



ผลการเติมแกโดลิเนียม ซามาเรีย และเฟอริกออกไซด์ต่อการนำไอออนของ
ซีเรียอิเล็กโตรไลต์ของแข็ง

EFFECTS OF GADOLINIA, SAMARIA, AND FERRIC OXIDE ADDITIONS
ON IONIC CONDUCTIVITY OF CERIA SOLID ELECTROLYTE

อนุวัฒน์ ศรีสุวรรณ

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต

สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

2550

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ ผลการเติมแกโดลิเนียม ซามาเรีย และเฟอริกออกไซด์ต่อการนำไอออนของซีเรียอเล็กโตรไลต์ของแข็ง

ชื่อผู้เขียน นายอนุวัฒน์ ศรีสุวรรณ

หลักสูตร วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (สาขาวิชาวัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ครุณี วัฒนศิริเวช	ประธานกรรมการ
	อาจารย์ ดร. สุธี วัฒนศิริเวช	กรรมการ
	ดร. ภาวดี อังค์วัฒนะ	กรรมการ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสมบัติการนำไอออนของสารประกอบซีเรีย (CeO_2) ที่เจือด้วยแกโดลิเนียม (Gd_2O_3) และซามาเรีย (Sm_2O_3) และผลการใช้สาร Fe_2O_3 ช่วยในการอบผนึก โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วน ส่วนที่ 1 เป็นการเตรียมสารซีเรียเจือด้วยแกโดลิเนียม ในอัตราส่วน 10 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (รหัสย่อ 10GDC 15GDC และ 20GDC ตามลำดับ) โดยการบดผสมด้วยเครื่องบดความเร็วสูง แล้วอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิกชนิดแรงอัด ด้านเดียว ที่กำลังอัด 100 MPa เเผแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C-1300°C จากนั้นเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่า การเผแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ชิ้นงานทุกอัตราส่วนแสดงโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกฟลูออไรต์ของซีเรียอย่างสมบูรณ์ ในชิ้นงานที่ผ่านการอบผนึกแล้วพบว่า เมื่อปริมาณการเจือแกโดลิเนียมในซีเรียเพิ่มขึ้น ขนาดเกรนเฉลี่ยของ GDC โตขึ้น แต่ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ลดลงเล็กน้อย ซึ่งมีผลทำให้ความสามารถในการนำไอออนรวม ค่าความแข็งแรงในการหักงอ และความแข็งแรงผิวของชิ้นงานมีแนวโน้มลดลง โดยชิ้นงาน 10GDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง สามารถให้ค่าการนำไอออนรวมสูงสุดวัดที่อุณหภูมิ 600°C เท่ากับ $3.9 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ ในขณะที่ชิ้นงาน 10GDC เผาอบผนึกที่

อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สามารถให้ค่าความแข็งแรงในการหักงอและความแข็งผิวสูงสุดเท่ากับ 177.25 MPa และ 9.32 GPa ตามลำดับ

การทดลองในขั้นตอนที่ 2 เป็นการศึกษาผลการเจือขามาเรีย ในอัตราส่วน 2.5 5 และ 7.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ในชิ้นงาน 10GDC (รหัสย่อ 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC ตามลำดับ) ทำการเตรียมชิ้นงานและศึกษาสมบัติหลังการเผาอบผืนึกเช่นเดียวกับชิ้นงาน GDC ผลการทดสอบโครงสร้างผลึกพบว่า ทุกชิ้นงานแสดงโครงสร้างแบบคิวบิกฟลูออไรต์ของซีเรีย เมื่อปริมาณการเจือขามาเรียเพิ่มขึ้น ชิ้นงานจะมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์และขนาดเกรนเฉลี่ยลดลง ชิ้นงาน 2.5SGDC สามารถให้ค่าการนำไอออนรวมสูงกว่าชิ้นงาน 5SGDC 7.5SGDC และ 10GDC ตามลำดับ

