึงทำให้ค่าความหนาแน่นของชั้นทดสอบ Y-SDC แทบทุกชิ้นมีค่าสูงกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นค่าการนำไอออนของชั้นทดสอบหลังการเผาในแต่ละอุณหภูมิจึงไม่แตกต่างกันมาก ดังเช่นค่าการนำไอออนของชั้นทดสอบ SDC ในการทดลองตอนที่ 1

ขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผึ่ง ที่มีต่อค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของชั้นทดสอบ Y-SDC พบว่าให้ผลการทดลองที่แตกต่างจากชั้นทดสอบ SDC โดยพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผึ่ง ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนเช่นกัน ลักษณะดังกล่าวคาดว่าเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของขนาดเกรนเฉลี่ย โดยจากรูปที่ 4.12 จะพบว่าการลดปริมาณซามาเรียโดยการเติมอิทธิฤทธิ์เข้าไปแทน ทำให้เกรนภายในชั้นทดสอบมีขนาดเพิ่มขึ้นประมาณ 3-4 ไมโครเมตร โดยเฉพาะอย่างยิ่งชั้นทดสอบหลังจากการเผาอบผึ่งที่อุณหภูมิ 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดการอบผึ่งภายในชั้นทดสอบค่อนข้างมาก การเพิ่มขึ้นอย่างมากของขนาดเกรนเฉลี่ยจะส่งผลให้พื้นที่บริเวณขอบเกรน ซึ่งเป็นอุปสรรคในการเคลื่อนที่ของไอออนมีปริมาณลดลงดังนั้นการนำไอออนบริเวณขอบเกรนจึงมีค่าเพิ่มขึ้น

2. ผลของปริมาณอิทธิฤทธิ์ต่อค่าการนำไอออน

ค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียสของชั้นทดสอบ Y-SDC ในอัตราส่วนต่างๆ เทียบกับชั้นทดสอบ 10SDC หลังจากเผาอบผึ่งที่อุณหภูมิ 1400 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4.17-4.19 ขณะที่ตารางที่ 4.6-4.8 แสดงค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนของชั้นทดสอบดังกล่าว ตามลำดับ ผลการทดลองพบว่าการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณขอบเกรนของชั้นทดสอบ Y-SDC มีค่าแตกต่างกันประมาณ 10 เท่า โดยรูปที่ 4.17 แสดงผลของการเติมอิทธิฤทธิ์ที่มีต่อค่าการนำไอออนของชั้นทดสอบหลังอบผึ่งที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งพบว่าหลังจากลดปริมาณของซามาเรียโดยการเพิ่มปริมาณอิทธิฤทธิ์ลงไปแทนนั้น มีผลทำให้ค่าการนำไอออนภายในเกรนของชั้นทดสอบลดลงด้วยเช่นกัน โดยค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนที่แสดงในตารางที่ 4.6 ก็แสดงให้เห็นว่าชั้นทดสอบ Y-SDC มีค่าพลังงานกระตุ้นของ

การนำไอออนภายในเกรนสูงกว่าชั้นทดสอบ 10SDC นอกจากนี้ยังพบว่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนจะสูงขึ้นเล็กน้อยเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของอิทธิพล ขณะที่ค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของชั้นทดสอบ Y-SDC ทั้ง 3 อัตราส่วน มีค่าอยู่ในช่วงเดียวกันกับค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของชั้นทดสอบ 10SDC โดยจากผลการทดลองจะสังเกตเห็นว่าค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของชั้นทดสอบ 2.5YSDC มีค่าใกล้เคียงกันมากกับค่าการนำไอออนของชั้นทดสอบ 10SDC แต่หลังจากเพิ่มปริมาณของอิทธิพลกลับทำให้ค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของชั้นทดสอบลดลงเล็กน้อย ซึ่งค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนที่สอดคล้องกันกับค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนดังกล่าวแสดงในตารางที่ 4.6 โดยพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของชั้นทดสอบ 10SDC และชั้นทดสอบ Y-SDC ทั้ง 3 อัตราส่วนมีค่าอยู่ในช่วงเดียวกัน และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อชั้นทดสอบมีปริมาณของอิทธิพลมากขึ้น

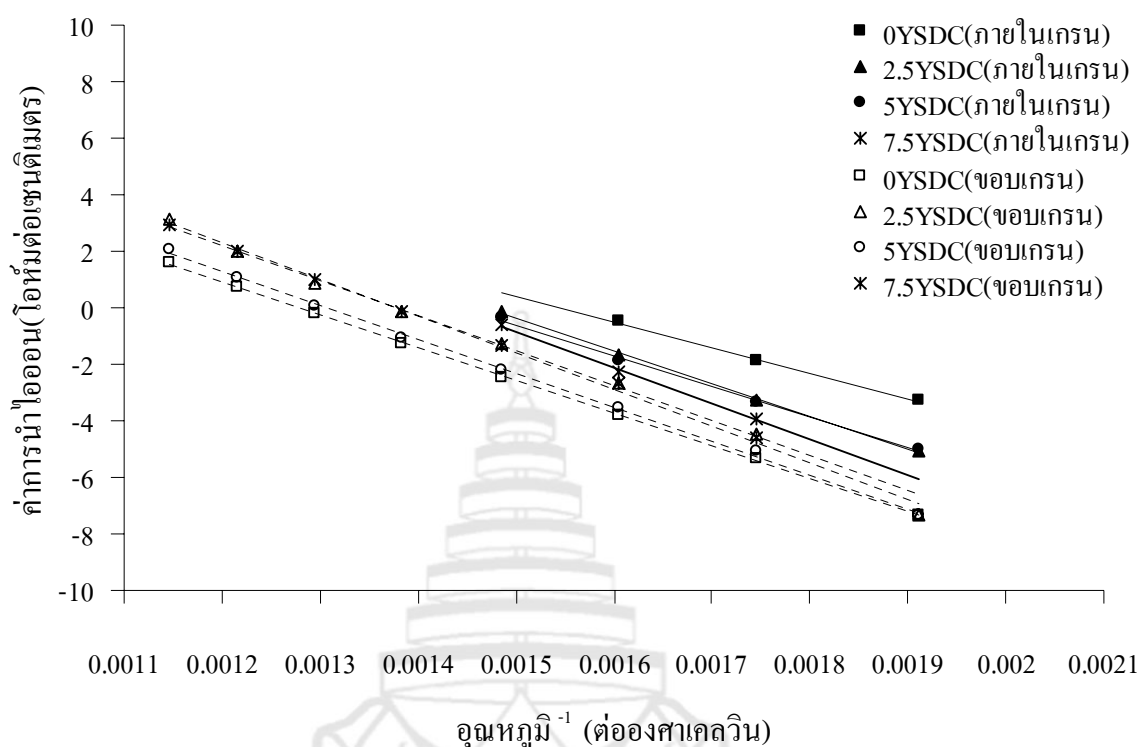


รูปที่ 4.17 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียสของชั้นทดสอบ Y-SDC ที่เจือด้วยอิทธิพลในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบพนักที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.6 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-600 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ Y-SDC ที่เจือด้วยอิทธิพลในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบพื้นที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ชั้นทดสอบ	ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออน (eV)	
	ภายในเกรน	ขอบเกรน
10SDC	0.84	1.11
2.5YSDC	0.92	1.10
5YSDC	1.00	1.11
7.5YSDC	1.02	1.14

รูปที่ 4.18 แสดงผลการเติมอิทธิพลที่มีต่อค่าการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณขอบเกรนของชั้นทดสอบหลังเผาอบพื้นที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่าหลังเผาที่อุณหภูมิดังกล่าวชั้นทดสอบ 10SDC และ Y-SDC แสดงความแตกต่างของค่าการนำไอออนภายในเกรนอย่างชัดเจน โดยพบว่าชั้นทดสอบ Y-SDC มีค่าการนำไอออนภายในเกรนต่ำกว่าชั้นทดสอบ 10SDC ประมาณ 10 เท่า ในขณะที่การเพิ่มปริมาณอิทธิพลก็ส่งผลต่อการลดลงของค่าการนำไอออนภายในเกรนของชั้นทดสอบ Y-SDC เล็กน้อย ซึ่งค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนที่สอดคล้องกับผลดังกล่าวแสดงในตารางที่ 4.7 โดยพบว่าชั้นทดสอบ 10SDC มีค่าพลังงานกระตุ้นภายในเกรน 0.83 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งต่ำกว่าค่าพลังงานกระตุ้นภายในเกรนของชั้นทดสอบ Y-SDC ที่มีค่าประมาณ 0.94-1.10 อิเล็กตรอนโวลต์ ขณะที่ผลการเติมอิทธิพลที่มีต่อค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนพบว่า ทั้งชั้นทดสอบ 10SDC และ Y-SDC ต่างมีค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนอยู่ในช่วงเดียวกันเช่นเดียวกับผลที่ได้จากชั้นทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส ที่แสดงในรูปที่ 4.17 ซึ่งก็ทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนบริเวณขอบเกรนในตารางที่ 4.7 แสดงค่าที่ใกล้เคียงกันด้วย อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมินี้ยังพบว่าชั้นทดสอบ Y-SDC ทั้ง 3 อัตราส่วน มีค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนสูงกว่าชั้นทดสอบ 10SDC โดยชั้นทดสอบ 2.5YSDC และ 7.5YSDC มีค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนใกล้เคียงกันและมีค่าสูงกว่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนในชั้นทดสอบ 5YSDC

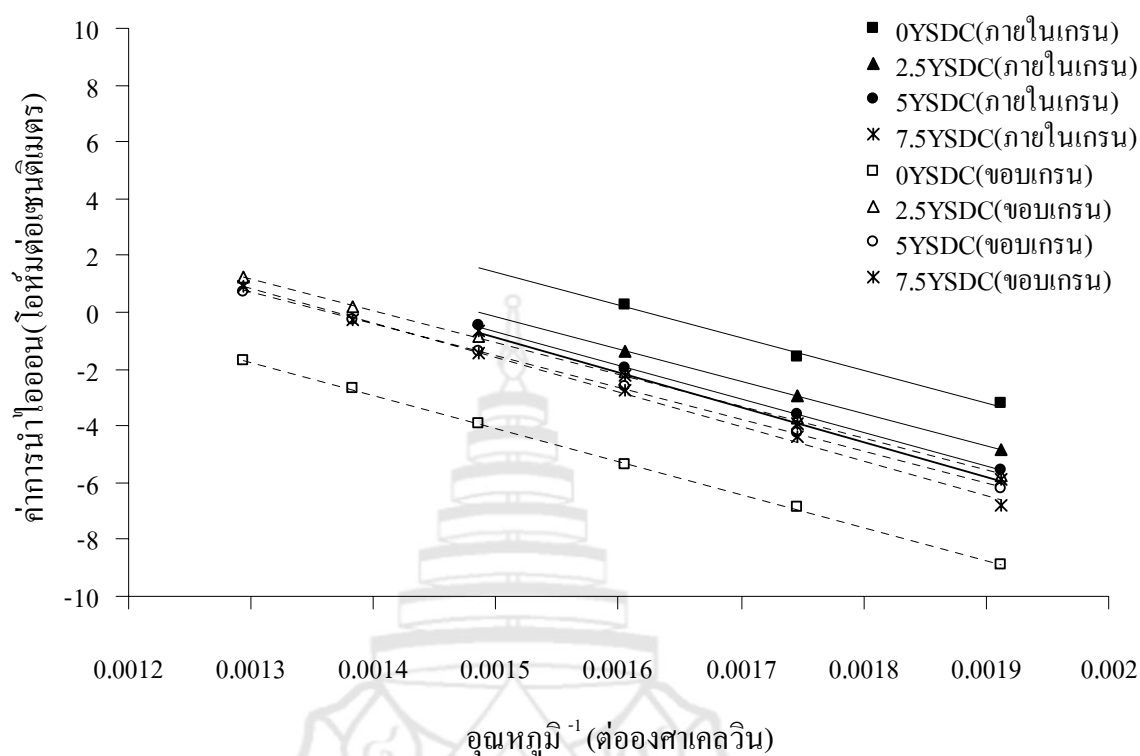


รูปที่ 4.18 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ Y-SDC ที่เจือด้วยอิทธิพลในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.7 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-600 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ Y-SDC ที่เจือด้วยอิทธิพลในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ชั้นทดสอบ	ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออน (eV)	
	ภายในเกรน	ขอบเกรน
10SDC	0.83	1.03
2.5YSDC	0.99	1.12
5YSDC	0.94	1.08
7.5YSDC	1.10	1.07

รูปที่ 4.19 แสดงผลการเติมอิทธิพลที่มีต่อค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนของซินทดสอบหลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่ายิ่งเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผนึกเป็น 1600 องศาเซลเซียส ซินทดสอบ 10SDC และ Y-SDC ยิ่งแสดงความแตกต่างของค่าการนำไอออนภายในเกรนมากขึ้น โดยพบว่าที่อุณหภูมิดังกล่าวซินทดสอบ Y-SDC มีค่าการนำไอออนภายในเกรนต่ำกว่าซินทดสอบ 10SDC อย่างมาก แต่ในซินทดสอบ Y-SDC ทั้ง 3 อัตราส่วน มีค่าการนำไอออนภายในเกรนที่ค่อนข้างใกล้เคียงกัน และค่าการนำไอออนภายในเกรนของซินทดสอบ Y-SDC จะลดลงเล็กน้อยเมื่ออิทธิพลมีปริมาณเพิ่มขึ้น โดยจากค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนที่แสดงในตารางที่ 4.8 ก็พบว่าซินทดสอบ Y-SDC มีค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนสูงกว่าซินทดสอบ 10SDC เช่นกัน ซึ่งผลดังกล่าวมีลักษณะเช่นเดียวกับซินทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิ 1400 และ 1500 องศาเซลเซียส ที่แสดงในรูปที่ 4.17 และ 4.18 ขณะที่การเติมอิทธิพลกลับมีผลทำให้ค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของซินทดสอบเพิ่มขึ้น โดยจากรูปที่ 4.19 จะสังเกตเห็นว่าซินทดสอบ Y-SDC มีค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนสูงกว่าซินทดสอบ 10SDC ประมาณ 10 เท่า โดยพบว่าซินทดสอบ Y-SDC ทั้ง 3 อัตราส่วนมีค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนที่ใกล้เคียงกัน และซินทดสอบ 2.5YSDC จะให้ค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนสูงกว่าอีกสองซินทดสอบอีกเล็กน้อย ซึ่งก็ทำให้พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนบริเวณขอบเกรนที่แสดงในตารางที่ 4.8 มีค่าแทบไม่ต่างกัน เช่นกัน



รูปที่ 4.19 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ Y-SDC ที่เจือด้วยอิทธิพลในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.8 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-600 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ Y-SDC ที่เจือด้วยอิทธิพลในปริมาณต่างๆ หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ชั้นทดสอบ	ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออน (eV)	
	ภายในเกรน	ขอบเกรน
10SDC	0.96	1.01
2.5YSDC	0.99	1.00
5YSDC	1.03	1.01
7.5YSDC	1.06	1.08

การที่ขึ้นทดสอบหลังจากการเผาอบผืนที่ทั้ง 3 อุณหภูมิ มีค่าการนำไอออนภายในเกรนลดลงหลังจากที่มีการลดปริมาณขามาเรียโดยการเติมอิทธิพลลงไปแทนนั้น คาดว่าเป็นผลมาจากจากการเพิ่มขึ้นอย่างมากของขนาดเกรนภายในขึ้นทดสอบ Y-SDC โดยจากรูปที่ 4.12 จะสังเกตเห็นว่าขึ้นทดสอบ Y-SDC มีขนาดเกรนใหญ่กว่าขึ้นทดสอบ 10SDC ประมาณ 3-4 ไมโครเมตร แม้ว่าจะมีค่าความหนาแน่นอยู่ในช่วงใกล้เคียงกันก็ตาม ซึ่งหากพิจารณาผลดังกล่าว ประกอบกับการอธิบายของ Perez และคณะ (Pérez, et al., 2006) ที่กล่าวถึงการสะสมรวมกัน (Segregation) ของไอออนของสารที่เจือลงไปโครงสร้างของซีเรียที่บริเวณขอบเกรน หลังจากที่ถูกหลุดออกจากการทำพันธะกับออกซิเจนไอออน ซึ่งจะทำให้เกิดความแตกต่างของปริมาณสารที่เจือลงไประหว่างบริเวณภายในเกรนและขอบเกรน และยิ่งเกรนมีขนาดใหญ่มากขึ้นความแตกต่างของสารทั้ง 2 บริเวณนี้จะยิ่งเพิ่มขึ้น จึงน่าจะเป็นเหตุผลที่ทำให้ขึ้นทดสอบมีค่าการนำไอออนภายในเกรนลดลง เมื่อขนาดเกรนเพิ่มขึ้นหลังจากที่มีการเพิ่มปริมาณของอิทธิพล ในทางกลับกันการเพิ่มขึ้นของขนาดเกรน น่าจะเป็นสาเหตุที่ทำให้ค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของขึ้นทดสอบเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของขนาดเกรนเฉลี่ยจะทำให้พื้นที่บริเวณขอบเกรน ซึ่งเป็นตัวขัดขวางการเคลื่อนที่ของไอออนมีปริมาณลดลง ดังนั้นไอออนจึงเคลื่อนที่ได้สะดวกขึ้น และส่งผลให้ค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนมีค่าเพิ่มขึ้นเช่นกัน

จากผลของอุณหภูมิในการเผาอบผืนและปริมาณของอิทธิพลที่มีต่อค่าการนำไอออนในช่วงอุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียสของขึ้นทดสอบ Y-SDC หลังจากเผาอบผืนที่อุณหภูมิต่างๆที่แสดงในข้างต้น จะสังเกตเห็นว่าแม้ค่าการนำไอออนภายในเกรนของขึ้นทดสอบ Y-SDC จะน้อยกว่าค่าการนำไอออนภายในเกรนของขึ้นทดสอบ 10SDC แต่การเติมอิทธิพลลงไปแทนขามาเรียบางส่วนกลับทำให้ค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของขึ้นทดสอบดีขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ปริมาณอิทธิพล 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้ทำการสรุปค่าการนำไอออนของขึ้นทดสอบ Y-SDC ทั้ง 3 อัตราส่วน ที่อุณหภูมิการวัด 350 องศาเซลเซียส เทียบกับค่าที่ได้จากขึ้นทดสอบ 10SDC แสดงไว้ในตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ค่าการนำไอออนภายในเกรน ขอบเกรนและค่าการนำไอออนรวมที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ Y-SDC เทียบกับชั้นทดสอบ 10SDC หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิต่างๆ

ชั้นทดสอบ/อุณหภูมิเผาอบผนัง (องศาเซลเซียส)	ค่าการนำไอออน ($\times 10^{-3}$ โอห์ม ⁻¹ .เซนติเมตร ⁻¹)		
	ภายในเกรน	ขอบเกรน	รวม
10SDC/1400	0.45	0.12	0.10
2.5YSDC/1400	0.28	0.10	0.07
5YSDC/1400	0.15	0.06	0.04
7.5YSDC/1400	0.13	0.05	0.04
10SDC/1500	1.34	0.04	0.04
2.5YSDC/1500	0.31	0.11	0.08
5YSDC/1500	0.25	0.05	0.04
7.5YSDC/1500	0.17	0.11	0.07
10SDC/1600	2.13	0.01	0.01
2.5YSDC/1600	0.41	0.20	0.13
5YSDC/1600	0.22	0.12	0.08
7.5YSDC/1600	0.17	0.11	0.06

จากตารางที่ 4.9 จะเห็นว่าชั้นทดสอบ Y-SDC ทุกอัตราส่วนโดยเฉพาะอย่างยิ่งชั้นทดสอบที่มีปริมาณอิทธิฤทธิ์ 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล มีค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนที่สูงกว่าชั้นทดสอบ 10SDC อย่างชัดเจน หลังจากผ่านการเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ทำให้ชั้นทดสอบเกิดการอบผนังได้มาก และมีความหนาแน่นสูงกว่า 92 เปอร์เซ็นต์ จึงส่งผลให้ค่าการนำไอออนรวมของชั้นทดสอบ Y-SDC มีค่าสูงกว่าชั้นทดสอบ 10SDC เช่นเดียวกัน โดยจากที่กล่าวไว้ในผลการทดลองตอนที่ผ่านมว่าการพิจารณาความสามารถในการนำไอออนของวัสดุที่จะนำไปผลิตเป็นอิเล็กโตรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งมักจะพิจารณาที่ค่าการนำไอออนรวมของวัสดุ ดังนั้นจากตารางที่ 4.9 ชั้นทดสอบ 2.5YSDC ซึ่งมีอัตราส่วนของสารอิทธิฤทธิ์และซามาเรียเป็น 2.5 : 7.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และแสดงค่าการนำไอออนรวมสูงที่สุดเมื่อเทียบกับชั้นทดสอบอื่นๆ น่าจะเป็นตัวเลือกหนึ่งที่น่าสนใจที่จะ