การทดลองในขั้นตอนสุดท้ายเป็นการศึกษาผลการเติมเฟอริกออกไซด์ต่อพฤติกรรม การอบผืนึกและความสามารถในการนำไอออนของ 2.5SGDC โดยการเติม Fe_2O_3 ที่อัตราส่วน 0.1 0.25 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (รหัสย่อ 0.1F-2.5SGDC 0.25F-2.5SGDC 0.5F-0.5SGDC และ 1F-2.5SGDC ตามลำดับ) และเผาอบผืนึกที่อุณหภูมิ 1300°C-1400°C เป็นเวลา 1 และ 3 ชั่วโมง ทุกชิ้นงานยังคงแสดงโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกฟลูออไรต์ของซีเรียตั้งแต่อุณหภูมิ 1300°C ผลการทดลองพบว่า ปริมาณของ Fe_2O_3 ที่เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์และขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงาน 2.5SGDC เพิ่มขึ้น โดยชิ้นงาน 1F-2.5SGDC เผาอบผืนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุดเป็น 99.09% ในขณะที่ชิ้นงาน 2.5SGDC เผาอบผืนึกที่อุณหภูมิและเวลาเดียวกัน ให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เพียง 83.01% นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณ Fe_2O_3 ยังมีผลทำให้ค่าการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนสูงขึ้นอีกด้วย

คำสำคัญ : ซีเรีย / ขามาเรีย / แกโดลิเนียม / เฟอริกออกไซด์ / อิเล็กโตรไลต์ / การเผาอบผืนึก

Thesis Title Effects of Gadolinia, Samaria, and Ferric Oxide additions on ionic conductivity of Ceria solid electrolytes.

Author Mr. Anuwat Srisuwan

Degree Master of Science (Materials Science)

Supervisory Committee	Prof. Dr. Darunee Wattanasiriwech	Chairperson
	Lecturer Dr. Suthee Wattanasiriwech	Member
	Dr. Pavadee Angkavattana	Member

ABSTRACT

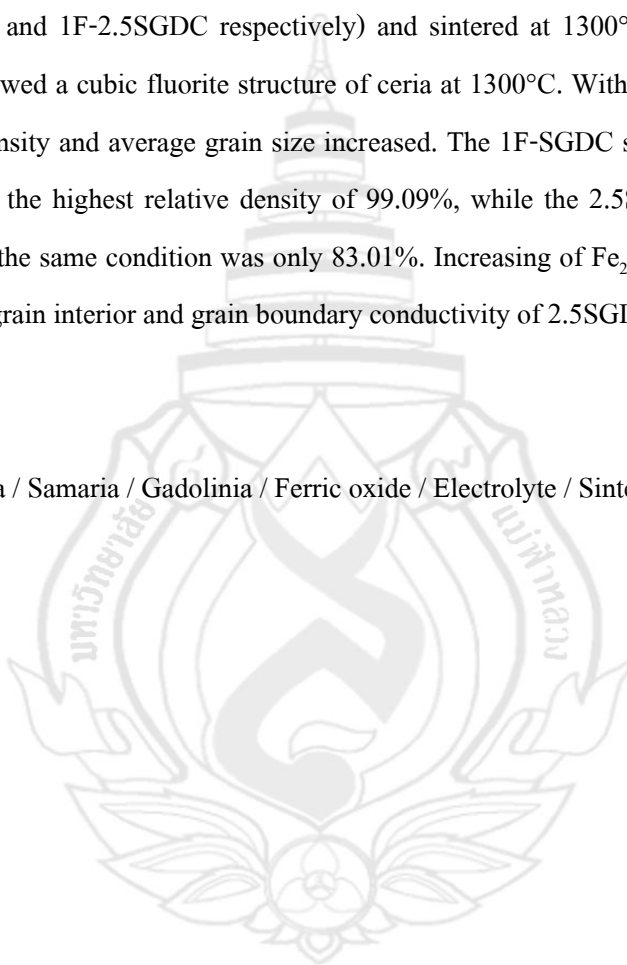
This research was aimed to study ionic conductivity of gadolinia (Gd_2O_3) and samaria (Sm_2O_3) doped ceria and also effects of sintering aids (Fe_2O_3) addition. The experiments were divided into 3 parts. Firstly, ceria was doped with gadolinium in the ratio of 10, 15, and 20 mol%Gd (Code: 10GDC, 15GDC, and 20GDC respectively) in a vibrational mill, and uniaxially pressed at 100 MPa using a hydraulic pressing machine. The green samples were calcined at 1100-1300°C and then sintered at 1400, 1500, and 1600°C for 1-5 h. Phase development was studied by X-ray diffraction (XRD). All samples showed a complete solid solution of cubic fluorite structure after calcinations at 1300°C for 1 h. In the sintered samples, when gadolinia content was increased, average grain size increased, but relative density decreased slightly. For this reason, ionic conductivity, flexural strength and hardness values of GDC samples also decreased. The 10GDC sample sintered at 1500°C for 5 h exhibited maximum total ionic conductivity ($3.9 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ at 600°C), while 10GDC sample sintered at 1600 °C for 3 h showed the highest flexural strength (177.25 MPa) and indentation hardness values (9.32 GPa).

The second part was to study to effects of samaria doping to 10GDC. Samaria in the ratio of 2.5, 5, and 7.5 mol% Sm_2O_3 were doped to 10GDC ceramic (Code: 2.5SGDC, 5SGDC, and 7.5SGDC respectively) using the same preparation method to GDC. All samples were also

found to have a cubic fluorite structure of ceria. With increasing Samaria content, both relative density and average grain size decreased. At 350°C, 2.5SGDC sample showed total ionic conductivity responses to those of 5SGDC, 7.5SGDC, and 10GDC samples.

The final part was aimed to study the effects of ferric oxide addition on the densification behavior and ionic conductivity of 2.5SGDC samples. Fe_2O_3 in the ratio of 0.1, 0.25, 0.5, and 1wt% were added into the 2.5SGDC samples (0.1F-2.5SGDC, 0.25F-2.5SGDC, 0.5F-2.5SGDC, and 1F-2.5SGDC respectively) and sintered at 1300°C-1400°C for 1 and 3 h. All samples showed a cubic fluorite structure of ceria at 1300°C. With increasing Fe_2O_3 content, both relative density and average grain size increased. The 1F-SGDC sample sintered at 1400°C for 3 h showed the highest relative density of 99.09%, while the 2.5SGDC sample which was prepared under the same condition was only 83.01%. Increasing of Fe_2O_3 content was also found to improve the grain interior and grain boundary conductivity of 2.5SGDC samples.

Keyword: Ceria / Samaria / Gadolinia / Ferric oxide / Electrolyte / Sintering



สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ค
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ฐ
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา	3
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษา	3
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 หลักการพื้นฐานของเซลล์เชื้อเพลิง	4
2.2 ข้อดีและข้อจำกัดในการประยุกต์ใช้เซลล์เชื้อเพลิง	8
2.3 ส่วนประกอบหลักของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง	9
2.4 รูปแบบโครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง	10
2.5 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง	13
2.6 ลักษณะโครงสร้างของซีเรียอิเล็กโตรไลต์	14
2.7 การนำไอออนของสารประกอบออกไซด์ในระบบซีเรีย	16
2.8 หลักการวัดการนำไฟฟ้าด้วยเทคนิค Impedance spectroscopy	22

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
3 วิธีดำเนินงานวิจัยและผลการทดลองขั้นตอนที่ 1	27
3.1 วิธีดำเนินงานวิจัย	27
3.2 ผลการทดลอง	41
4 วิธีดำเนินงานวิจัยและผลการทดลองขั้นตอนที่ 2	93
4.1 วิธีดำเนินงานวิจัย	93
4.2 ผลการทดลอง	96
5 วิธีดำเนินงานวิจัยและผลการทดลองขั้นตอนที่ 3	128
5.1 วิธีดำเนินงานวิจัย	128
5.2 ผลการทดลอง	130
6 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	147
6.1 การศึกษาหาอัตราส่วนการเจอแกโดลิเนียมในซีเรีย (GDC) ที่เหมาะสม	147
6.2 การศึกษาหาอัตราส่วนการเจอซามาเรียใน 10GDC (SGDC) ที่เหมาะสม	148
6.3 การศึกษาการเติมเฟอริกออกไซด์ในชิ้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียมและซามาเรีย (F-2.5SGDC) เพื่อช่วยลดอุณหภูมิการเผาอบพนัก	149
6.4 ข้อเสนอแนะ	150
เอกสารอ้างอิง	151