นำไปใช้เป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งในด้านการพัฒนาคุณสมบัติในการนำไอออน ในขณะเดียวกันการพัฒนาในด้านการลดต้นทุนการผลิตวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ ชี้นทดสอบ Y-SDC อีก 2 อัตราส่วนนั้นคือ 5YSDC และ 7.5YSDC ซึ่งมีสัดส่วนของอิทธิฤทธิ์เพิ่มขึ้นก็ยังคงมีความน่าสนใจในการนำมาใช้ เนื่องจากสามารถลดปริมาณขามาเรียซึ่งมีราคาสูงโดยการเพิ่มปริมาณอิทธิฤทธิ์ที่มีราคาต่ำกว่าเข้าไปแทนได้มากขึ้น และค่าการนำไอออนรวมที่ได้ก็ยังคงมีค่าสูงกว่าเมื่อเทียบกับชี้นทดสอบ 10SDC ทั้งนี้ผู้วิจัยได้ทำการรวบรวมค่าการนำไอออนรวมของ Y-SDC อิเล็กทรอนิกส์ที่ได้จากงานวิจัยของ Sha และคณะ (Sha, et al., 2007) เทียบกับค่าที่ได้จากชี้นทดสอบ Y-SDC ทั้ง 3 อัตราส่วนในงานวิจัยนี้ แสดงในตารางที่ 4.10 โดยพบว่าชี้นทดสอบ Y-SDC จากงานวิจัยนี้ส่วนใหญ่มีค่าการนำไอออนรวมที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส สูงกว่าค่าการนำไอออนที่ได้จากงานวิจัยที่นำมาเปรียบเทียบ และแม้ว่าจะเป็นการเปรียบเทียบอย่างคร่าวๆ เนื่องจากกระบวนการและสถานะหลายอย่างที่ใช้ในการวิจัยมีความแตกต่างกันออกไป แต่ก็สามารถทำให้มองเห็นความเป็นไปได้ในการพัฒนาวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ที่ผลิตจากสารซีเรียเจือด้วยขามาเรียทั้งในด้านของคุณสมบัติการนำไอออนและต้นทุนในการผลิตด้วยการลดปริมาณขามาเรียโดยเติมสารอิทธิฤทธิ์ที่มีราคาต่ำกว่าเข้าไปแทน

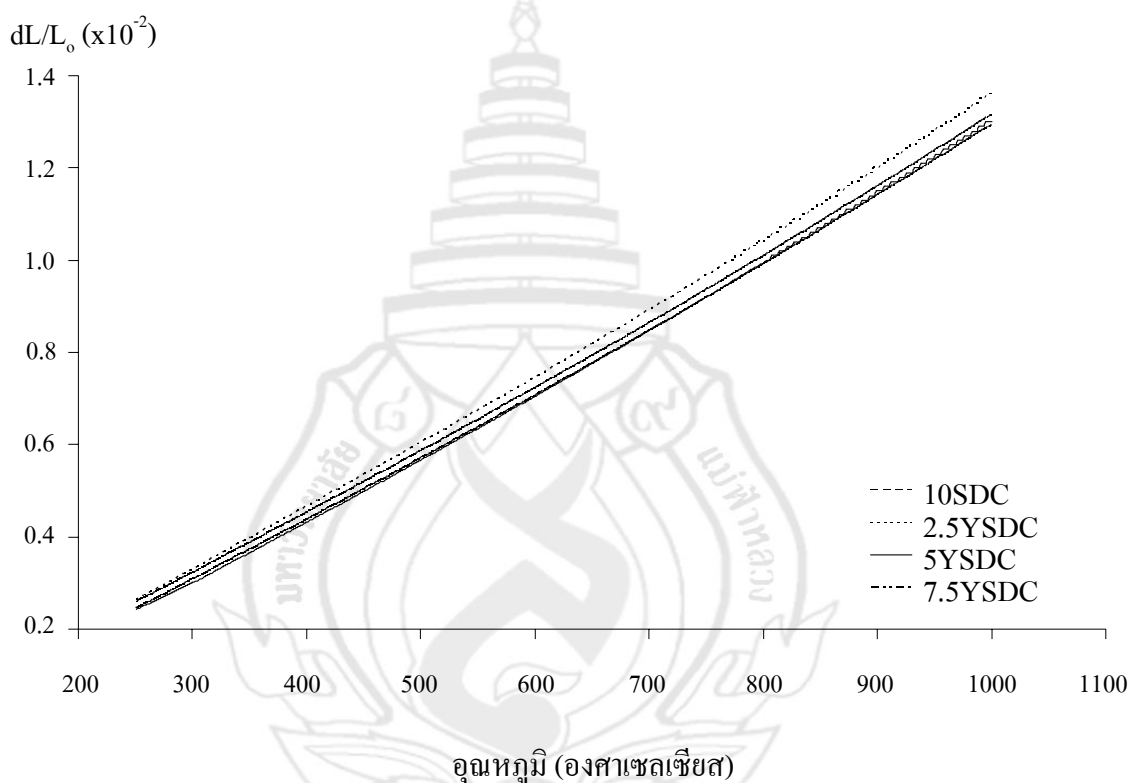


ตารางที่ 4.10 ค่าการนำไอออนรวมของ Y-SDC อิเล็กโตรไลต์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

ชนิดทดสอบ/สภาวะในการเผาอบพนัก (องศาเซลเซียส-ชั่วโมง)	ค่าการนำไอออนรวม ($\times 10^{-2}$ โอห์ม ⁻¹ .เซนติเมตร ⁻¹)	ที่มา
2.5YSDC/1400-5	3.39	งานวิจัยนี้
2.5YSDC/1500-5	2.59	
2.5YSDC/1600-5	2.88	
5YSDC/1400-5	1.72	
5YSDC/1500-5	0.91	
5YSDC/1600-5	1.61	
7.5YSDC/1400-5	1.52	
7.5YSDC/1500-5	2.14	
7.5YSDC/1600-5	1.49	
5YSDC/1450-9	1.40	(Sha, et al., 2007)
10YSDC/1450-9	1.44	
15YSDC/1450-9	1.21	
20YSDC/1450-9	1.17	

4.2.6 ผลการวัดค่าการขยายตัวทางความร้อน (Thermal expansion)

รูปที่ 4.20 เป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวที่เปลี่ยนไปเทียบกับความยาวเริ่มต้นของชิ้นทดสอบ (dL/L_0) กับอุณหภูมิในช่วง 200-1000 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการขยายตัวทางความร้อนของชิ้นทดสอบ 2.5YSDC 5YSDC และ 7.5YSDC เปรียบเทียบกับการขยายตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิเดียวกันของชิ้นทดสอบ 10SDC โดยตารางที่ 4.11 เป็นการแสดงค่าการขยายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสของชิ้นทดสอบทั้ง 4 อัตราส่วนข้างต้น



รูปที่ 4.20 ผลการวัดการขยายตัวทางความร้อนของชิ้นทดสอบ Y-SDC

ตารางที่ 4.11 ค่าการขยายตัวทางความร้อนของชิ้นทดสอบ Y-SDC ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

ชิ้นทดสอบ	ค่าการขยายตัวทางความร้อน ($\times 10^{-3}$)
10SDC	7.24 $\pm$ 0.01
2.5YSDC	7.47 $\pm$ 0.01
5YSDC	7.06 $\pm$ 0.00
7.5YSDC	6.98 $\pm$ 0.00

ตารางที่ 4.12 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 250-1000 องศาเซลเซียส ของชิ้นทดสอบ Y-SDC

ชิ้นทดสอบ	สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ($\times 10^{-6}$ ต่อองศาเซลเซียส)
10SDC	14.1 $\pm$ 0.03
2.5YSDC	14.5 $\pm$ 0.03
5YSDC	14.2 $\pm$ 0.01
7.5YSDC	13.8 $\pm$ 0.08

จากตารางที่ 4.11 พบว่าที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ผู้วิจัยเลือกในการนำค่าการขยายตัวทางความร้อนของชิ้นทดสอบ 10SDC และ Y-SDC มาทำการเปรียบเทียบ โดยพบว่าชิ้นทดสอบ Y-SDC ทั้ง 3 อัตราส่วนยังคงมีค่าการขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับชิ้นทดสอบ 10SDC ในขณะที่การเพิ่มปริมาณของอิทเทรียจะมีผลต่อการลดลงของค่าการขยายตัวทางความร้อนของชิ้นทดสอบเพียงเล็กน้อย อย่างไรก็ตามในการใช้งานซึ่งต้องนำวัสดุเซรามิก SDC หรือ Y-SDC ไปใช้เป็นอิเล็กโตรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง ในช่วงอุณหภูมิสูง และต้องทนทานต่อการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิขณะที่มีการทำงานของเซลล์ จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องรู้ค่าการขยายตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิที่ใช้งาน ผู้วิจัยจึงทำการหาค่าการขยายตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 250-1000 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิการทำงานจริงของวัสดุ SDC หรือ Y-SDC โดยแสดงเป็นค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (Thermal expansion coefficient) ไว้ในตารางที่ 4.12 ซึ่งสามารถหาได้จากความชันของกราฟในรูปที่ 4.20 จากตารางดังกล่าวพบว่าชิ้นทดสอบ Y-SDC มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนลดลงเล็กน้อยเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของอิทเทรีย แต่ค่าที่ได้จากชิ้นทดสอบ Y-SDC ทั้ง 3 อัตราส่วนก็ยังคงมีค่าอยู่ในช่วงเดียวกับชิ้นทดสอบ 10SDC ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ทำการวัด เป็นคุณสมบัติที่สำคัญประการหนึ่งสำหรับวัสดุอิเล็กโตรไลต์ เนื่องจากมีผลต่อประสิทธิภาพและอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิง โดยผู้วิจัยได้อธิบายไว้ในส่วนของผลการทดลองตอนที่ 1 พร้อมทั้งแสดงให้เห็นค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุชนิดต่างๆ ที่นำมาทำเป็นส่วนประกอบอื่นๆ ภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งไว้ในตารางที่ 3.13 ซึ่งในทางปฏิบัติ

ก็สามารถเลือกวัสดุที่จะนำมาทำเป็นส่วนประกอบอื่นๆ ให้มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่เข้ากันได้อย่างเหมาะสมกับวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ที่เลือกใช้



บทที่ 5

วิธีการดำเนินงานวิจัยและผลการทดลองตอนที่ 3

การวิจัยตอนที่ 3 เป็นการเติมโลหะโคบอลต์ (Co) ซึ่งเป็นสารช่วยอบผนึกลงในผงเซรามิก SDC และ Y-SDC เพื่อให้สามารถอบผนึกสารประกอบ SDC และ Y-SDC ที่ใช้ในการผลิตอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง ให้มีความหนาแน่นสูงที่อุณหภูมิต่ำลง และยังคงความสามารถในการนำไอออนสูงสุด โดยผู้วิจัยได้กำหนดรายละเอียดของการดำเนินงานวิจัยดังนี้

5.1 วิธีการดำเนินงานวิจัย

5.1.1 การเลือกอัตราส่วนของสารประกอบ SDC และ Y-SDC

เนื่องจากการทดลองในตอนที่ 3 เป็นการพัฒนาคุณสมบัติของอิเล็กโทรไลต์ SDC และ Y-SDC ให้สามารถเกิดการอบผนึกจนมีความหนาแน่นสูงที่อุณหภูมิต่ำลง แต่ยังคงความสามารถในการนำไอออนสูงสุด โดยในการทดลองจะทำการเติมโลหะโคบอลต์ (Co) ซึ่งเป็นสารช่วยอบผนึกลงในผงเซรามิก SDC และ Y-SDC ที่ได้จากการทดลองในตอนที่ผ่านมา ดังนั้นจากการทดลองในตอนที่ 1 และ 2 จะต้องทำการเลือกขึ้นทดสอบ SDC และ Y-SDC ที่เหมาะสมที่สุดมาสารประกอบละ 1 อัตราส่วน โดยเป็นอัตราส่วนที่มีคุณสมบัติในการนำไอออนที่ดีที่สุด

5.1.2 การเตรียมขึ้นทดสอบของสารประกอบ SDC และ Y-SDC ที่เติมโลหะโคบอลต์ (Co)

หลังจากการกำหนดอัตราส่วนของสารประกอบ SDC และ Y-SDC ที่ได้จากการทดลองตอนที่ 1 และ 2 จากนั้นทำการเตรียมผงเซรามิก SDC และ Y-SDC โดยการทดลองในขั้นตอนนี้ผู้วิจัยได้ทำการเติมผงโลหะโคบอลต์ในปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักลงในสารประกอบทั้ง 2 ชนิดก่อนที่จะทำการบดผสม ซึ่งหลังจากบดผสมตามเวลาที่กำหนด ก็จะนำมาอบแห้งและอัดขึ้นรูปตามขั้นตอนในหัวข้อที่ 3.1.2 จากนั้นจะนำไปอบผนึกอุณหภูมิ 1300 และ

1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิและกระบวนการอบผนึก เช่นเดียวกับการทดลองในตอนที่ผ่านมา

5.1.3 การวิเคราะห์คุณสมบัติหลังอบผนึกของชิ้นทดสอบ

1. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometry: XRD ของบริษัท PANalytical รุ่น X'Pert PRO MPD ประเทศเนเธอร์แลนด์)

2. การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM: JEOL รุ่น JSM-5410LV)

3. การหาขนาดเกรนเฉลี่ยด้วยเทคนิค Line interception

4. การวัดความหนาแน่น (Bulk density) และเทียบหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (Relative density) ตามหัวข้อที่ 3.1.2 ข้อ 4 สำหรับชิ้นทดสอบ SDC และหัวข้อที่ 4.1.3 ข้อ 4 สำหรับชิ้นทดสอบ Y-SDC

5. การวัดค่าการนำไอออน (Ionic conductivity) ด้วยเทคนิค Impedance spectroscopy (Solartron SI 1260)

โดยรายละเอียดของแต่ละขั้นตอนการวิเคราะห์อธิบายไว้ในหัวข้อ 3.1.2 และขั้นตอนการวิจัยทั้งหมดในตอนต้นที่ 3 ได้แสดงไว้ในรูปที่ 5.1

เลือกสารประกอบ SDC และ Y-SDC จากตอนที่ 1 และ 2 ที่มีค่าการนำไอออนสูงที่สุด มาเติม Co ลงไปในปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ขึ้นรูปเช่นเดียวกับการทดลองในตอนต้นที่ 1 และ 2
อบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

วิเคราะห์โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ขนาดเกรน
ความหนาแน่น และค่าการนำไอออน

รูปที่ 5.1 แผนผังการวิจัยในตอนต้นที่ 3

5.2 ผลการดำเนินงานวิจัย

เพื่อให้ง่ายต่อการอธิบาย ผู้วิจัยได้กำหนดรหัสย่อของชั้นทดสอบดังตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 รหัสย่อของชั้นทดสอบ SDC และ Y-SDC ที่มีการเติมโคบอลต์

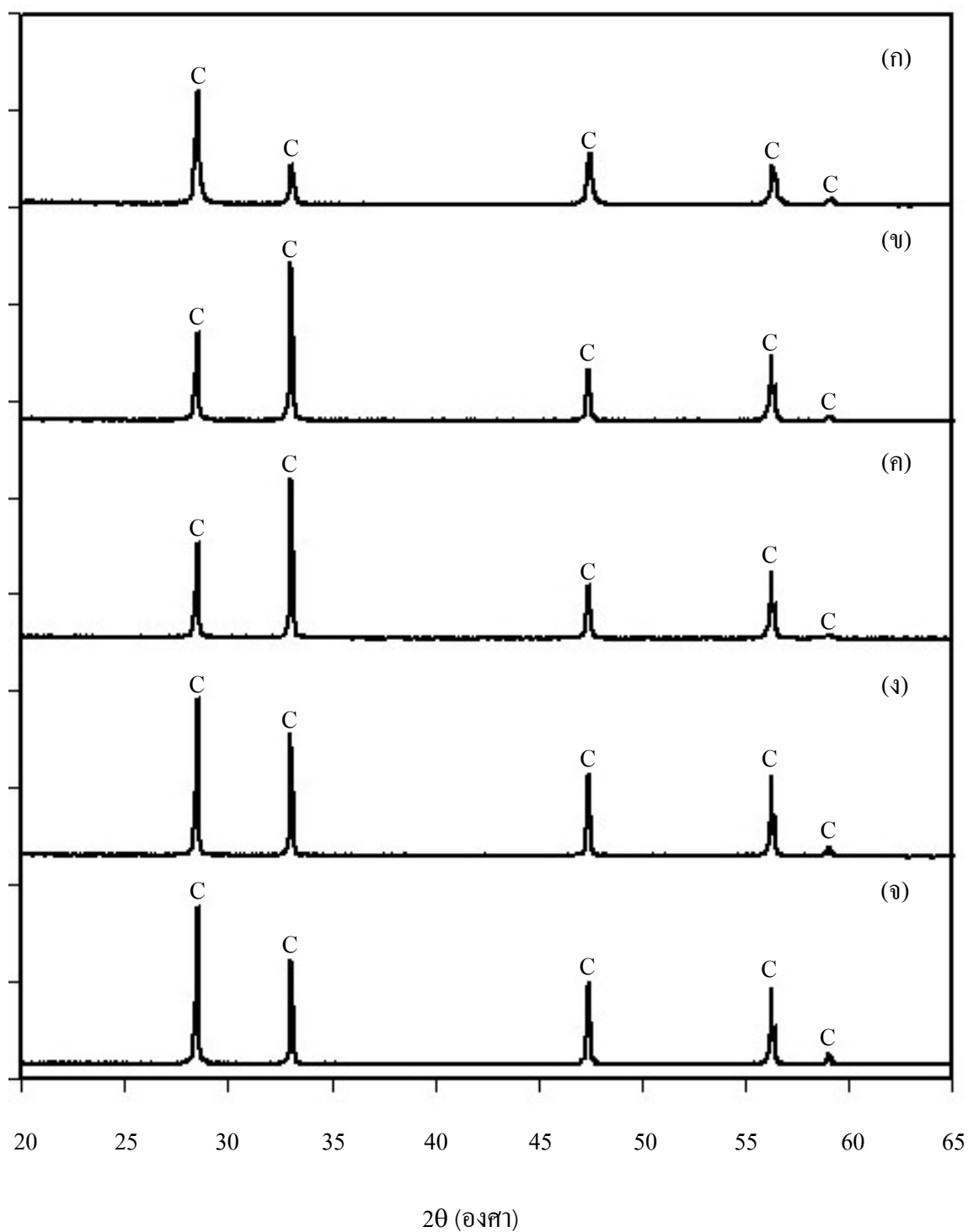
ชั้นทดสอบ	$Ce^{4+} : Sm^{3+} : Y^{3+}$	ปริมาณโลหะโคบอลต์ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	รหัสย่อ
SDC	90 : 10 : 0	0	10SDC
	90 : 10 : 0	0.5	10SDC0.5Co
	90 : 10 : 0	1	10SDC1Co
Y-SDC	90 : 7.5 : 2.5	0	2.5YSDC
	90 : 7.5 : 2.5	0.5	2.5YSDC0.5Co
	90 : 7.5 : 2.5	1	2.5YSDC1Co