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก โครงสร้างผลึกของซีเรีย แกลโดลิเนีย ซามาเรีย และเฟอริกออกไซด์ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) จากโปรแกรม X'Pert High Score Plus	158
ภาคผนวก ข กราฟความสัมพันธ์ตามสมการของ Arrhenius ของค่าพลังงานกระตุ้น ในการนำไอออนภายในเกรน และบริเวณรอยต่อของเกรน	163
ภาคผนวก ค การขยายตัวทางความร้อนและสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ของชิ้นงาน F-2.5SGDC	185
ประวัติผู้เขียน	188

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 ลักษณะเฉพาะหลักที่สำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงทั้ง 5 ประเภท	7
2.2 ค่าการนำไอออนของสารประกอบซีเรียที่เจือด้วยออกไซด์ของธาตุต่างๆ ที่อุณหภูมิ 500°C	17
2.3 การเปรียบเทียบค่าการนำไอออนของสารประกอบซีเรียที่เจือด้วย แกโดลิเนียมอัตราส่วนต่างๆ วัดที่อุณหภูมิ 750°C	19
3.1 อัตราส่วนผสมเปอร์เซ็นต์โดยโมลระหว่างซีเรียและแกโดลิเนียม	30
3.2 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงซีเรีย แกโดลิเนียม ซามาเรีย และผง GDC หลังการบดเป็นเวลา 15 นาที	43
3.3 ความหนาแน่นรวมและความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 10GDC 15GDC และ 20GDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ และเวลาต่างๆ	50
3.4 ค่าการนำไอออนรวมของชิ้นงาน 10GDC 15GDC และ 20GDC 5SGDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ และเวลาต่างๆ วัดที่อุณหภูมิ 500°C	73
3.5 ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและรอยต่อของเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-600°C ของชิ้นงาน 10GDC 15GDC และ 20GDC อบผนึกที่สภาวะต่างๆ	76
4.1 อัตราส่วนผสมเปอร์เซ็นต์โดยโมลระหว่างซีเรีย แกโดลิเนียม และซามาเรีย	93
4.2 ความหนาแน่นรวมและความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ	99
4.3 ค่าการนำไอออนรวมของชิ้นงาน 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ	121
4.4 ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและรอยต่อของเกรน ในช่วงอุณหภูมิ 250-600°C ของชิ้นงาน 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ	123

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
5.1 อัตราส่วนผสมเปอร์เซ็นต์โดยโมลระหว่างซีเรียม แกโดลิเนียม และซามาเรียม	128
5.2 ความหนาแน่นรวมและความหนาแน่นสัมพัทธ์เผาอบผนึกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ ของชิ้นงาน 2.5GSDC และ 2.5SGDC ที่เติมเฟอร์ริกออกไซด์	131
5.3 ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและรอยต่อของเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-600°C ของชิ้นงาน 2.5GSDC และ 2.5SGDC ที่เติมเฟอร์ริกออกไซด์ อบผนึกที่สภาวะต่างๆ	144
5.4 ค่าการนำไอออนรวมของชิ้นงาน 10GDC 2.5SGDC 0.1F-2.5SGDC 0.25F-2.5SGDC 0.5F-2.5SGDC และ 1F-2.5SGDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ และเวลาต่างๆ วัดที่อุณหภูมิ 500°C	146

สารบัญภาพ

ภาพ	หน้า
2.1 แบบจำลองการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงของ William R. Grove ในปี 1839	5
2.2 รูปแบบโครงสร้างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบท่อ	11
2.3 รูปแบบโครงสร้างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น	12
2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง	13
2.5 โครงสร้างฟลูออไรต์ของซีเรียออกไซด์ (CeO_2)	15
2.6 ค่าการนำไอออนของซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียมที่อัตราส่วนต่างๆ โดยวัดที่อุณหภูมิช่วง 400-850°C	18
2.7 วงจรขนานของ RC และกราฟความสัมพันธ์ของความต้านทานเชิงซ้อน ของวงจร RC	23
2.8 วงจรไฟฟ้าของอิเล็กโตรไลต์และอิเล็กโตรด	24
3.1 อนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่าความยาวคลื่นของลำแสงเลเซอร์ ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนแบบฟรอนโฮเฟอร์	29
3.2 หลักการของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	33
3.3 ท่ออะลูมินาสำหรับวางชิ้นงานภายใน	36
3.4 หัวกดแบบ Ball-on-ring	37
3.5 ลักษณะหัวกดและรอยกดแบบวิกเกอร์	40
3.6 การกระจายตัวขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงซีเรีย แกโดลิเนียม และซามาเรีย	42
3.7 การเปรียบเทียบการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผง GDC หลังการบดด้วยเครื่องบดความเร็วสูงที่เวลา 15 นาที กับผงซีเรีย แกโดลิเนียม	43
3.8 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผงซีเรีย แกโดลิเนียม และซามาเรีย	44
3.9 ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเฟสของสารประกอบซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมลด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เสาเคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C 1200°C และ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	46