5.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

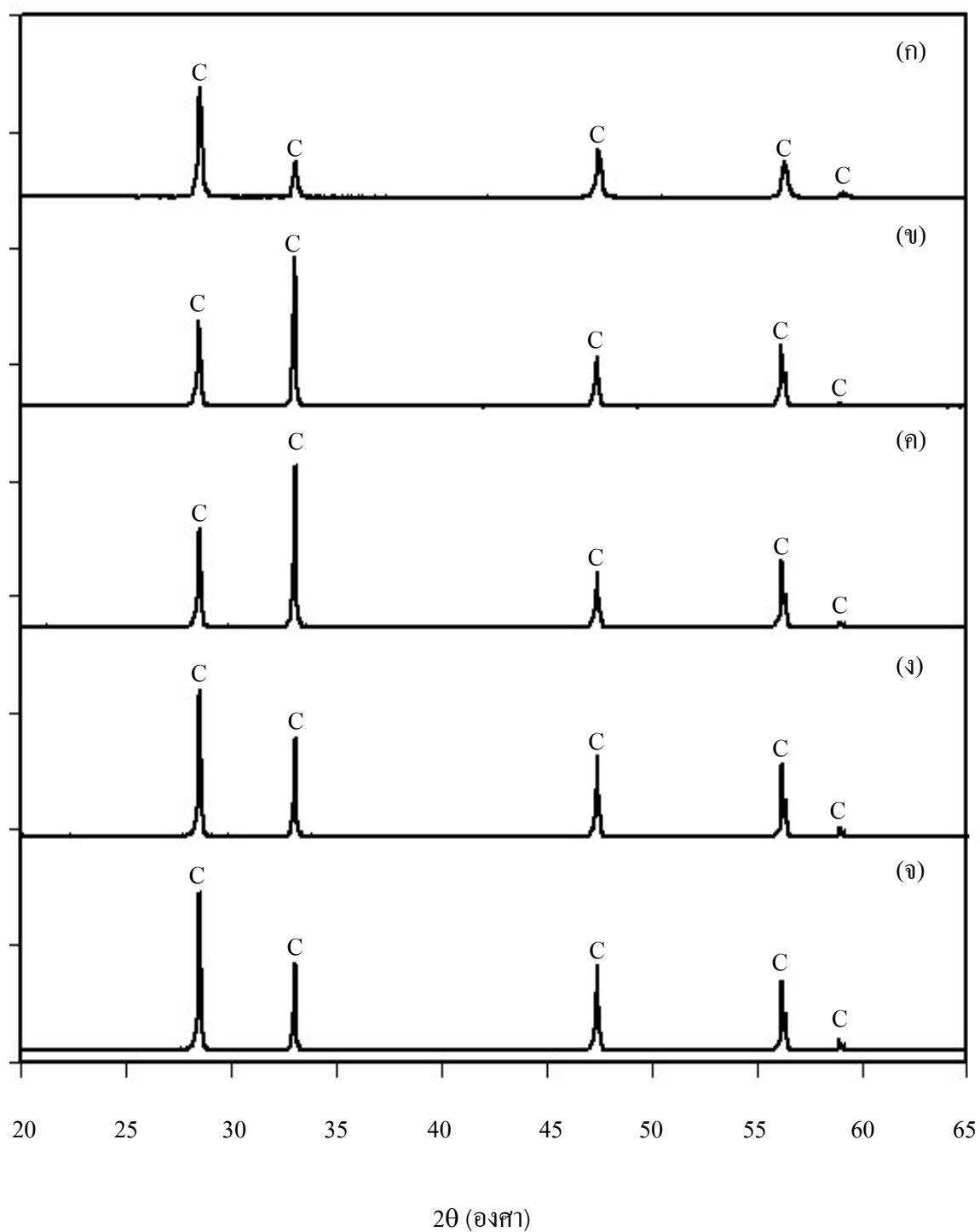
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC ที่มีการเติมโลหะโคบอลต์ปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แสดงในรูปที่ 5.2-5.3 โดยรูปที่ 5.2 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นทดสอบ 10SDC0.5Co และ 10SDC1Co หลังเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกของสารตั้งต้นซีเรีย ผลการวิเคราะห์พบว่าตั้งแต่เริ่มเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ชั้นทดสอบทั้ง 2 อัตราส่วน (รูปที่ 5.2(ข)-(ค)) ต่างแสดงโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกฟลูออไรต์ เช่นเดียวกับโครงสร้างของซีเรีย (อ้างอิงตาม ICDD 04-0593) โดยที่ไม่พบฟิสิกของซามาเรียที่มุม 2θ ระหว่าง 27-32 องศา ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิดังกล่าวซามาเรียไม่เกิดการแทนที่ในโครงสร้างของซีเรีย (Solid solution) ได้อย่างสมบูรณ์ ขณะที่การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของโลหะโคบอลต์ผู้วิจัยได้ทำการติดตามโดยแผนผังไลน์ผงโลหะที่อุณหภูมิ 900 และ 1400 องศาเซลเซียส ก่อนที่จะทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกเปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกของผงโลหะ

โคบอลต์ก่อนการเผา และแสดงไว้ในรูปที่ ก1-ก3 (ภาคผนวก ก) โดยพบว่าเริ่มต้นโลหะโคบอลต์มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) แต่หลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นสารประกอบโคบอลต์ออกไซด์ในโครงสร้างผลึกของ Co_3O_4 (อ้างอิงตาม ICSD 074-1656) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก และหลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส พบว่ามีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกของโคบอลต์ออกไซด์ 2 ชนิด คือ โคบอลต์ออกไซด์ในรูปของ Co_3O_4 เช่นเดียวกับที่อุณหภูมิเผา 900 องศาเซลเซียส (อ้างอิงตาม ICSD 076-1802) และโคบอลต์ออกไซด์ในรูปของ CoO (อ้างอิงตาม ICSD 075-0393) โดยเมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างผลึกของโคบอลต์หลังจากเผาแคลไซน์ที่ทั้ง 2 อุณหภูมิ กับโครงสร้างผลึกของชิ้นทดสอบ 10SDC0.5Co และ 10SDC1Co ในรูปที่ 5.2 ก็ไม่พบฟิสิกของโคบอลต์ออกไซด์ในชิ้นทดสอบดังกล่าว และปรากฏโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกฟลูออไรด์ของซีเรียเพียงโครงสร้างเดียว ซึ่งเป็นไปได้ว่าโคบอลต์ที่เติมลงไปเกิดการแพร่เข้าสู่โครงสร้างของซีเรียขณะอบผืน หรืออาจเป็นเพราะมีปริมาณน้อยเกินกว่าที่เครื่องมือจะวิเคราะห์ได้ อย่างไรก็ตามหลังจากเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผืนชิ้นทดสอบ 10SDC0.5Co และ 10SDC1Co เป็น 1400 องศาเซลเซียส โครงสร้างผลึกในรูปที่ 5.2 (ง)-(จ) ก็ยังคงแสดงโครงสร้างแบบเดียวกับสารตั้งต้นซีเรียเพียงโครงสร้างเดียวเช่นกัน

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชิ้นทดสอบ 2.5YSDC ที่มีการเติมโคบอลต์ปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 5.3 ผลการวิเคราะห์พบว่าชิ้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co และ 2.5YSDC1Co ต่างมีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกฟลูออไรด์เช่นเดียวกับโครงสร้างของซีเรียตั้งแต่เริ่มเผาที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส (รูปที่ 5.3(ข)-(ค)) โดยที่ไม่พบทั้งฟิสิกของซามาเรียและอิทธิพลรวมทั้งฟิสิกของโคบอลต์ดังที่กล่าวข้างต้น แสดงว่าที่อุณหภูมิดังกล่าวซามาเรียไฮดรอกไซด์และอิทธิพลไฮดรอกไซด์สามารถเข้าแทนที่ในโครงสร้างของซีเรียได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งลักษณะโครงสร้างผลึกที่พบที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ก็ยังคงพบในชิ้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co และ 2.5YSDC1Co หลังจากเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียสเช่นกัน ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 5.3 (ง)-(จ)



รูปที่ 5.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ (ก) สารตั้งต้นซีเรีย และจันทดสอบ (ข) 10SDC0.5Co (ค) 10SDC1Co หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส และ (ง)-(จ) 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (C = ซีเรีย)

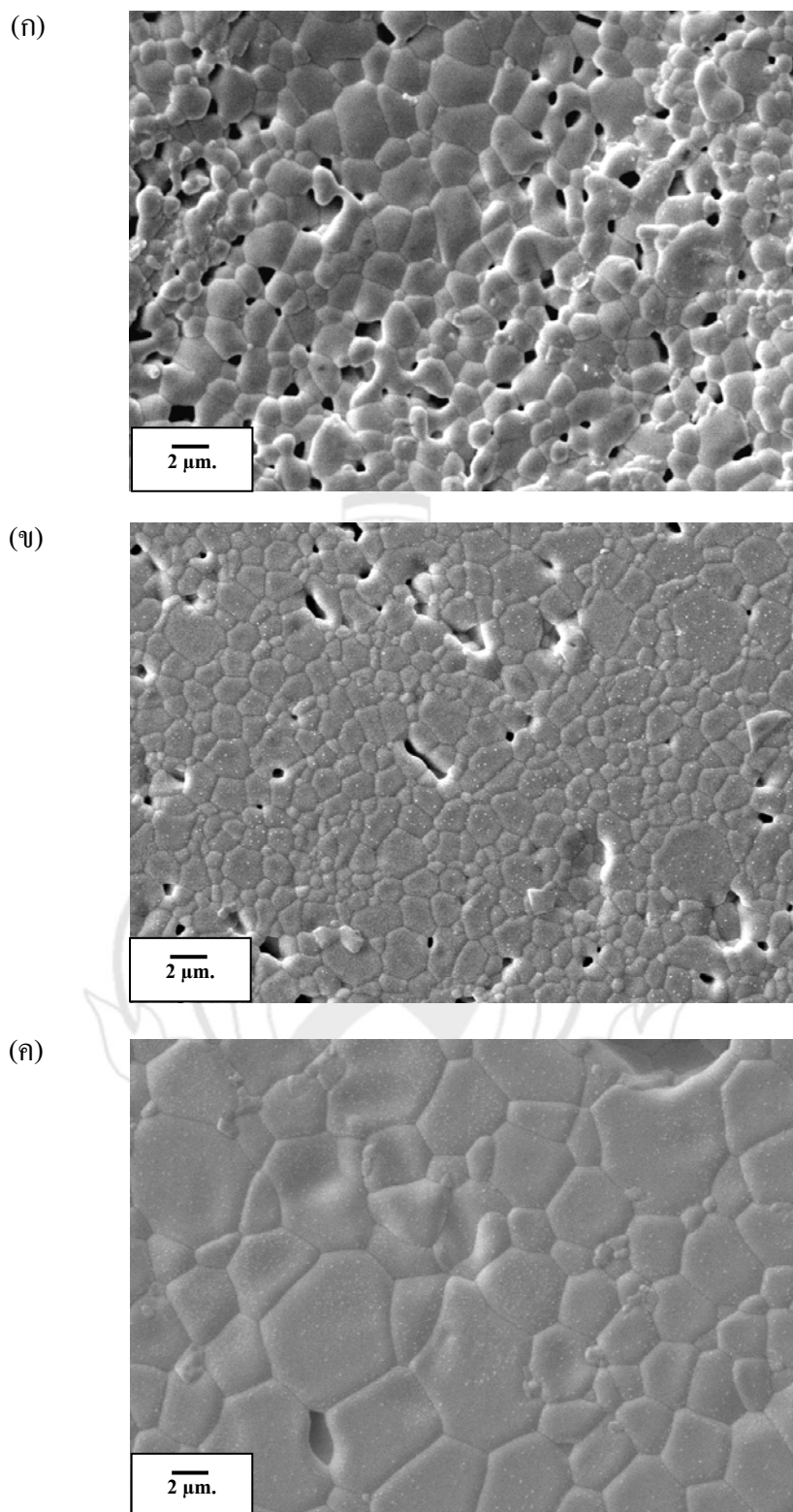


รูปที่ 5.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ (ก) สารตั้งต้นซีเรีย และขึ้นทดสอบ (ข) 2.5YSDC0.5Co (ค) 2.5YSDC1Co หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียสและ (ง)-(จ) 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (C = ซีเรีย)

5.2.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค

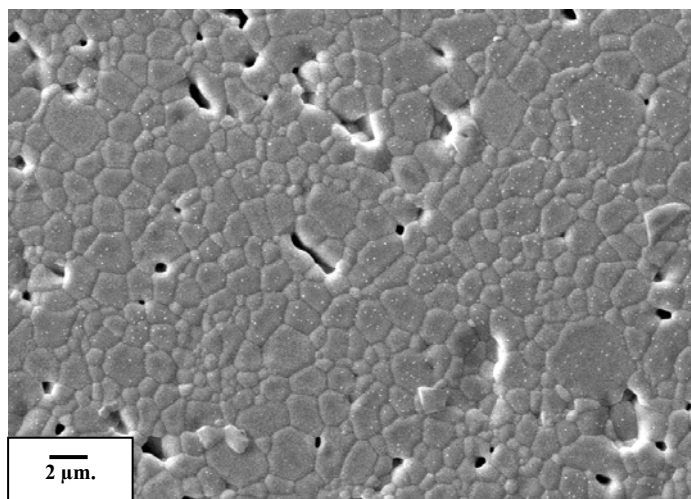
รูปที่ 5.4-5.9 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของชั้นทดสอบที่มีการเติมโคบอลต์ในปริมาณต่างๆ และเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยรูปที่ 5.4-5.6 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบในระบบของ 10SDC ขณะที่รูปที่ 5.7-5.9 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 2.5YSDC หลังจากเผาอบผนังที่ทั้ง 2 อุณหภูมิดังกล่าว

รูปที่ 5.4 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นทดสอบ 10SDC0.5Co หลังจากเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เทียบกับโครงสร้างผลึกของชั้นทดสอบ 10SDC ซึ่งไม่ได้มีการเติมโคบอลต์และเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์พบว่าการเติมโคบอลต์ส่งผลให้โครงสร้างผลึกของชั้นทดสอบเกิดการอบผนังได้มากขึ้น โดยจากรูปที่ 5.4 (ข) จะสังเกตเห็นว่าชั้นทดสอบ 10SDC0.5Co หลังจากเผาอบผนังที่อุณหภูมิเพียง 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มีปริมาณรูพรุนน้อยกว่าในชั้นทดสอบ 10SDC ที่เผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมงอย่างเห็นได้ชัด แต่พบว่าชั้นทดสอบ 10SDC0.5Co มีการกระจายขนาดของเกรนไม่สม่ำเสมอ ทำให้พบทั้งเกรนที่มีขนาดเล็กและใหญ่กว่าเกรนภายในชั้นทดสอบ 10SDC โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผนังเป็น 1400 องศาเซลเซียส พบว่าภายในชั้นทดสอบ 10SDC0.5Co เกิดการอบผนังและมีขนาดของเกรนเพิ่มขึ้นอย่างมาก ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 5.4 (ค) ซึ่งคล้ายกับโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 10SDC หลังจากเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส (รูปที่ 3.20 (ก)) ในการทดลองตอนที่ 1 ขณะที่ผลของการเพิ่มปริมาณโคบอลต์ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 10SDC หลังจากเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 5.5 และ 5.6 ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์พบว่าการเพิ่มปริมาณโคบอลต์จาก 0.5 เป็น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ชั้นทดสอบเกิดการอบผนังได้ดีขึ้นทำให้ปริมาณรูพรุนหลังการเผาอบผนังลดลงและเกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นเล็กน้อย

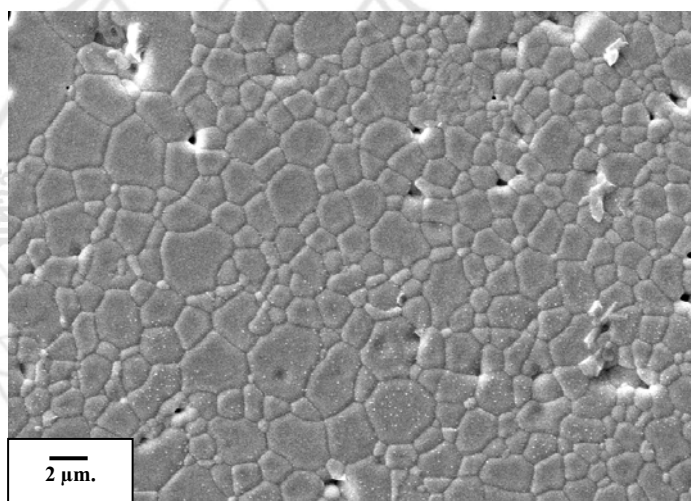


รูปที่ 5.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 10SDC หลังเผาอบพนักที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (ก) เปรียบเทียบกับชั้นทดสอบ 10SDC0.5Co หลังเผาอบพนักที่อุณหภูมิ (ข) 1300 (ค) 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

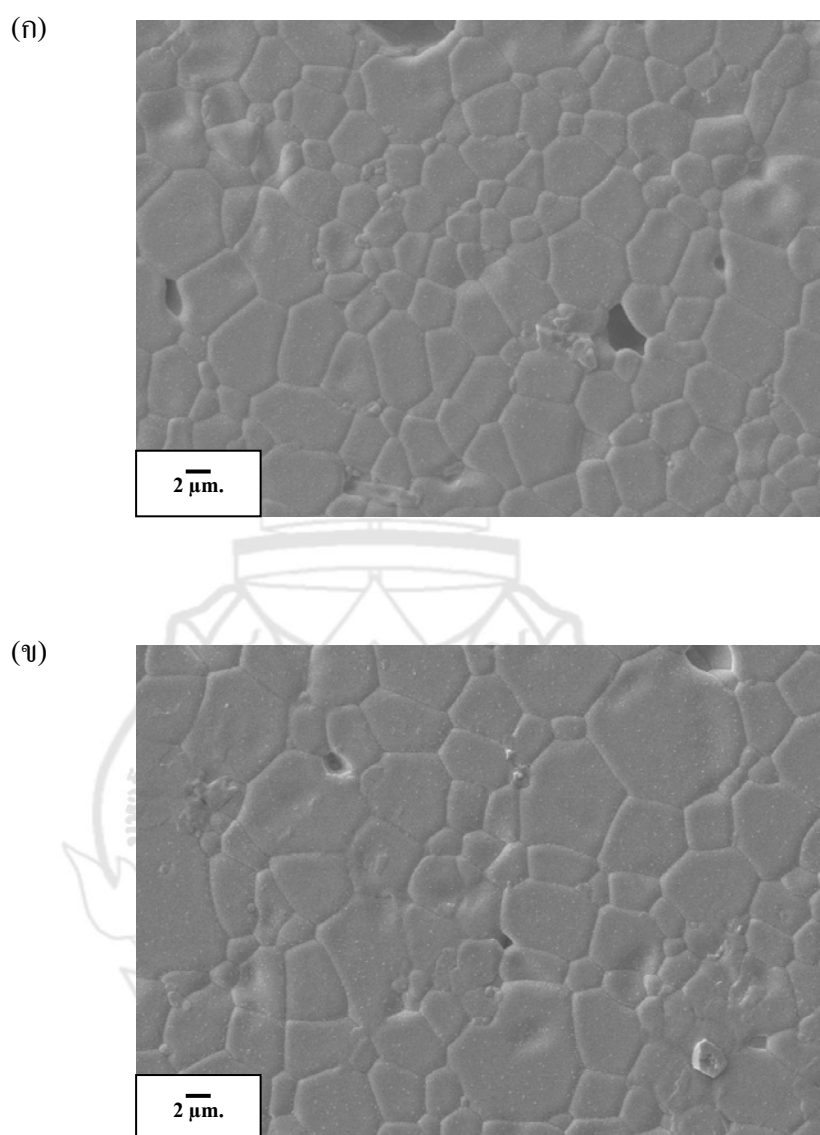
(ก)



(ข)



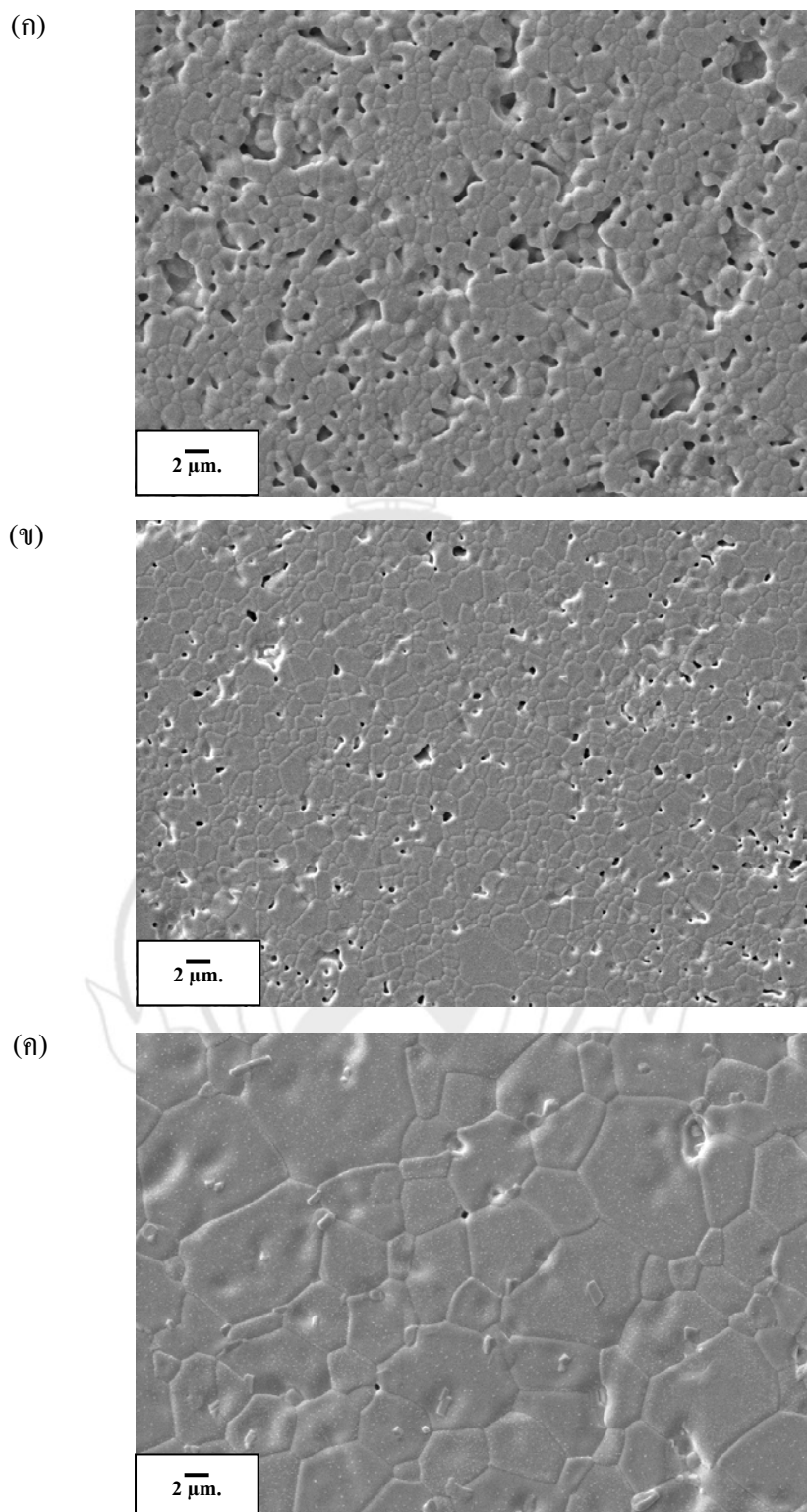
รูปที่ 5.5 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ (ก) 10SDC0.5Co และ (ข) 10SDC1Co หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



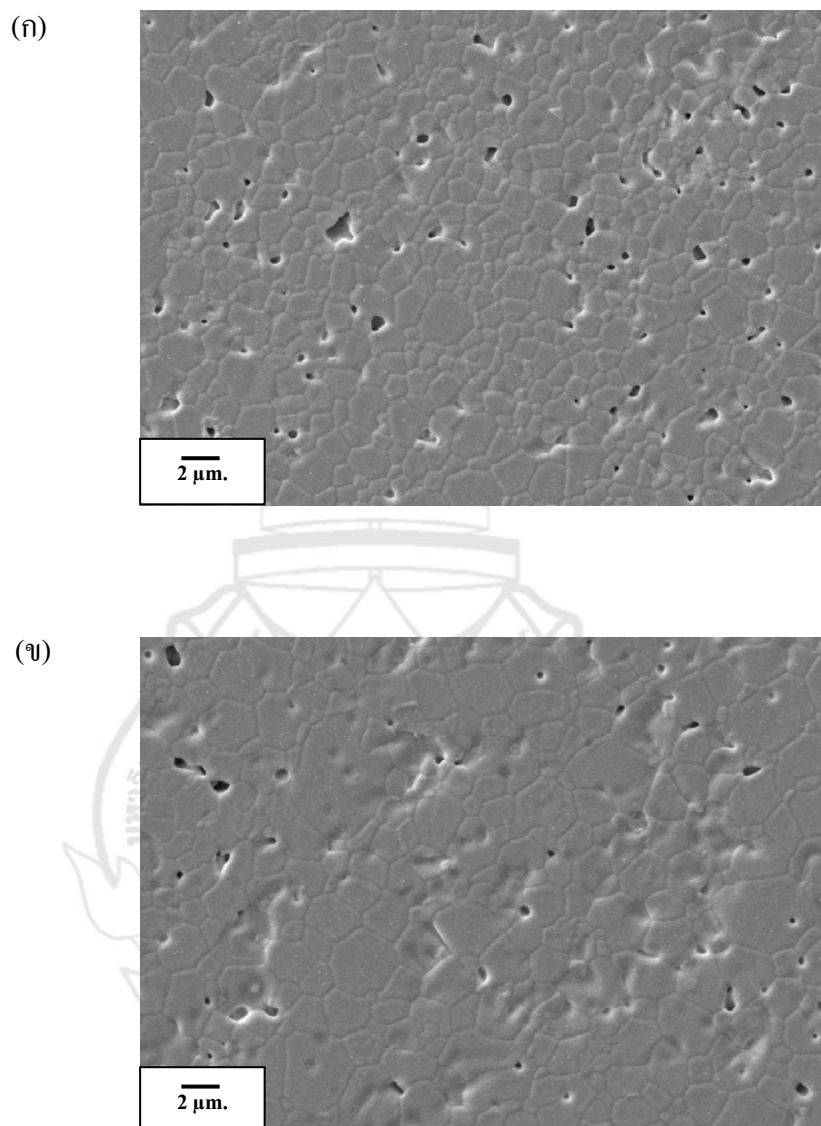
รูปที่ 5.6 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นทดสอบ (ก) 10SDC0.5Co และ (ข) 10SDC1Co หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co หลังจากเผาอบ
 ผนึกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เทียบกับโครงสร้างผลึกของชั้น
 ทดสอบ 2.5YSDC ที่ไม่ได้มีการเติมโคบอลต์และเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็น
 เวลา 5 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 5.7 ผลการวิเคราะห์พบว่าหลังจากการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300
 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ชั้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co มีขนาดเกรนใหญ่กว่าขนาดของ
 เกรนภายในชั้นทดสอบ 2.5YSDC ที่เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
 เล็กน้อย แต่มีปริมาณรูพรุนหลังจากการเผาอบผนึกน้อยกว่าอย่างเห็นได้ชัด โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ
 การเผาอบผนึกเป็น 1400 องศาเซลเซียส พบว่าชั้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co เกิดการอบผนึกและมี
 ขนาดเกรนเพิ่มขึ้นอย่างมาก ซึ่งทำให้ชั้นทดสอบดังกล่าวมีโครงสร้างทางจุลภาคคล้ายกับ
 โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 2.5YSDC หลังจากการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600 องศา
 เซลเซียส (รูปที่ 4.11) ในการทดลองตอนที่ 2 ขณะที่ผลของการเพิ่มปริมาณโคบอลต์ต่อการ
 เปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 2.5YSDC หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 และ
 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 5.8 และ 5.9 ตามลำดับ โดยพบว่าการเพิ่ม
 ปริมาณโคบอลต์จาก 0.5 เป็น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ชั้นทดสอบมีปริมาณรูพรุนหลัง
 การอบผนึกลดลงเล็กน้อยและมีขนาดเกรนเพิ่มขึ้น

จากผลการทดลองข้างต้นจะสังเกตเห็นว่าการเติมโลหะโคบอลต์ทำให้ชั้นทดสอบ
 10SDC และ 2.5YSDC เกิดการอบผนึกได้ดีที่อุณหภูมิต่ำลง ลักษณะดังกล่าวเป็นผลมาจากการที่
 สารประกอบโคบอลต์ออกไซด์มีจุดหลอมตัวต่ำ ดังนั้นเมื่อได้รับความร้อนจึงเกิดการหลอมตัวเป็น
 ของเหลวได้ง่ายและเกิดการไหลตัวไปตามพื้นผิวของอนุภาค ซึ่งจะไปช่วยลดแรงเสียดทานระหว่าง
 อนุภาคทำให้เกิดการไหลของพื้นผิว ส่งผลให้แต่ละอนุภาคมีโอกาสสัมผัสกันมากขึ้นและนำไปสู่
 การเกิดการอบผนึกได้อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิต่ำ (Zhang, et al., 2002) ดังนั้นชั้นทดสอบ 10SDC
 และ 2.5YSDC จึงมีโครงสร้างทางจุลภาคที่แสดงการเกิดการอบผนึกได้ดีที่อุณหภูมิต่ำลงจากเดิม
 ประมาณ 200 องศาเซลเซียส หลังจากที่มีการเติมโลหะ โคบอลต์ลงไปเพียงเล็กน้อย

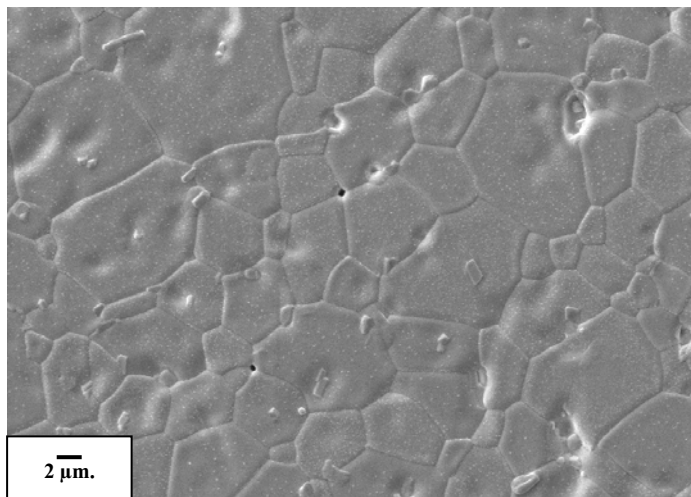


รูปที่ 5.7 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นทดสอบ 2.5YSDC หลังเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส (5 ชั่วโมง) (ก) เปรียบเทียบกับชิ้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co หลังเผาที่อุณหภูมิ (ข) 1300 (ค) 1400 องศาเซลเซียส (1 ชั่วโมง)

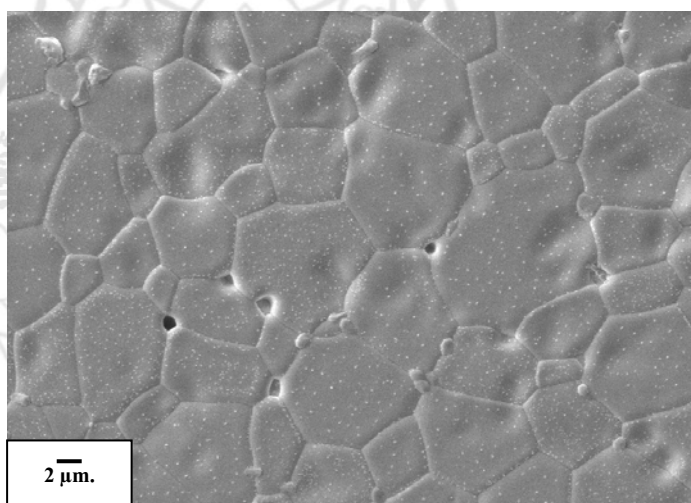


รูปที่ 5.8 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นทดสอบ (ก) 2.5YSDC0.5Co และ (ข) 2.5YSDC1Co หลังเผาอบพูนที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

(ก)



(ข)



รูปที่ 5.9 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นทดสอบ (ก) 2.5YSDC0.5Co และ (ข) 2.5YSDC1Co หลังเผาอบที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

5.2.3 ผลการวัดขนาดเกรน

ผลการหาขนาดเกรนเฉลี่ยด้วยเทคนิค Line interception ของซึ้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC หลังจากที่มีการเติมโคบอลต์ลงไปปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แสดงไว้ในตารางที่ 5.2 โดยในตารางดังกล่าวผู้วิจัยยังได้นำขนาดเกรนเฉลี่ยของซึ้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC ที่ไม่ได้มีการเติมโคบอลต์มาแสดงเพื่อเป็นการเปรียบเทียบกับ

ตารางที่ 5.2 ขนาดเกรนเฉลี่ยของซึ้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC ที่มีการเติมโคบอลต์ปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเผาอบพนักที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ซึ้นทดสอบ/อุณหภูมิเผาอบพนัก (องศาเซลเซียส)	ขนาดเกรนเฉลี่ย±ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ไมโครเมตร)
*10SDC/1400	1.78±0.13
*10SDC/1500	3.05±0.92
*10SDC/1600	11.60±0.38
10SDC0.5Co/1300	2.10±0.01
10SDC1Co/1300	2.39±0.08
10SDC0.5Co/1400	4.85±0.27
10SDC1Co/1400	6.04±0.55
*2.5YSDC/1400	1.81±0.08
*2.5YSDC/1500	6.41±0.90
*2.5YSDC/1600	15.74±0.01
2.5YSDC0.5Co/1300	1.84±0.14
2.5YSDC1Co/1300	2.99±0.66
2.5YSDC0.5Co/1400	8.07±0.45
2.5YSDC1Co/1400	9.78±0.52

*หมายเหตุ: ซึ้นทดสอบเผาอบพนักที่อุณหภูมิตามที่ระบุเป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ผลการหาขนาดเกรนในตารางข้างต้นพบว่า การเติมโคบอลต์ลงในชั้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC หลังจากเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ส่งผลให้เกรนมีขนาดเฉลี่ยเพิ่มขึ้น โดยพบว่าชั้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC ที่มีการเติมโคบอลต์มีขนาดเกรนประมาณ 2-3 ไมโครเมตร ขณะที่ชั้นทดสอบที่ไม่ได้มีการเติมโคบอลต์มีขนาดเกรนประมาณ 1.7-1.8 ไมโครเมตร หลังจากเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และเมื่อเพิ่มปริมาณโคบอลต์ที่เติมลงในชั้นทดสอบจาก 0.5 เป็น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าส่งผลให้เกรนมีขนาดเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเล็กน้อยหลังจากเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส โดยชั้นทดสอบมีขนาดเกรนเฉลี่ยเป็น 2.10 และ 2.39 ไมโครเมตร ตามลำดับ ขณะที่การเผาอบผนึกชั้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียสหลังจากที่มีการเติมโคบอลต์ลงไป ในปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าชั้นทดสอบ 10SDC มีขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเป็น 4.85 และ 6.04 ไมโครเมตร และชั้นทดสอบ 2.5YSDC มีขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเป็น 8.07 และ 9.87 ไมโครเมตร ตามลำดับ โดยการเพิ่มปริมาณโคบอลต์ส่งผลให้ชั้นทดสอบมีขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับชั้นทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส นอกจากนี้จากตารางข้างต้น ยังพบว่าขนาดเกรนภายในชั้นทดสอบที่มีการเติมโคบอลต์และเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส มีค่าสูงกว่าขนาดของเกรนภายในชั้นทดสอบที่ไม่ได้มีการเติมโคบอลต์และเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส แต่ก็ยังคงมีขนาดต่ำกว่าชั้นทดสอบหลังจากเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามจะเห็นว่าการเติมโคบอลต์ลงไปชั้นทดสอบมีผลอย่างมากต่อการเพิ่มขึ้นของขนาดเกรนเฉลี่ย ในขณะที่เดียวกันก็สามารถลดอุณหภูมิในการเผาอบผนึกได้ถึง 200 องศาเซลเซียส ซึ่งจากงานวิจัยของ Yoshida และ Inagaki (Yoshida & Inagaki, 2006) ก็แสดงผลที่สอดคล้องกันโดยพบว่าหลังจากเติมโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) ลงในชั้นทดสอบ SDC ในปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ส่งผลให้ชั้นทดสอบหลังจากเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส มีขนาดเกรนเฉลี่ยใหญ่กว่าขนาดเกรนภายในชั้นทดสอบ SDC ที่ไม่ได้มีการเติมโคบอลต์ออกไซด์และเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส โดย Yoshida กล่าวว่า การที่โคบอลต์ไอออนมีขนาดเล็กกว่าซีเรียมไอออนค่อนข้างมาก จะมีผลทำให้เกิดการบิดเบี้ยวของแลตทิซโดยรอบของแลตทิซที่มีโคบอลต์ไอออนเข้าไปอยู่ที่บริเวณขอบเกรน จึงทำให้ช่องว่างซึ่งเป็นตำแหน่งที่บริเวณขอบเกรนเกิดการเคลื่อนย้ายตำแหน่งได้สะดวกมากขึ้น ส่งผลให้ขอบเกรนเกิดการเคลื่อนที่ได้มากขึ้นตามไปด้วย ดังนั้นเกรนภายในชั้นทดสอบที่มีการเติมโคบอลต์ลงไปจึงมีขนาดใหญ่กว่าเกรนภายในชั้นทดสอบที่ไม่ได้มีการเติมโคบอลต์ แม้ว่าจะเผาอบผนึกที่อุณหภูมิต่ำกว่าก็ตาม

5.2.4 ผลการวัดความหนาแน่น

ผู้วิจัยทำการหาความหนาแน่นจากมวลและปริมาตรของชิ้นทดสอบ ก่อนจะนำมาคำนวณหาความหนาแน่นสัมพัทธ์โดยเทียบเป็นร้อยละของความหนาแน่นเชิงทฤษฎี ที่อธิบายในหัวข้อ 3.1.2 ข้อที่ 4.) โดยผลการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC ที่มีการเติมโคบอลต์ลงไปปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เทียบกับชิ้นทดสอบที่ไม่ได้มีการเติมโคบอลต์ แสดงไว้ในตารางที่ 5.3

ตารางที่ 5.3 ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC ที่มีการเติมโคบอลต์ปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเผาอบพนักที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ชิ้นทดสอบ/อุณหภูมิเผาอบพนัก (องศาเซลเซียส)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์±ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (เปอร์เซ็นต์)
*10SDC/1400	89.7±1.16
*10SDC/1500	93.8±0.30
*10SDC/1600	96.2±1.97
10SDC0.5Co/1300	93.9±0.32
10SDC1Co/1300	95.4±0.55
10SDC0.5Co/1400	95.9±0.47
10SDC1Co/1400	95.8±0.47
*2.5YSDC/1400	89.9±0.96
*2.5YSDC/1500	92.9±0.96
*2.5YSDC/1600	95.1±0.69
2.5YSDC0.5Co/1300	89.0±0.33
2.5YSDC1Co/1300	91.8±0.90
2.5YSDC0.5Co/1400	95.7±0.27
2.5YSDC1Co/1400	95.7±0.41

*หมายเหตุ: ชิ้นทดสอบเผาอบพนักที่อุณหภูมิตามที่ระบุเป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ผลการหาค่าความหนาแน่นในตารางข้างต้นพบว่าการเติมโคบอลต์ในปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักลงในขั้นตอน 10SDC ส่งผลให้ขั้นตอนหลังจากเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เป็น 93.9 และ 95.4 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งสูงกว่าค่าความหนาแน่น 93.8 เปอร์เซ็นต์ ของขั้นตอน 10SDC หลังจากเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณโคบอลต์ยังส่งผลให้ขั้นตอนมีค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากการที่ขั้นตอนเกิดการอบผงได้มากขึ้นทำให้ปริมาณรูพรุนหลังการเผาอบผงลดลง ดังจะเห็นได้จากโครงสร้างทางจุลภาคของขั้นตอน 10SDC0.5Co และ 10SDC1Co ที่แสดงในรูปที่ 5.5 โดยหลังจากเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผงเป็น 1400 องศาเซลเซียส ยิ่งทำให้ขั้นตอนเกิดการอบผงได้มากขึ้น ดังจะเห็นได้จากโครงสร้างทางจุลภาคในรูปที่ 5.6 ซึ่งพบว่าขนาดของเกรนภายในขั้นตอน 10SDC0.5Co และ 10SDC1Co โตขึ้นอย่างมากและรูพรุนก็มีปริมาณลดลงเมื่อเทียบกับขั้นตอนหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ในรูปที่ 5.5 จึงทำให้ขั้นตอน 10SDC0.5Co และ 10SDC1Co มีค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเป็น 95.9 และ 95.8 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณโคบอลต์กลับไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นของขั้นตอน 10SDC0.5Co และ 10SDC1Co หลังจากเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส จึงทำให้ขั้นตอนดังกล่าวมีค่าความหนาแน่นแทบจะไม่ต่างกัน

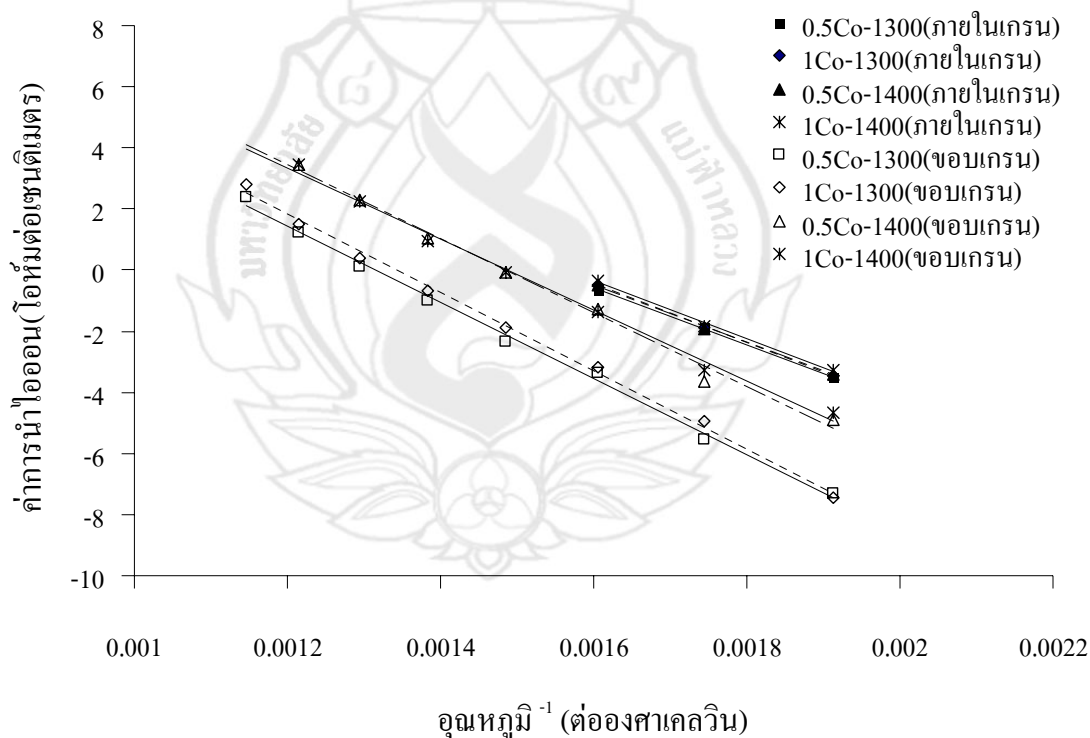
ผลการเติมโคบอลต์ที่มีต่อค่าความหนาแน่นของขั้นตอน 2.5YSDC มีแนวโน้มเช่นเดียวกับขั้นตอน 10SDC โดยพบว่าการเติมโคบอลต์ปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักลงในขั้นตอน 2.5YSDC ส่งผลให้ขั้นตอนมีค่าความหนาแน่นเป็น 89.0 และ 91.8 เปอร์เซ็นต์ หลังจากเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ซึ่งค่อนข้างใกล้เคียงกับค่าความหนาแน่นของขั้นตอน 2.5YSDC ที่ไม่ได้มีการเติมโคบอลต์และเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ขณะที่การเพิ่มปริมาณโคบอลต์ยังคงส่งผลให้ค่าความหนาแน่นของขั้นตอน 2.5YSDC มีค่าเพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยคาดว่าเป็นผลจากการที่ขั้นตอนเกิดการอบผงได้มากขึ้น ดังจะเห็นได้จากโครงสร้างทางจุลภาคในรูปที่ 5.8 ซึ่งพบว่าปริมาณโคบอลต์ที่เพิ่มขึ้นจาก 0.5 เป็น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำให้ขั้นตอน 2.5YSDC มีปริมาณรูพรุนหลังอบผงลดลงและเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยหลังจากเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผงเป็น 1400 องศาเซลเซียส การเพิ่มปริมาณโคบอลต์กลับไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่าความหนาแน่นในขั้นตอน 2.5YSDC เช่นเดียวกับผลที่ได้จากขั้นตอน 10SDC เนื่องจากพบว่าทั้งขั้นตอน 2.5YSDC0.5Co และ 2.5YSDC1Co ต่างมีค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเป็น 95.7 เปอร์เซ็นต์เท่ากัน

จากผลการทดลองข้างต้นจะเห็นว่าที่อุณหภูมิเผาอบผก 1300 องศาเซลเซียส ทั้งชั้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC ต่างมีค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นหลังจากที่เพิ่มปริมาณโคบอลต์จาก 0.5 เป็น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปริมาณของโคบอลต์ที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลให้การอบผกของชั้นทดสอบเพิ่มมากขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลง เนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของพื้นที่สัมผัสระหว่างเกรนขณะเกิดการอบผก อย่างไรก็ตามจะสังเกตเห็นว่าความหนาแน่นของทั้งชั้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC หลังจากเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส มีค่าแทบจะไม่แตกต่างกันแม้ว่าจะมีการเพิ่มปริมาณโคบอลต์จาก 0.5 เป็น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ลักษณะที่เกิดขึ้นคาดว่าเป็นผลมาจากการเผาที่อุณหภูมิดังกล่าวชั้นทดสอบสามารถเกิดการอบผกได้มาก ทำให้รูพรุนเปิดซึ่งมีอยู่มากก่อนการอบผก และมีผลต่อค่าความหนาแน่นของชั้นทดสอบกลายเป็นรูพรุนปิดและเหลืออยู่เพียงเล็กน้อยที่บริเวณขอบเกรนหรือจุดเชื่อมต่อระหว่าง 3 เกรน ดังจะเห็นได้จากโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC หลังจากเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส ที่แสดงในรูปที่ 5.6 และ 5.9 ดังนั้นปริมาณโคบอลต์ที่เพิ่มขึ้นจึงไม่ค่อยมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นของชั้นทดสอบดังกล่าวมากนัก

5.2.5 ผลการวัดค่าการนำไอออน (Ionic conductivity)

จากผลการวัดค่าความต้านทานของชั้นทดสอบ SDC และ Y-SDC ที่มีการเติมโลหะโคบอลต์ ที่แสดงในรูป ข7-ข10 (ภาคผนวก ข) มาคำนวณตามขั้นตอนในหัวข้อ 3.1.2.4 ข้อ 5.3 จะทำให้ได้ค่าการนำไอออนของชั้นทดสอบที่สถานะต่างๆ โดยค่าการนำไอออนของชั้นทดสอบ 10SDC ที่มีการเติมโคบอลต์ปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักแสดงในรูปที่ 5.10 ผลการทดลองพบว่าหลังการเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ชั้นทดสอบ 10SDC0.5Co และ 10SDC1Co มีค่าการนำไอออนภายในเกรนใกล้เคียงกันมาก ซึ่งส่งผลให้พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรน (ตารางที่ 5.4) มีค่าใกล้เคียงกันเช่นกัน ขณะที่ผลการวัดค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของชั้นทดสอบ 10SDC0.5Co และ 10SDC1Co พบว่าอุณหภูมิในการเผาอบผกมีผลต่อค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนอย่างเห็นได้ชัด โดยจากรูปที่ 5.10 จะสังเกตเห็นว่าชั้นทดสอบ 10SDC0.5Co และ 10SDC1Co หลังจากเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส ให้ค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนสูงกว่าชั้นทดสอบหลังจากเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ประมาณ 10 เท่า จึงทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของชั้นทดสอบดังกล่าวต่ำกว่าค่าพลังงานกระตุ้นของชั้นทดสอบหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียสเช่นกัน (ตารางที่ 5.4) อย่างไรก็ตามผลการวัดค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของชั้นทดสอบ 10SDC หลังจากที่มีการเพิ่มปริมาณโคบอลต์และเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส พบว่าชั้นทดสอบ 10SDC1Co มีค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนสูงกว่าชั้น

ทดสอบ 10SDC0.5Co เล็กน้อย จากการพิจารณาโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นทดสอบทั้ง 2 อัตราส่วนหลังการเผาที่อุณหภูมิดังกล่าวพบว่าชิ้นทดสอบ 10SDC1Co เกิดการอบผนึกได้ดีทำให้มีปริมาณรูพรุนระหว่างเกรนน้อยและแต่ละเกรนมีความต่อเนื่องกันมากกว่าในชิ้นทดสอบ 10SDC0.5Co ดังจะเห็นได้จากโครงสร้างทางจุลภาคในรูปที่ 5.5 นอกจากนี้ชิ้นทดสอบ 10SDC1Co ยังมีเกรนขนาดใหญ่และมีการกระจายขนาดที่สม่ำเสมอกว่าเกรนภายในชิ้นทดสอบ 10SDC0.5Co ลักษณะดังกล่าวคาดว่าเป็นเหตุผลที่ทำให้ชิ้นทดสอบ 10SDC1Co มีค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนสูงกว่าชิ้นทดสอบ 10SDC0.5Co ขณะที่ค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของชิ้นทดสอบ 10SDC0.5Co และ 10SDC1Co หลังจากเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนใกล้เคียงกันมาก ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากหลังการเผาอบผนึกชิ้นทดสอบทั้งสองมีโครงสร้างทางจุลภาคที่ค่อนข้างคล้ายกัน ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 5.6 นอกจากนี้ชิ้นทดสอบทั้งสองยังมีขนาดเกรนเฉลี่ยและความหนาแน่นหลังการอบผนึกที่ไม่แตกต่างกันมากนัก แม้จะมีการเพิ่มปริมาณโคบอลต์จาก 0.5 เป็น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



รูปที่ 5.10 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชิ้นทดสอบ 10SDC0.5Co และ 10SDC1Co หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

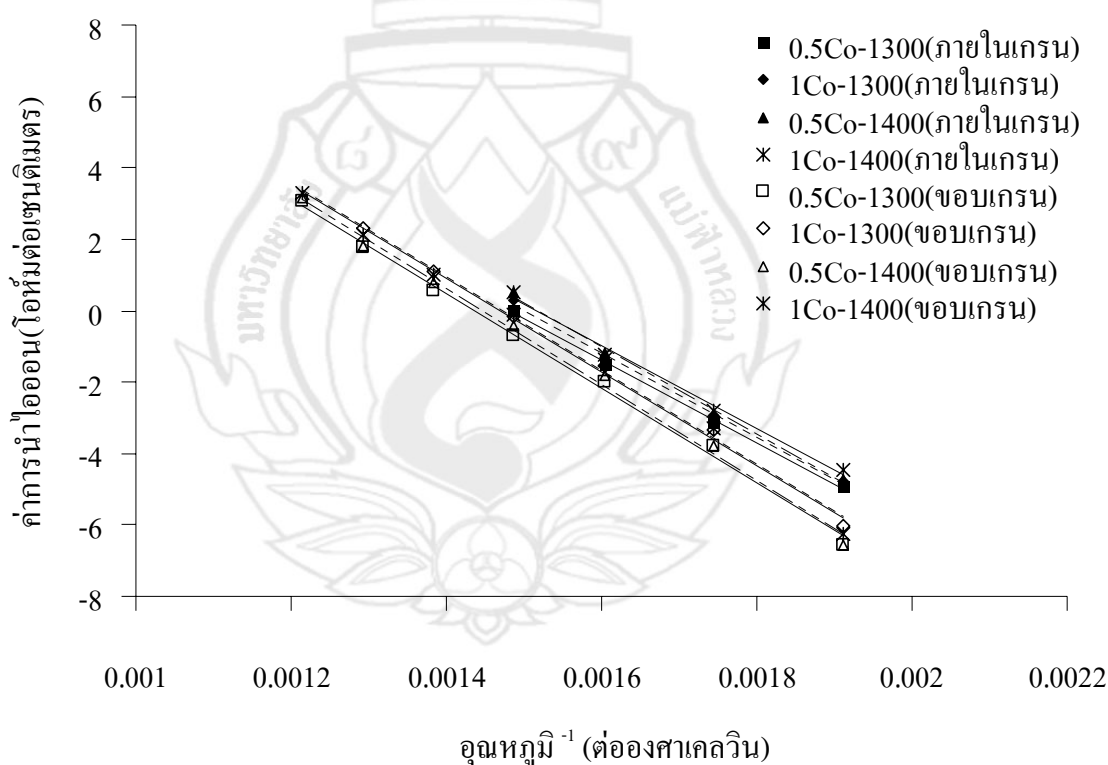
ตารางที่ 5.4 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-600 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 10SDC0.5Co และ 10SDC1Co หลังเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ชั้นทดสอบ	ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออน (eV)	
	ภายในเกรน	ขอบเกรน
10SDC0.5Co-1300	0.81	1.12
10SDC1Co-1300	0.84	1.10
10SDC0.5Co-1400	0.82	1.05
10SDC1Co-1400	0.83	1.00

ผลการวัดค่าการนำไอออนของชั้นทดสอบ 2.5YSDC ที่มีการเติมโคบอลต์ในปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงไว้ในรูปที่ 5.11 ผลการทดลองพบว่าหลังจากเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส ชั้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co และ 2.5YSDC1Co มีค่าการนำไอออนภายในเกรนสูงกว่าชั้นทดสอบหลังจากเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียสเล็กน้อย แต่ชั้นทดสอบหลังเผาอบผกที่ทั้ง 2 อุณหภูมิก็ยังคงมีค่าการนำไอออนภายในเกรนที่ค่อนข้างใกล้เคียงกัน ซึ่งพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนที่แสดงในตารางที่ 5.5 ก็แสดงค่าที่ไม่แตกต่างกันมากนัก ขณะที่การเพิ่มปริมาณโคบอลต์ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าการนำไอออนภายในเกรนเพียงเล็กน้อย ทำให้ค่าการนำไอออนภายในเกรนที่ได้จากชั้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co และ 2.5YSDC1Co มีค่าใกล้เคียงกันมาก ดังนั้นการพิจารณาจากกราฟแสดงค่าการนำไอออนจึงทำได้ค่อนข้างยาก แต่จากค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนของชั้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co และ 2.5YSDC1Co ที่แสดงในตารางที่ 5.5 น่าจะสามารถสนับสนุนผลดังกล่าวได้เนื่องจากพบว่าชั้นทดสอบ 2.5YSDC1Co ให้ค่าพลังงานกระตุ้นภายในเกรนที่ต่ำกว่าชั้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co เล็กน้อย

ผลการวัดค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของชั้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co และ 2.5YSDC1Co หลังจากเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส ในรูปที่ 5.11 พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผกไม่ทำให้เกิดความแตกต่างของค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนในชั้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co และ 2.5YSDC1Co มากนัก โดยจากรูปจะเห็นว่าชั้นทดสอบหลังจากเผาที่ทั้ง 2 อุณหภูมิ มีค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนอยู่ในช่วงเดียวกัน แต่เมื่อ

พิจารณาอย่างละเอียดจะพบว่าชั้นทดสอบหลังการเผาที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส จะมีค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนสูงกว่าชั้นทดสอบหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียสเล็กน้อย โดยจะเห็นว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนบริเวณขอบเกรน ในชั้นทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส ที่แสดงในตารางที่ 5.5 ก็มีค่าต่ำกว่าพลังงานกระตุ้นของชั้นทดสอบหลังเผาที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียสเช่นกัน ขณะที่ผลของปริมาณโคบอลต์ที่เพิ่มขึ้นต่อค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนพบว่า การเพิ่มปริมาณโคบอลต์จาก 0.5 เป็น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของการนำไอออนบริเวณขอบเกรนในชั้นทดสอบ 2.5YSDC เล็กน้อย โดยค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนบริเวณขอบเกรนในชั้นทดสอบ 2.5YSDC1Co ที่แสดงในตารางที่ 5.5 ก็แสดงค่าที่ต่ำกว่าค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของชั้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co ซึ่งสอดคล้องกับผลดังกล่าวข้างต้นเช่นกัน



รูปที่ 5.11 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co และ 2.5YSDC1Co หลังเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ตารางที่ 5.5 พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-600 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co และ 2.5YSDC1Co หลังเผาอบผก ที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ชั้นทดสอบ	ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออน (eV)	
	ภายในเกรน	ขอบเกรน
2.5YSDC0.5Co-1300	1.00	1.14
2.5YSDC1Co-1300	1.02	1.13
2.5YSDC0.5Co-1400	1.05	1.16
2.5YSDC1Co-1400	1.00	1.13

จากผลการวัดค่าการนำไอออนในช่วงอุณหภูมิ 250-800 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC ที่มีการเติมโคบอลต์ในปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในข้างต้นผู้วิจัยได้ทำการสรุปค่าการนำไอออนของชั้นทดสอบดังกล่าวที่อุณหภูมิการวัด 350 องศาเซลเซียส เพื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากชั้นทดสอบที่ยังไม่ได้มีการเติมโคบอลต์และแสดงไว้ในตารางที่ 5.6 โดยจากตารางดังกล่าวพบว่าการเติมโคบอลต์ลงในชั้นทดสอบทั้ง 2 ระบบต่างทำให้ค่าการนำไอออนภายในเกรนของชั้นทดสอบดีขึ้นกว่าชั้นทดสอบที่ไม่ได้มีการเติมโคบอลต์ แม้ว่า จะอบผกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ซึ่งยังคงทำให้ชั้นทดสอบมีรูพรุนหลังการอบผกในปริมาณมากลักษณะดังกล่าวคาดว่าเป็นผลมาจากการที่โคบอลต์ไอออนบางส่วนเกิดการแพร่เข้าสู่โครงสร้างของชั้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของช่องว่างออกซิเจนจึงทำให้ค่าการนำไอออนภายในเกรนเพิ่มขึ้นเช่นกัน และหลังจากเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส ซึ่งภายในชั้นทดสอบเกิดการอบผกได้มากขึ้น จึงยังทำให้ค่าการนำไอออนภายในเกรนเพิ่มสูงขึ้นอีก เช่นเดียวกับค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนซึ่งพบว่าดีขึ้นมากหลังจากที่มีการเติมโคบอลต์ลงในชั้นทดสอบ สิ่งที่เกิดขึ้น Pérez และคณะ (Pérez, et al., 2006) กล่าวว่าเนื่องจากค่าพลังงานในการสลายพันธะ (Bond dissociation enthalpy) ในโมเลกุลของโคบอลต์กับออกซิเจนมีค่าเพียง 368 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งต่ำมากเมื่อเทียบกับค่าพลังงานในโมเลกุลของซามาเรีย (619 กิโลจูลต่อโมล) และอิทเทรีย (715 กิโลจูลต่อโมล) ทำให้โคบอลต์ไอออนสามารถหลุดออกจากการทำพันธะกับออกซิเจนไอออนได้ง่ายและไปสะสมรวมกันอยู่บริเวณขอบเกรน ซึ่งเป็นการขัดขวางไม่ให้ไอออนอื่นๆเข้ามาอยู่บริเวณ

ขอบเกรน ขณะเดียวกันความแตกต่างของโพลีเมอร์ไอออนกับซีเรียมไอออนซึ่งส่งผลทำให้เกิดการบิดเบี้ยวของแลตทิซรอบๆ แลตทิซที่มีโพลีเมอร์ไอออนเข้าไปอยู่บริเวณขอบเกรน ยิ่งทำให้ช่องว่างบริเวณขอบเกรนเกิดการเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น จึงส่งผลให้ค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนสูงขึ้นเช่นกัน โดยนอกจาก Perez ที่กล่าวถึงการช่วยเหลือของโพลีเมอร์ไอออนที่ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนแล้ว Pikalova และคณะ (Pikalova, et al., 2007) ยังได้กล่าวในทำนองเดียวกันนี้ว่าในบรรดาสารช่วยอบผนึกที่เติมลงไปในช่วงทดสอบซีเรียมที่เจือด้วยแกโดลิเนียม (GDC) พบว่าโพลีเมอร์ไอออนแสดงพฤติกรรมคล้ายกับเป็นพนักงานทำความสะอาดขอบเกรน โดยพบว่าหลังจากเติมโพลีเมอร์ลงในช่วงทดสอบ GDC สามารถทำให้ค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของช่วงทดสอบดีขึ้น และลดค่าพลังงานกระตุ้นบริเวณขอบเกรนได้มากกว่าสารช่วยอบผนึกอื่นๆ

ตารางที่ 5.6 ค่าการนำไอออนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ของช่วงทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC ที่มีการเติมโพลีเมอร์ในปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ช่วงทดสอบ/อุณหภูมิเผาอบผนึก (องศาเซลเซียส)	ค่าการนำไอออน ($\times 10^{-3}$ โอห์ม ⁻¹ .เซนติเมตร ⁻¹)		
	ภายในเกรน	ขอบเกรน	รวม
10SDC/1400	0.45	0.12	0.10
10SDC/1500	1.34	0.04	0.04
10SDC/1600	2.13	0.01	0.01
10SDC0.5Co/1300	0.84	0.05	0.05
10SDC1Co/1300	1.00	0.07	0.06
10SDC0.5Co/1400	0.98	0.44	0.30
10SDC1Co/1400	1.14	0.41	0.30
2.5YSDC/1400	0.28	0.10	0.07
2.5YSDC/1500	0.31	0.11	0.08
2.5YSDC/1600	0.41	0.20	0.13
2.5YSDC0.5Co/1300	0.36	0.22	0.14
2.5YSDC1Co/1300	0.41	0.34	0.19
2.5YSDC0.5Co/1400	0.48	0.26	0.17
2.5YSDC1Co/1400	0.47	0.40	0.22

จากผลการทดลองข้างต้นพบว่า การเติมโลหะโคบอลต์ลงในชั้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC เพียงเล็กน้อย สามารถทำให้ค่าการนำไอออนของชั้นทดสอบสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยจากการทดลองพบว่า การเติมโคบอลต์ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักลงในชั้นทดสอบ ส่งผลให้ค่าการนำไอออนของชั้นทดสอบดีขึ้นกว่าการเติมโคบอลต์ในปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์ แต่อย่างไรก็ตาม การเติมโคบอลต์ทั้ง 2 ปริมาณต่างทำให้ชั้นทดสอบ 10SDC และ 2.5YSDC หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส มีค่าการนำไอออนเทียบเท่ากับชั้นทดสอบที่ไม่ได้มีการเติมโคบอลต์ และเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ในขณะที่ชั้นทดสอบหลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส ก็สามารถให้ค่าการนำไอออนที่สูงกว่าชั้นทดสอบที่ไม่ได้เติมโคบอลต์ และเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส โดยเฉพาะอย่างยิ่งค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนซึ่งพบว่าดีขึ้นอย่างมากหลังจากที่มีการเติมโคบอลต์ลงไป ในชั้นทดสอบทั้ง 2 ระบบ จึงส่งผลให้ค่าการนำไอออนรวมของชั้นทดสอบมีค่าสูงขึ้นเช่นกัน ในขณะเดียวกันก็สามารถลดอุณหภูมิในการเผาอบผนึกชั้นทดสอบลงได้ถึง 200 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาในทั้ง 3 ส่วนข้างต้นเพื่อแสดงให้เห็นผลที่ชัดเจนของการศึกษาผู้วิจัยจึงได้นำค่าการนำไอออนรวมของชั้นทดสอบในแต่ละส่วนมาทำการเปรียบเทียบ ณ ช่วงอุณหภูมิ 550-600 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิเป้าหมายที่จะนำชั้นทดสอบไปใช้งานจริงหลังจากผลิตเป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ โดยแสดงไว้ในตารางที่ 5.7 พร้อมกันนี้ยังทำการเปรียบเทียบค่าการนำไอออนดังกล่าวกับค่าการนำไอออนที่ได้จากงานวิจัยอื่นๆ โดยจากตารางพบว่าการเจืออิตทรีลงไปแทนปริมาณของซามาเรียบบางส่วนในชั้นทดสอบ SDC ส่งผลให้ค่าการนำไอออนรวมดีขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เช่นเดียวกับการเติมโลหะโคบอลต์เป็นสารช่วยอบผนึก แม้ว่าในตารางจะเป็นการแสดงค่าการนำไอออน ณ อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เนื่องจากเป็นอุณหภูมิสูงสุดที่สามารถทำการวัดค่าความต้านทานของชั้นทดสอบได้จากเครื่อง Impedance spectroscopy แต่ก็ถือว่าเป็นอุณหภูมิที่ใกล้เคียงกับอุณหภูมิใช้งานจริง และยังได้ค่าการนำไอออนรวมที่สูงกว่าชั้นทดสอบ SDC และ Y-SDC ที่ไม่ได้มีการเติมโคบอลต์เมื่อวัด ณ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อีกทั้งยังสามารถลดอุณหภูมิการเผาอบผนึกลงได้กว่า 200 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ค่าการนำไอออนรวมของชั้นทดสอบที่มีการเจือด้วยอิตทรีและเติมโลหะโคบอลต์ที่ได้จากงานวิจัยนี้ยังให้ค่าการนำไอออนที่สูงกว่าชั้นทดสอบจากงานวิจัยของ Peng (Peng, et al., 2004) และ Sha (Sha, et al., 2007) แสดงให้เห็นว่าการเจืออิตทรีและการเติมโลหะโคบอลต์ลงในชั้นทดสอบ SDC ในงานวิจัยนี้สามารถปรับปรุงค่าการนำไอออนของวัสดุซีเรียที่เจือด้วยซามาเรีย (SDC) ซึ่งมีข้อด้อยในเรื่องของการนำไอออนบริเวณขอบเกรนที่มีค่าต่ำวัสดุอื่นๆ เช่น ซีเรียเจือด้วยแกโดลิเนียม (GDC) และ ซีเรียที่เจือด้วยอิตทรี (YDC) นอกจากนี้ยังเป็นการลดค่าใช้จ่ายและเวลาในการผลิตวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ได้อีกทางหนึ่ง

ตารางที่ 5.7 ค่าการนำไอออนรวมของชั้นทดสอบ 10SDC 2.5YSDC และชั้นทดสอบทั้ง 2 ระบบ
หลังจากที่มีการเติมโคบอลต์ในปริมาณ 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ชั้นทดสอบ/สภาวะในการเผาอบพนัก (องศาเซลเซียส-ชั่วโมง)	ค่าการนำไอออนรวม ($\times 10^{-2}$ โอห์ม ⁻¹ .เซนติเมตร ⁻¹)	อุณหภูมิที่ทำการวัด (องศาเซลเซียส)
10SDC/1600-5	0.14	600
2.5YSDC/1600-5	2.88	600
10SDC0.5Co/1400-1	3.81	550
10SDC1Co/1400-1	3.76	550
2.5YSDC0.5Co/1400-1	2.84	550
2.5YSDC1Co/1400-1	3.24	550
20SDC/1350-3	1.96	600 (Peng, et al., 2004)
5YSDC/1450-9	1.40	600 (Sha, et al., 2007)

เอกสารอ้างอิง

- วัสดุสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบอิเล็กโทรไลต์เซรามิกทำงานที่อุณหภูมิสูง. (2004). แหล่งที่มา www.bloggang.com/viewblog.php?id=mildsteel&group=2 (2 ธันวาคม 2548)
- สุมิตรา จรัสโรจน์กุล. เซลล์เชื้อเพลิง: พลังงานสะอาด ทางเลือกแห่งอนาคต. (2004). แหล่งที่มา www2.nstda.or.th/pr/press/fuel/ (15 กรกฎาคม 2548)
- สมนึก บุญพาไสว. เซลล์เชื้อเพลิง. (2005). แหล่งที่มา www.ipst.ac.th/design/document/Fuel_cell.pdf (21 พฤศจิกายน 2548)
- Badwal SPS, Foger K. **Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review**. Ceramic International. 1996; 22(3): 257-265.
- Balazs GB, Glass RS. **ac impedance studies of rare earth oxide doped Ceria**. Solid State Ionics. 1995; 76(1-2): 155-162.
- Baron S. **Intermediate Temperature (500-800 °C) Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs) explained**. (2005). Available from www.fuelcelltoday.com (24 July 2006)
- Blomen LJMJ, Mugerwa MN. (1993). **Fuel Cell Systems**. New York: Plenum Press.
- Ceria-based electrolyte**. (2007). Available from www.fuelcellmaterials.com (12 December 2005)
- Cerium**. (2006). Available from [en /wikipedia.org/wiki/Cerium](http://en.wikipedia.org/wiki/Cerium). (20 December 2006)
- CERIUM OXIDE**. (2004). Available from [www.molycorp.com/Cerium Oxide_book.pdf](http://www.molycorp.com/Cerium_Oxide_book.pdf) (24 November 2005)
- Christie GM, Berkel VFPP. **Microstructure-ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolyte**. Solid State Ionics. 1996; 83(1-2): 17-27.
- Dudek M, Molenda J, **Ceria-Yttria-based solid electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell**. Materials Science-Poland. 2006; 24 (1): 45-52.
- Eguchi K. **Ceramic materials containing rare earth oxides for solid oxide fuel cell**. Journal of Alloys and Compounds. 1997; 250(1-2): 486-491.

- Eileen J, Guire J. **Solid Oxide Fuel Cells**. (2003). Available from www.csa.com/discoveryguides/fuecel/overview.php (18 Jul 2007)
- Hisashige T, Yamamura Y, Tsuji T. **Thermal expansion and Debye temperature of rare earth-doped ceria**. Journal of Alloys and Compounds. 2006; 408-412: 1153-1156.
- Huang W, Shuk P, Greenblatt M. **Properties of sol-gel prepared $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ solid electrolytes**. Solid State Ionics. 1997; 100(1-2): 23-27.
- Hwang JH, Mclachl DS, Mason TO. **Brick Layer Model analysis of Nanoscale-to-Microscale Cerium Dioxide**. Journal of Electroceramics. 1999; 3(1): 7-16.
- Inaba H, Sagawa R, Hayashi H, Kawamura K. **Molecular dynamics simulation of gadolinia-doped ceria**. Solid State Ionics. 1999; 122(1-4): 95-103.
- Inaba H, Tagawa H. **Ceria-based solid electrolytes**. Solid State Ionics. 1996; 83(1-2): 1-16.
- Kleinlogel C, Gauckler LJ. **Sintering and properties of nanosized Ceria solid solution**. Solid state Ionics. 1999; 12: 1-20.
- Kumar PP, Yashonath S. **Ionic conduction in solid state**. (2006). Available from www.ias.ac.in/chemsci/Pdf-Jan 2006/135.pdf (9 October 2006)
- Lewis GS, Atkinson A, Steele BCH, Drennan J. **Effect of Co addition on the lattice parameter, electrical conductivity and sintering of gadolinia-doped Ceria**. Solid State Ionics. 2002; 152-153: 567-573.
- Li JG, Ikegami T, Mori T. **Low temperature processing of dense Samarium-doped CeO_2 ceramics: sintering and grain growth behaviors**. Acta Materialia. 2004; 52(8): 2221-2228.
- Literature Review**. (2004). Available from www.people.virginia.edu/~jfg6e/groves/Masters/Chen_2003/Chapter_02.literature_review.pdf (21 November 2005)
- Mogensen M, Sammes NM, Tompsett GA. **Physical, Chemical and electrochemical properties of pure and doped Ceria**. Solid State Ionics 2000; 129(1-4): 63-94.
- Peng R, Xia C, Peng D, Meng G. **Effect of powder preparation on $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$ thin film properties by screenprinting**. Materials Letters. 2004; 358: 604-608.

- Pérez-Coll D, Nuñez P, Frade JR, Abrantes JCC. **Conductivity of CGO and CSO ceramics obtained from freeze-dried precursors.** *Electrochimica Acta*. 2003; 48(11): 1551-1557.
- Pérez-Coll D, Marrero-López D, Núñez P, Pinol S, Frade JR. **Grain boundary conductivity of $\text{Ce}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ Ceramics (Ln=Y, La, Gd, Sm) with and without Co-doping.** *Electrochimica Acta*. 2006; 51(28): 6463-6469.
- Pikalova EY, Demina AN, Demin AK, Murashkina AA, Sopernikov VE, Esina NO. **Effect of Doping with Co_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 and Mn_2O_3 on Properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$.** *Inorganic Materials*. 2007; 43(7): 735-742.
- Promorphology of Crystals.** (2007). Available from home.hetnet.nl/~turing/preparation_3dim_3.html (2007 Aug 18)
- Rey JFQ, Muccillo ENS. **Lattice parameters of Yttria-doped Ceria solid electrolytes.** *Journal of the European Ceramic Society*. 2004; 24(6): 1287-1290.
- Sameshima S, Ichikawa T, Kawaminami M, Hirata Y. **Thermal and mechanical properties of rare earth-doped ceria ceramics.** *Materials Chemistry and Physics*. 1999; 61(1): 31-35.
- Sarkar P, Nicholson PS. **ac conductivity and conductivity relaxation studies in the $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system.** *Solid State Ionics*. 1986; 21(1): 49-53.
- Sha X, Lu Z, Huang X, Miao J, Jia L, Xin X, Su W. **Preparation and properties of rare earth co-doped $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.9}$ electrolyte materials for SOFC.** *Journal of Alloys and Compounds*. 2006; 424(1-2): 315-321.
- Sha X, Lu Z, Huang X, Miao J, Jia L, Liu Z, et al. **Influence of the sintering temperature on electrical property of the $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ electrolyte.** *Journal of Alloys and Compounds* 2007; 433(1-2): 274-278.
- Singhal SC. **Advances in solid oxide fuel cell technology.** *Solid State Ionics*. 2000; 135(1-4): 305-313.

Sumarium. (2005). Available from www.chemicool.com/elements/Samarium.html

(12 December 2005)

Tai LW, Nasrallah MM, Anderson HU, Sparlin DM, Sehlin SR. **Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$**
Solid State Ionics. 1995; 76(3-4): 259.

Tian C, Chan SW. **Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic CeO_2 doped with Y_2O_3 .** Solid State Ionics. 2000; 134(1-2): 89-102.

University of Cambridge. **Solid oxide fuel cells (SOFCs).** (2007). Available from www.Doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high_temp_sofc.php (18 July 2007)

Vaganov EG, Gorelov VP, Bogdanovich NM, Korzun IV, Kazantsev VA. **Electroconduction and Linear Expansion of Solid Electrolytes $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.10-0.30$).**
Russian Journal of Electrochemistry. 2007; 43(6): 663-666.

Vickers hardness. (2006). Available from en.wikipedia.org/wiki/Vicker_hardness_test
(12 November 2006)

Vielstich W, Gasteiger HA, Lamm A. (2003). **Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications.**

Wang DY, Park DS, Griffith J, Nowick AS. **Oxygen-ion conductivity and defect interactions.**
Solid State Ionics. 1981; 2(2): 95-105.

Wattanasiriwech S. (1997). **The Effect of Processing Variables on Ionic Conductivity and Mechanical Properties of Zirconia-Yttria Ceramics** [PhD thesis].
Leed (UK): The University of Leed.

Wurst JC, Nelson J. **Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics.** Journal of The American Ceramic Society 1972: 109.

Yoshida H, Inagaki T. **Effects of additives on the sintering properties of Samaria-doped Ceria.** Journal of Alloys and Compounds. 2006; 408-412: 632-636.

Zha S, Xia C, Meng G. **Effect of Gd (Sm) doping on properties of Ceria electrolyte for solid oxide fuel cells.** Journal of Power Sources. 2003; 115(1): 44-48.

Zhang T, Hing P, Huang H, Kilner J. **Sintering and grain growth of CoO-doped CeO_2 ceramics.** Journal of the European Ceramic Society. 2002; 22(1): 27-34.

Zhang T, Hing P, Huang H, Kilner J. **Sintering study on commercial CeO₂ powder with small amount of MnO₂ doping.** Materials Letters. 2002; 57(2): 507-512.

Zhang TS, Ma J, Huang HT, Hing P, Xia ZT, Chan SH, et al. **Effects of dopant concentration and aging on the electrical properties of Y-doped Ceria electrolytes.**

Solid State Sciences. 2003; 5(11-12): 1505-1511.

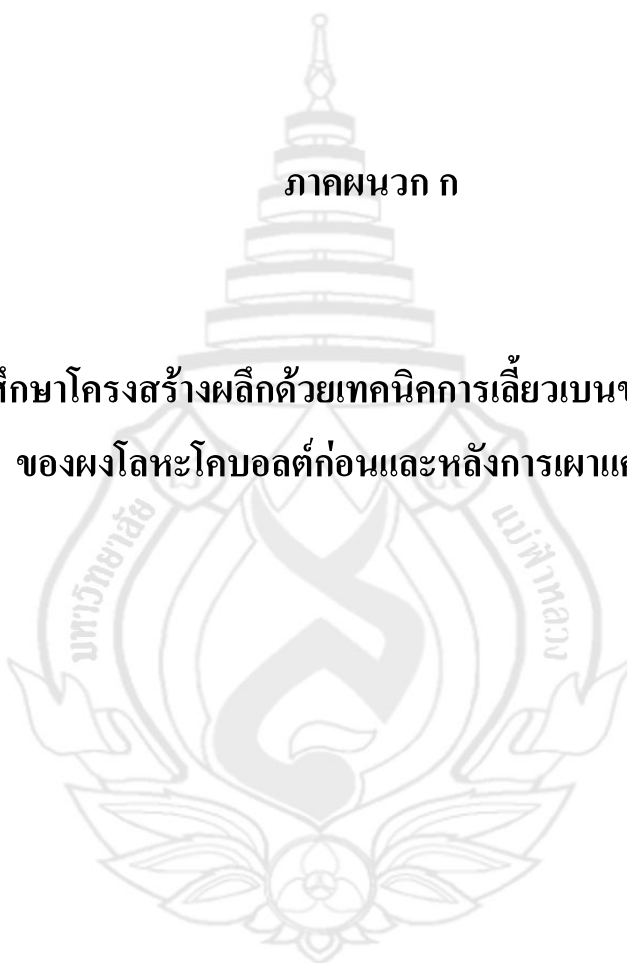
Zhu WZ, Deevi SC. **A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells.**

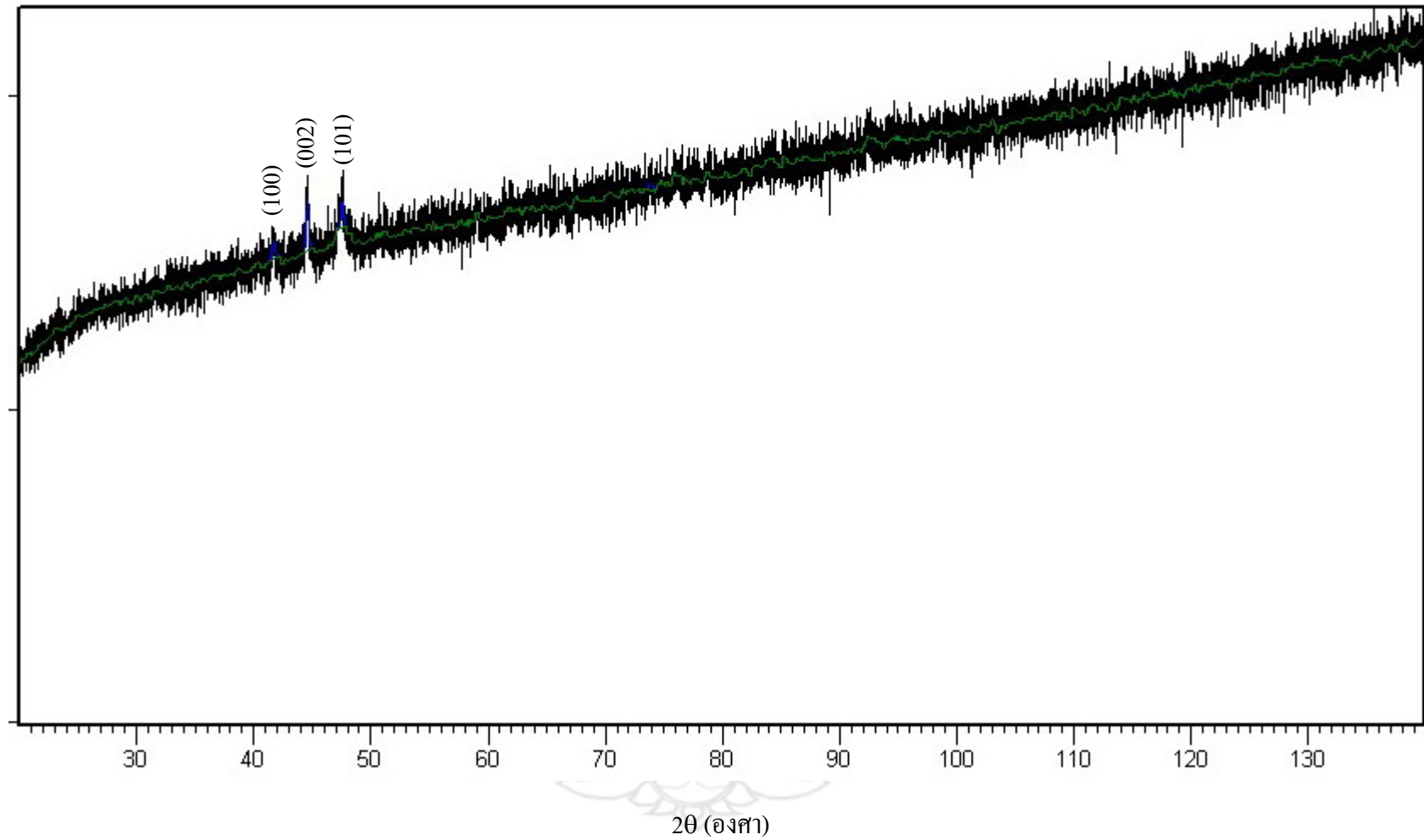
Materials Science and Engineering. 2003; A362: 228-239.



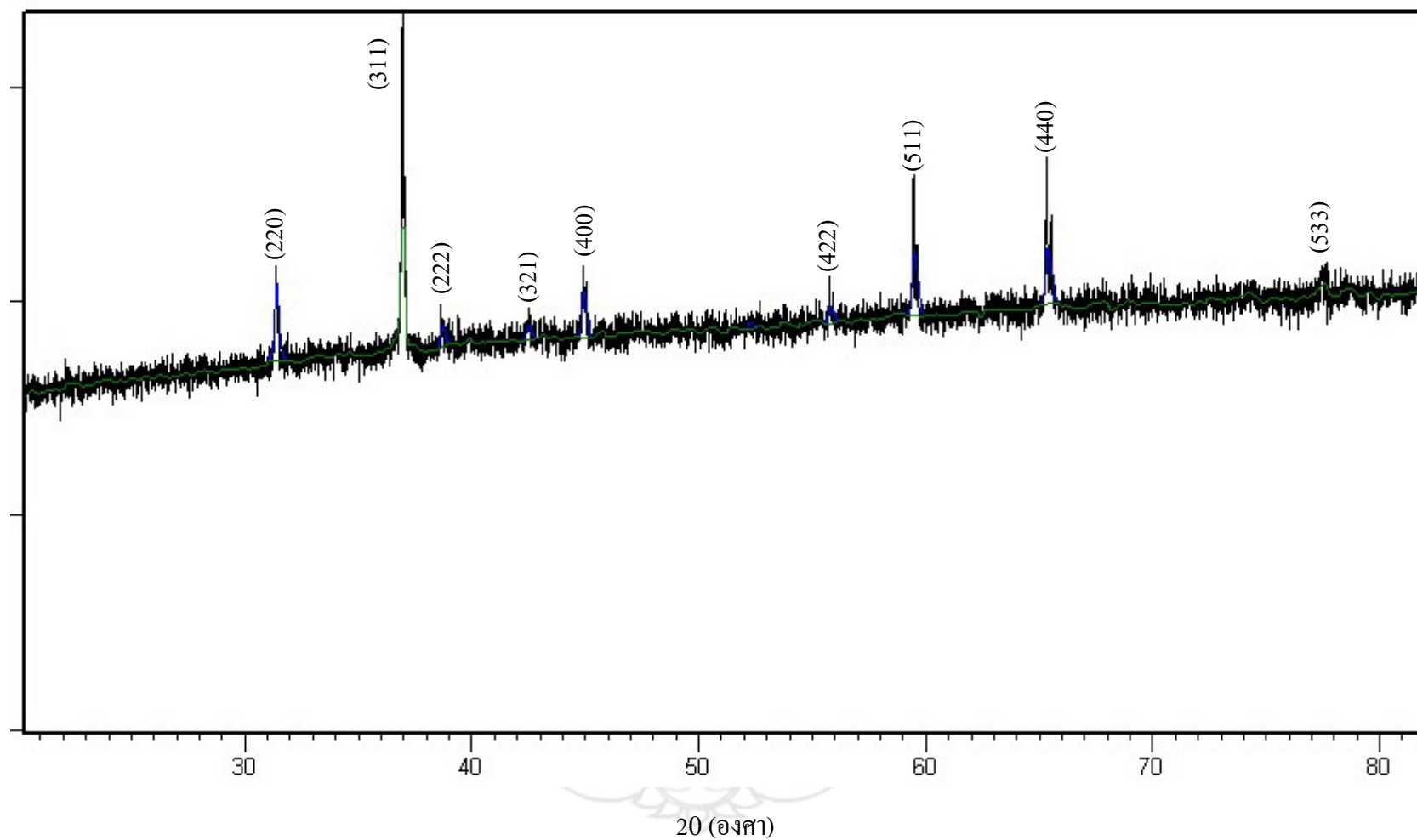
ภาคผนวก ก

การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์
ของผงโลหะโคบอลต์ก่อนและหลังการเผาแคลไซน์

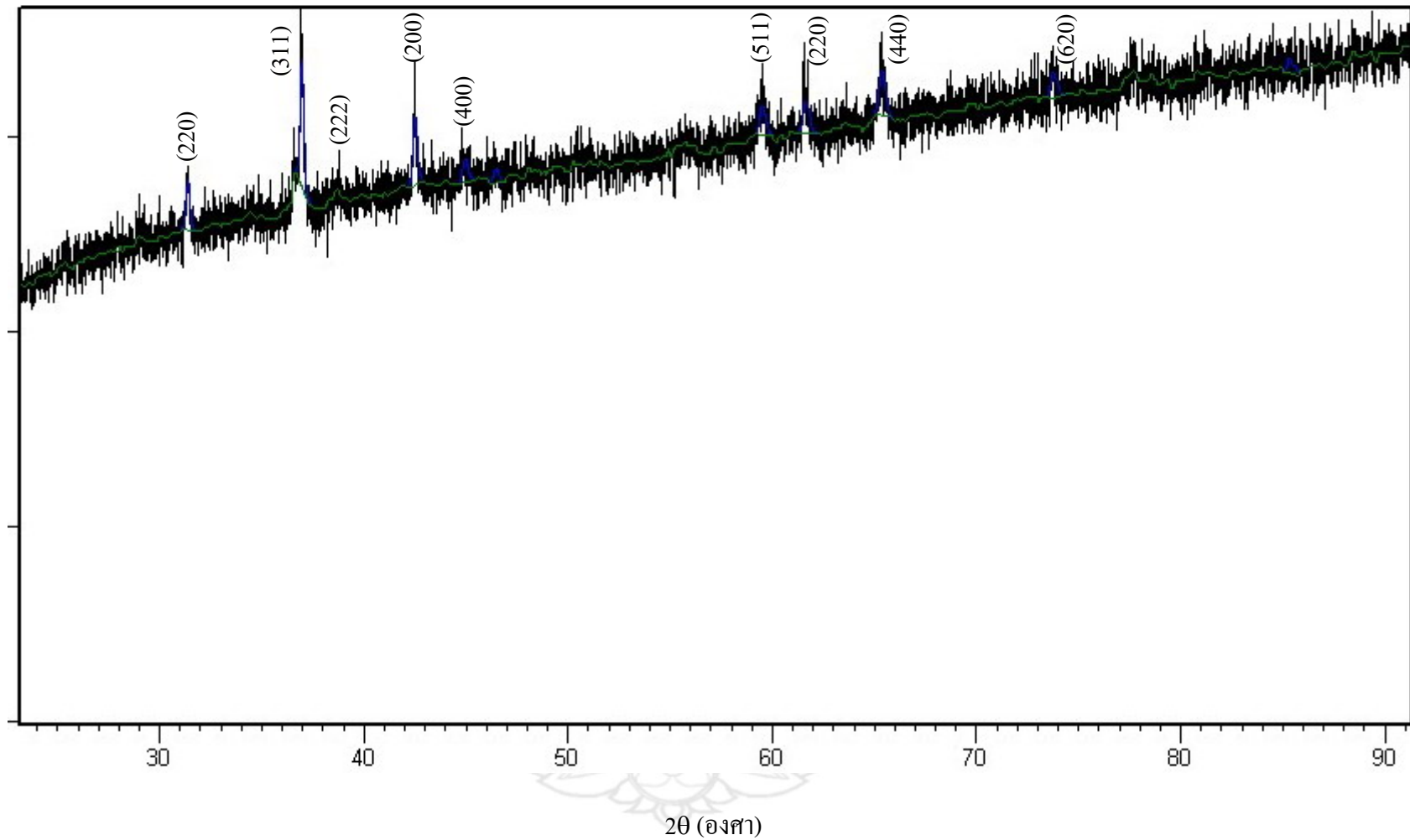




รูปที่ ก1 โครงสร้างผลึกของผงโลหะโคบอลต์ (Co) ก่อนการเผาแคลไซน์



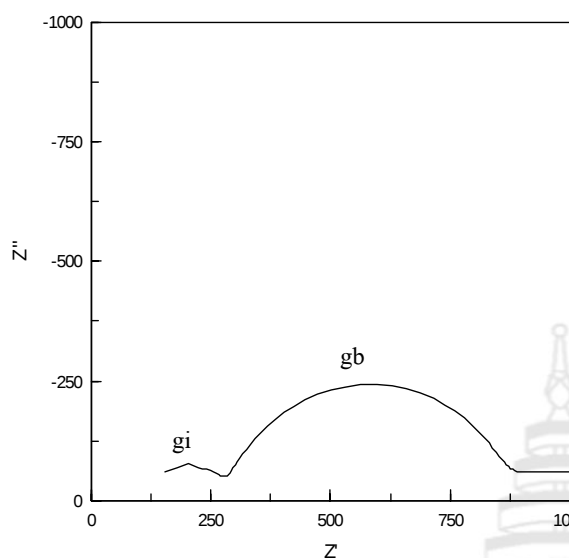
รูปที่ ก2 โครงสร้างผลึกของผงโลหะ โคบอลต์ (Co) หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



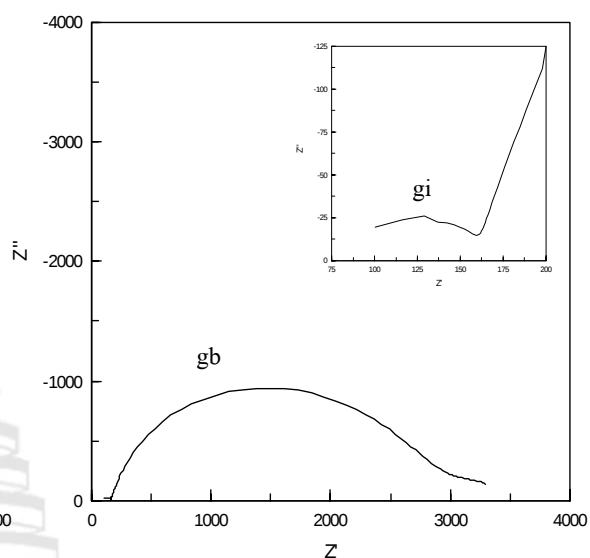
รูปที่ ก3 โครงสร้างผลึกของผงโลหะโคบอลต์ (Co) หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ภาคผนวก ข

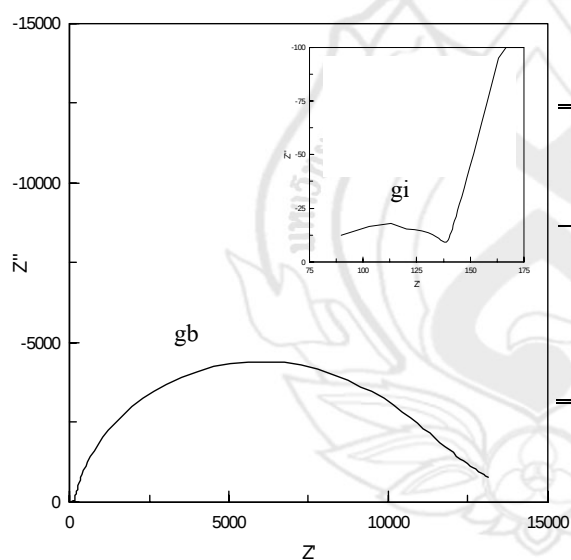
การศึกษาค่าความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นทดสอบ
ด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปี



(ก)



(ข)

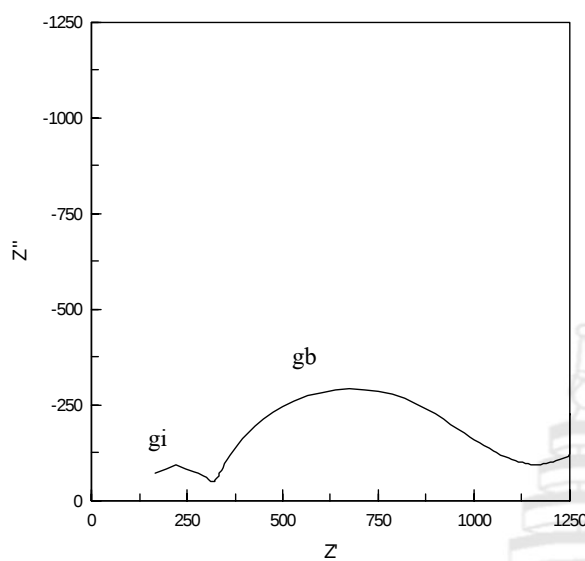


(ค)

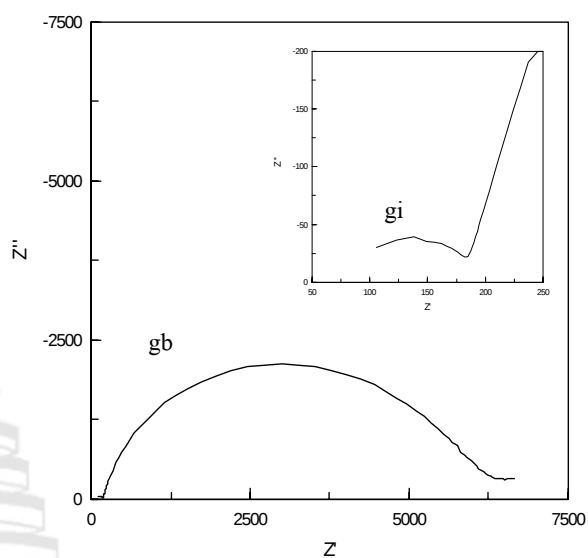
ตารางที่ ข1 ขนาดของชั้นทดสอบ 10SDC

อุณหภูมิเผาอบผนัง (องศาเซลเซียส)	ความหนาต่อพื้นที่หน้าตัด (เซนติเมตร ⁻¹)
1400	0.078
1500	0.096
1600	0.098

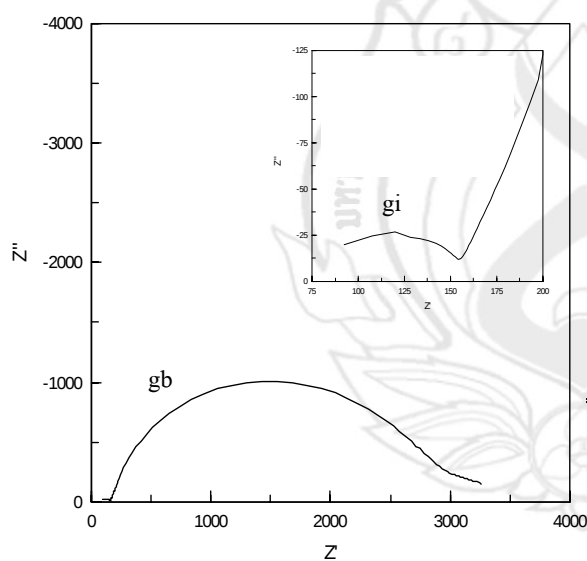
รูปที่ ข1 ผลการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อน ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 10SDC หลังการเผาอบผนังที่อุณหภูมิ (ก) 1400 (ข) 1500 และ (ค) 1600 องศาเซลเซียส (gi = ภายในเกรน, gb=ขอบเกรน)



(ก)



(ข)



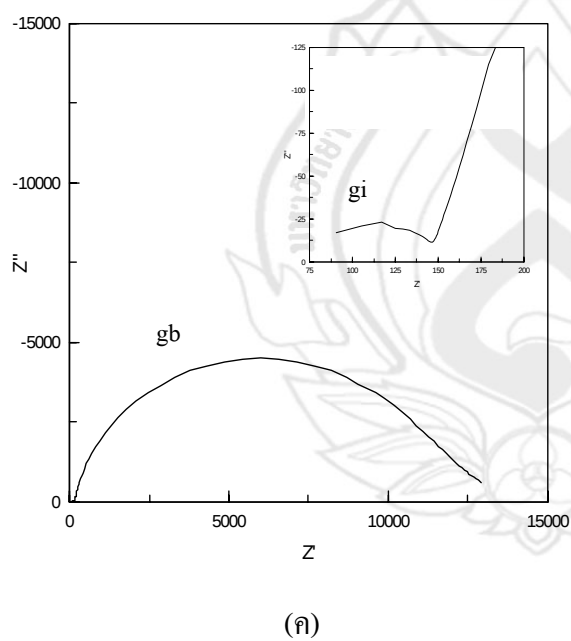
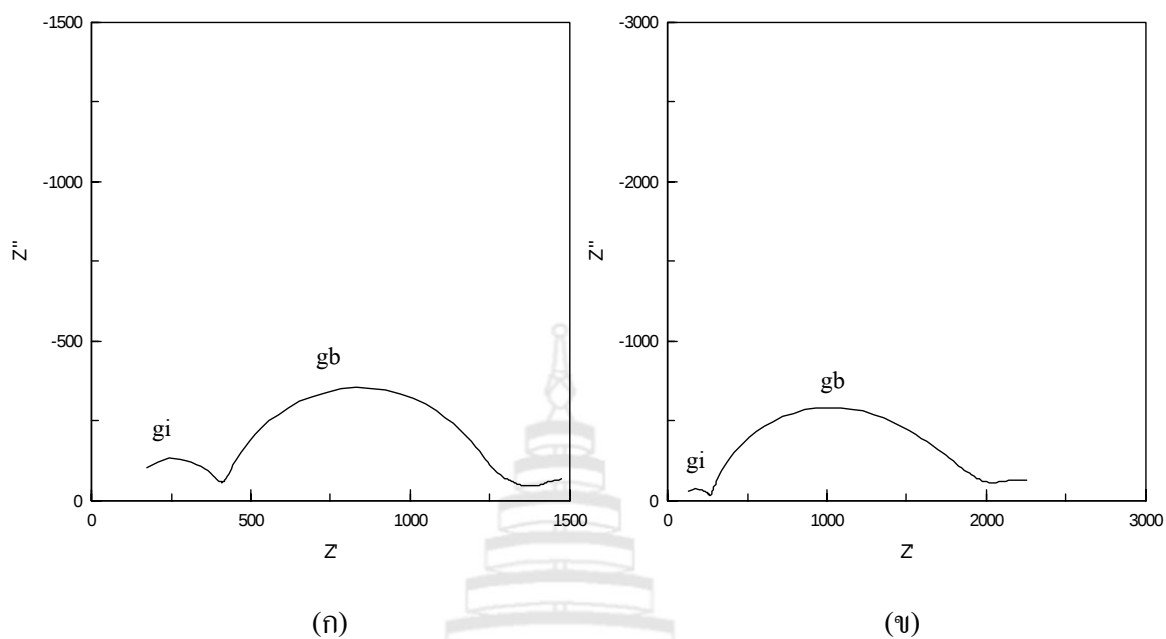
(ค)

ตารางที่ ข2 ขนาดของชั้นทดสอบ 15SDC

อุณหภูมิเผาอบผนึก ความหนาต่อพื้นที่หน้าตัด
(องศาเซลเซียส) (เซนติเมตร⁻¹)

1400	0.089
1500	0.080
1600	0.088

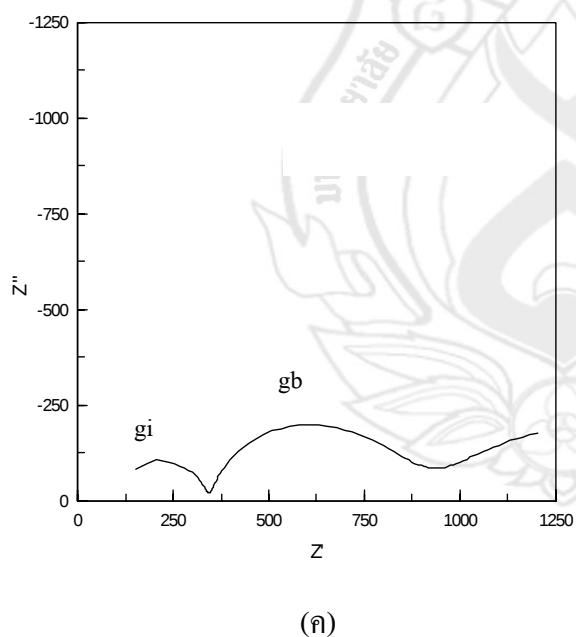
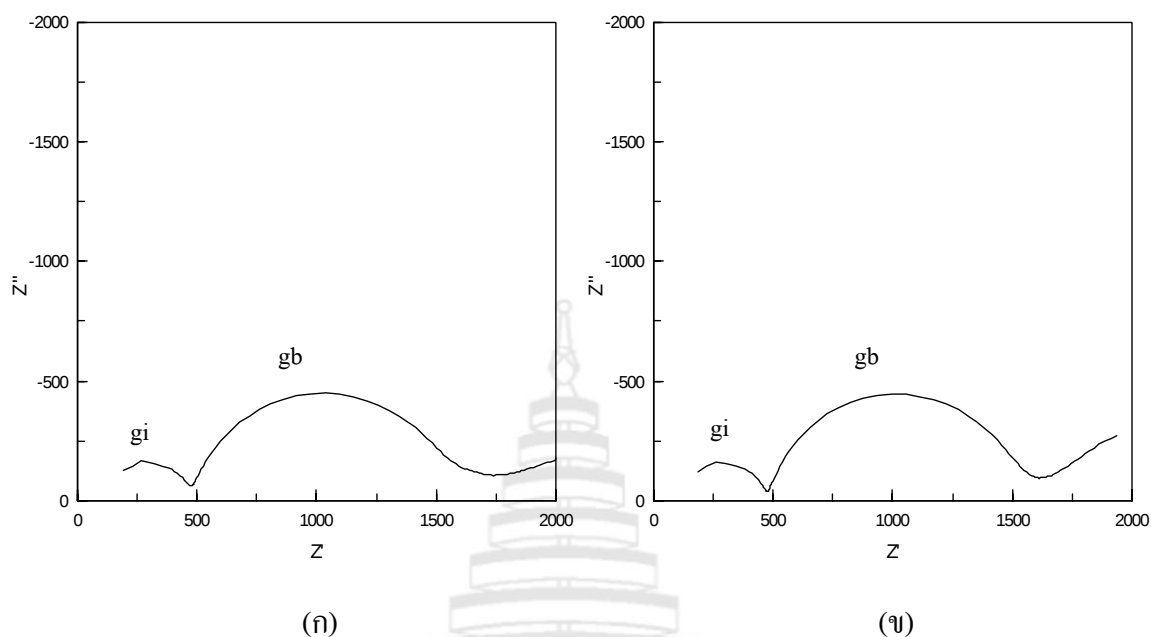
รูปที่ ข2 ผลการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อน ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 15SDC หลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ (ก) 1400 (ข) 1500 และ (ค) 1600 องศาเซลเซียส (gi = ภายในเกรน, gb=ขอบเกรน)



ตารางที่ ข3 ขนาดของชั้นทดสอบ 20SDC

อุณหภูมิเผาอบพนัก (องศาเซลเซียส)	ความหนาต่อพื้นที่หน้าตัด (เซนติเมตร ⁻¹)
1400	0.089
1500	0.079
1600	0.092

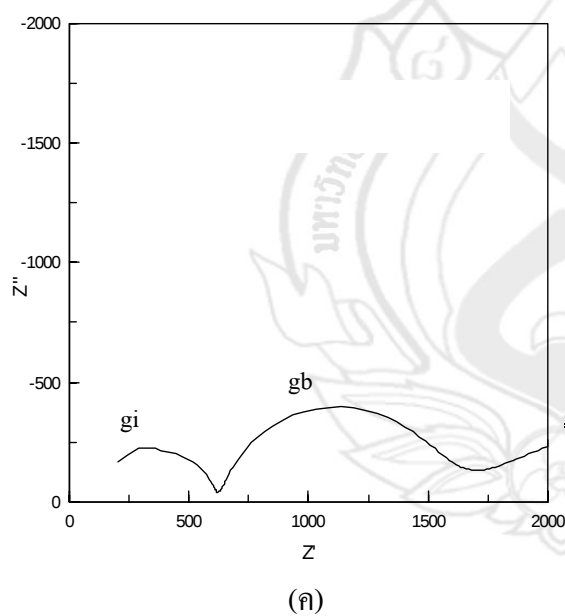
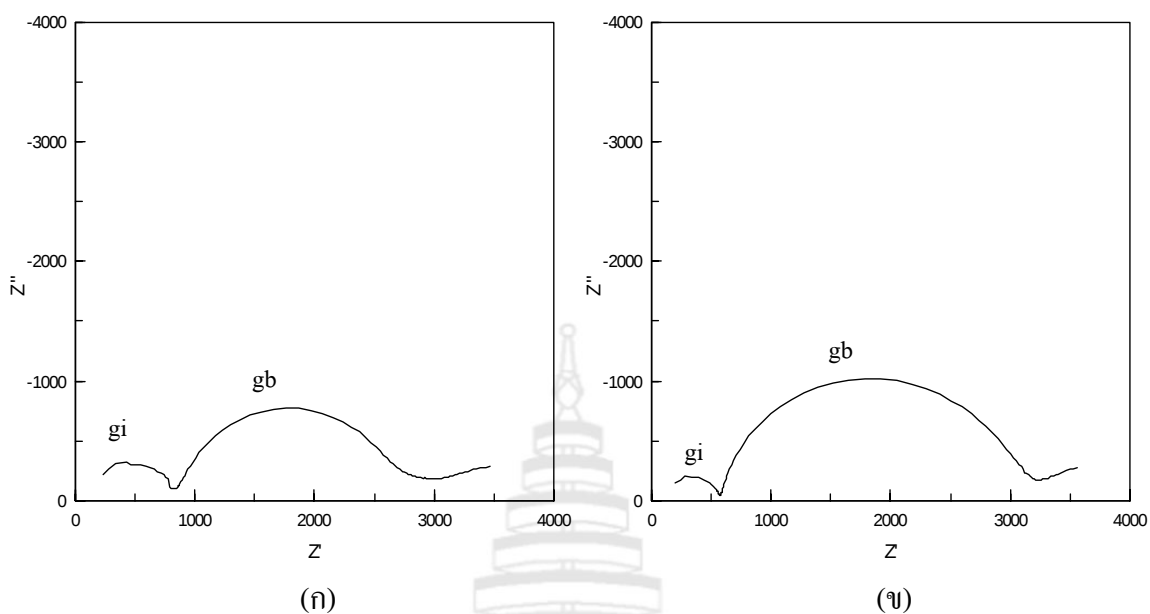
รูปที่ ข3 ผลการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อน ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 20SDC หลังการเผาอบพนักที่อุณหภูมิ (ก) 1400 (ข) 1500 และ (ค) 1600 องศาเซลเซียส (gi = ภายในเกรน, gb=ขอบเกรน)



ตารางที่ ข4 ขนาดของชั้นทดสอบ 2.5YSDC

อุณหภูมิเผาอบพนัก (องศาเซลเซียส)	ความหนาต่อพื้นที่หน้าตัด (เซนติเมตร ⁻¹)
1400	0.110
1500	0.119
1600	0.105

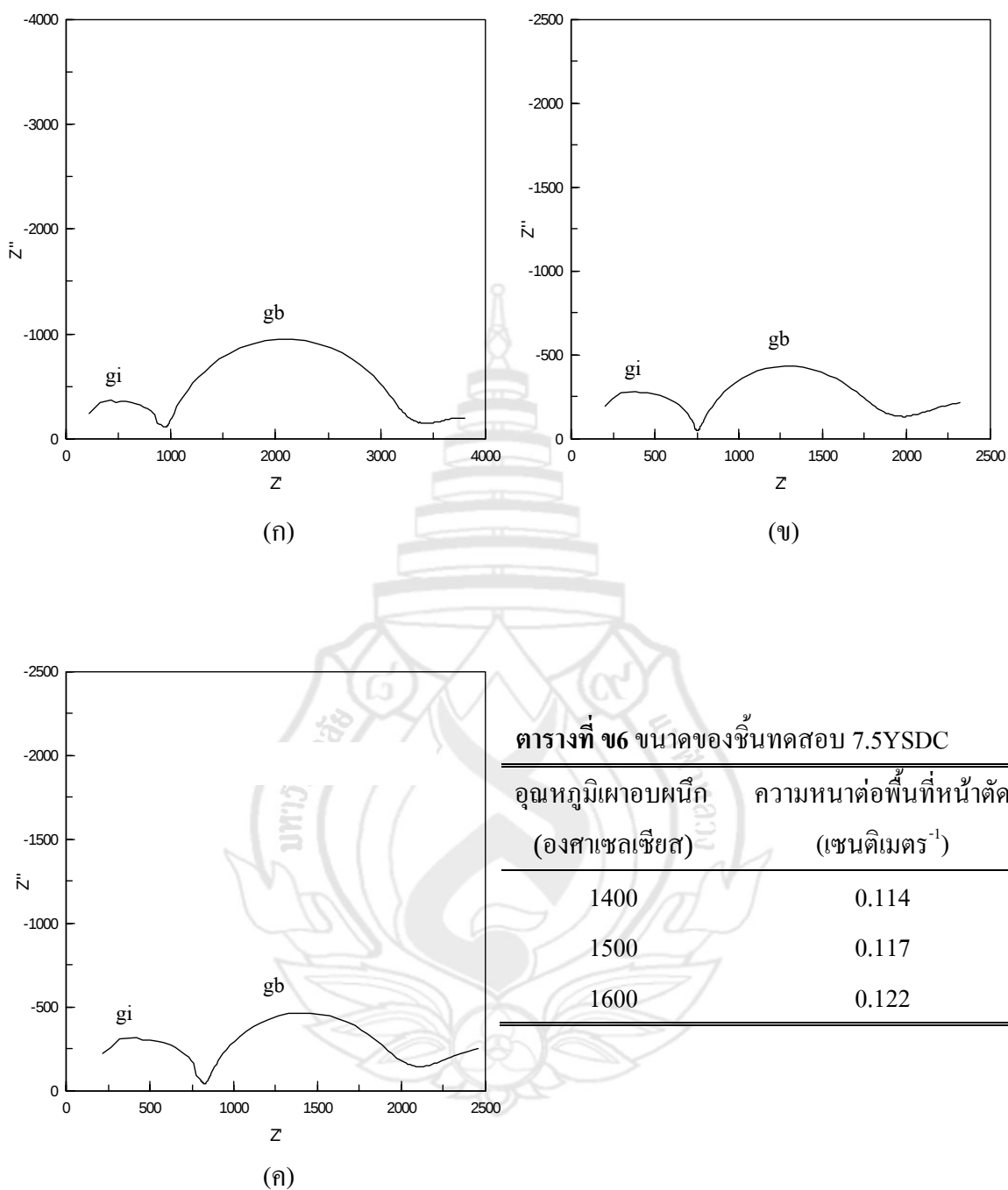
รูปที่ ข4 ผลการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อน ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 2.5YSDC หลังการเผาอบพนักที่อุณหภูมิ (ก) 1400 (ข) 1500 และ (ค) 1600 องศาเซลเซียส (gi = ภายในเกรน, gb=ขอบเกรน)



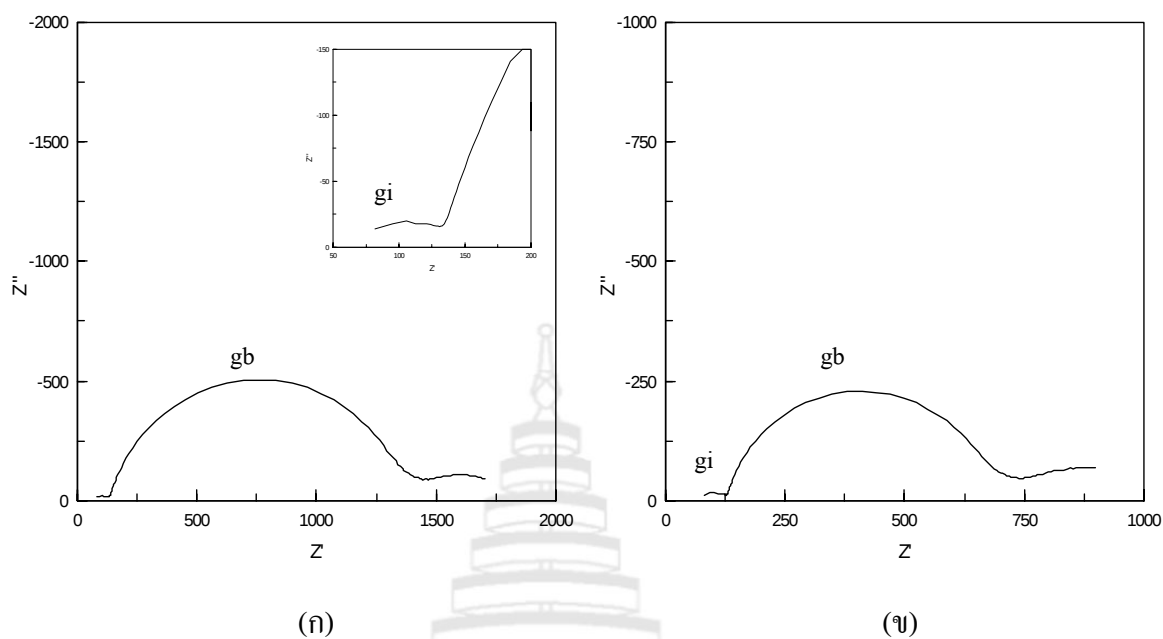
ตารางที่ ข5 ขนาดของซินททดสอบ 5YSDC

อุณหภูมิเผาอบพนัก (องศาเซลเซียส)	ความหนาต่อพื้นที่หน้าตัด (เซนติเมตร ⁻¹)
1400	0.118
1500	0.121
1600	0.116

รูปที่ ข5 ผลการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อน ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ของซินททดสอบ 5YSDC หลังการเผาอบพนักที่อุณหภูมิ (ก) 1400 (ข) 1500 และ (ค) 1600 องศาเซลเซียส (gi = ภายในเกรน, gb=ขอบเกรน)



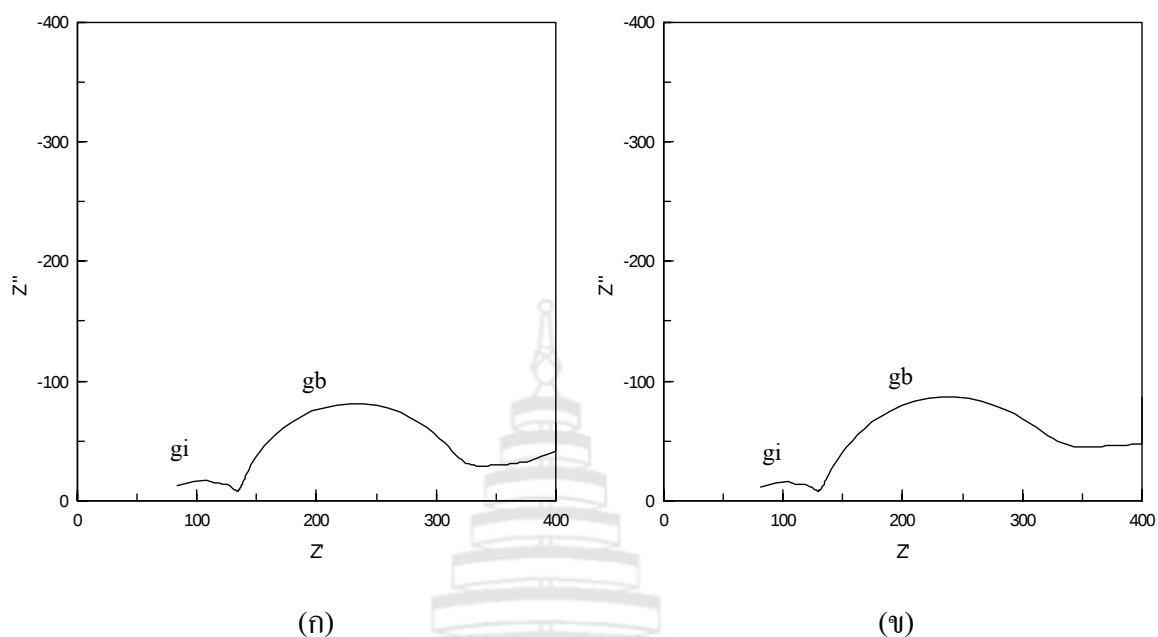
รูปที่ ข6 ผลการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อน ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ 7.5YSDC หลังการเผาอบที่อุณหภูมิ (ก) 1400 (ข) 1500 และ (ค) 1600 องศาเซลเซียส (gi = ภายในเกรน, gb=ขอบเกรน)



รูปที่ ข7 ผลการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อน ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ (ก) 10SDC0.5Co และ (ข) 10SDC1Co หลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส (gi = ภายในเกรน, gb=ขอบเกรน)

ตารางที่ ข7 ขนาดของชั้นทดสอบ 10SDC0.5Co และ 10SDC1Co หลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส

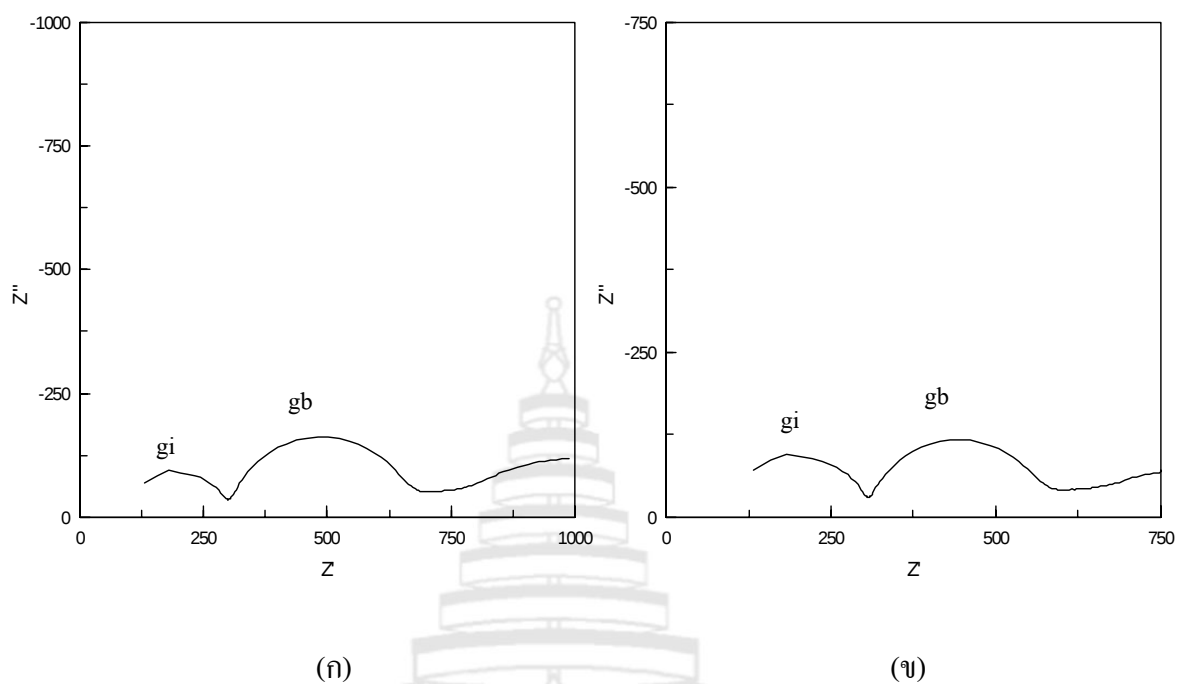
ชั้นทดสอบ	ความหนาต่อพื้นที่หน้าตัด (เซนติเมตร ⁻¹)
10SDC0.5Co	0.085
10SDC1Co	0.084



รูปที่ ข8 ผลการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อน ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ (ก) 10SDC0.5Co และ (ข) 10SDC1Co หลังการเผาอบพื้นที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส (gi = ภายในเกรน, gb=ขอบเกรน)

ตารางที่ ข8 ขนาดของชั้นทดสอบ 10SDC0.5Co และ 10SDC1Co หลังการเผาอบพื้นที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส

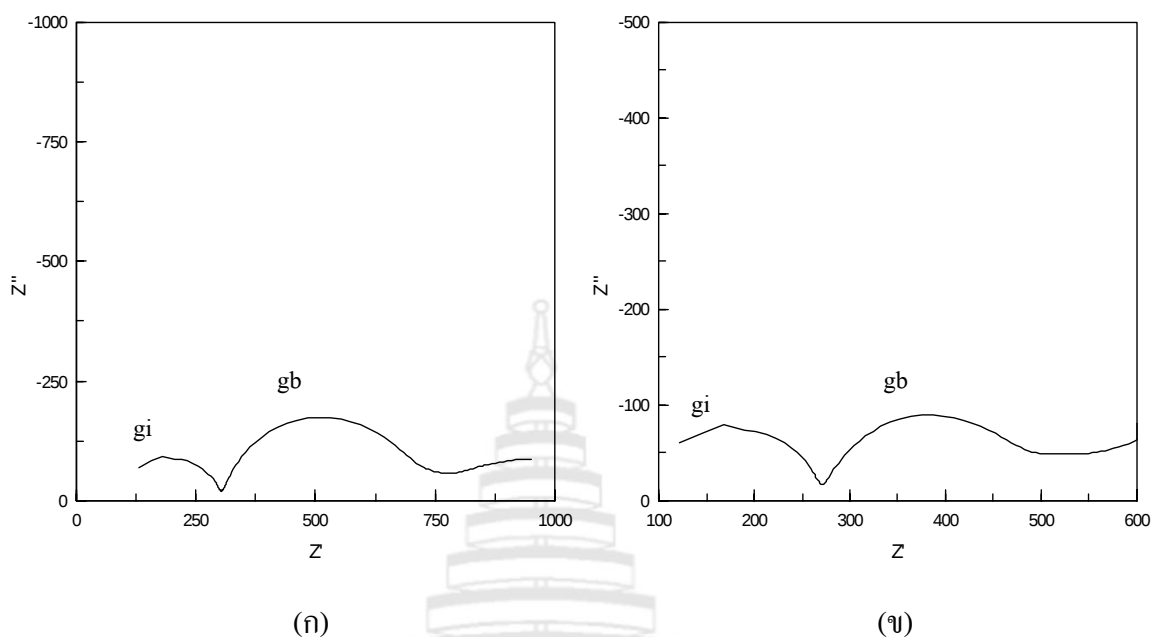
ชั้นทดสอบ	ความหนาต่อพื้นที่หน้าตัด
	(เซนติเมตร ⁻¹)
10SDC0.5Co	0.086
10SDC1Co	0.089



รูปที่ ข9 ผลการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อน ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ของชิ้นทดสอบ (ก) 2.5YSDC0.5Co และ (ข) 2.5YSDC1Co หลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส (gi = ภายในเกรน, gb=ขอบเกรน)

ตารางที่ ข9 ขนาดของชิ้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co และ 2.5YSDC1Co หลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส

ชิ้นทดสอบ	ความหนาต่อพื้นที่หน้าตัด
	(เซนติเมตร ⁻¹)
2.5YSDC0.5Co	0.084
2.5YSDC1Co	0.097



รูปที่ ข10 ผลการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อน ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ของชั้นทดสอบ (ก) 2.5YSDC0.5Co และ (ข) 2.5YSDC1Co หลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส (gi = ภายในเกรน, gb=ขอบเกรน)

ตารางที่ ข10 ขนาดของชั้นทดสอบ 2.5YSDC0.5Co และ 2.5YSDC1Co หลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส

ชั้นทดสอบ	ความหนาต่อพื้นที่หน้าตัด (เซนติเมตร ⁻¹)
2.5YSDC0.5Co	0.111
2.5YSDC1Co	0.093

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ

นางสาว จิรัชญา อายะวรรณ

วัน เดือน ปี เกิด

9 ตุลาคม 2526

ประวัติการศึกษา

ระดับปริญญาตรี

วิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ พ.ศ. 2547