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
3.10 ผลการเปลี่ยนแปลงเฟสของ 10GDC 15GDC และ 20GDC ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	47
3.11 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 10GDCกับการเผาอบผงที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง	51
3.12 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 15GDCกับการเผาอบผงที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง	51
3.13 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 20GDCกับการเผาอบผงที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง	52
3.14 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 10GDC 15GDC และ 20GDC กับการเผาอบผงที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	53
3.15 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 10GDC 15GDC และ 20GDC กับการเผาอบผงที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	53
3.16 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 10GDC 15GDC และ 20GDC กับการเผาอบผงที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	54
3.17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของ 10GDC กับการเผาอบผงที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ	56
3.18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของ 10GDC กับการเผาอบผงที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ	57
3.19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของ 10GDC กับการเผาอบผงที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ	57
3.20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของ 10GDC 15GDC และ 20GDC กับการเผาอบผงที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	58

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
3.21 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของ 10GDC 15GDC และ 20GDC กับการเผาอบผืนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	58
3.22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของ 10GDC 15GDC และ 20GDC กับการเผาอบผืนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	59
3.23 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม 10GDC 15GDC และ 20GDC อบผืนที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	62
3.24 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม 10GDC 15GDC และ 20GDC อบผืนที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	63
3.25 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม 10GDC 15GDC และ 20GDC อบผืนที่อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	64
3.26 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน 10GDC เผาอบผืนที่ อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 3 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง	65
3.27 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน 15GDC เผาอบผืนที่ อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 3 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง	66
3.28 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน 20GDC เผาอบผืนที่ อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 3 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง	67
3.29 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน 10GDC เผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 3 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง	69
3.30 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน 15GDC เผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 3 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง	70
3.31 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน 20GDC เผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 3 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง	71

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
3.32 กราฟผลของปริมาณแก๊สไดโกลิเนียมต่อการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงานหลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 3 ชั่วโมง 5 ชั่วโมง	72
3.33 ผลการวัดค่าการนำไอออน ภายในเกรน บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 10GDC อบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	74
3.34 ผลของความหนาแน่นสัมพัทธ์ต่อการนำไอออนภายในเกรน บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน GDC	77
3.35 ผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อการนำไอออนภายในเกรน บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน GDC	78
3.36 ค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงาน 10GDC ที่สภาวะในการเผาอบที่ต่างกัน	80
3.37 ค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงาน 15GDC ที่สภาวะในการเผาอบที่ต่างกัน	81
3.38 ค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงาน 20GDC ที่สภาวะในการเผาอบที่ต่างกัน	81
3.39 กราฟผลของปริมาณการเจือแก๊สไดโกลิเนียมต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงาน ที่การเผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	82
3.40 กราฟผลของปริมาณการเจือแก๊สไดโกลิเนียมต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงาน ที่การเผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	82
3.41 กราฟผลของปริมาณการเจือแก๊สไดโกลิเนียมต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงาน ที่การเผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	83
3.42 ค่าความแข็งผิวของชิ้นงาน 10GDC กับอุณหภูมิการเผาอบที่ต่างกัน เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง	85

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
3.43 ค่าความแข็งแรงผิวของชิ้นงาน 15GDC กับอุณหภูมิการเผาอบชนิดต่างๆ เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง	86
3.44 ค่าความแข็งแรงผิวของชิ้นงาน 20GDC กับอุณหภูมิการเผาอบชนิดต่างๆ เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง	86
3.45 กราฟค่าความแข็งแรงผิวของชิ้นงาน 10GDC 15GDC และ 20GDC กับการเผาอบชนิดที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	87
3.46 กราฟค่าความแข็งแรงผิวของชิ้นงาน 10GDC 15GDC และ 20GDC กับการเผาอบชนิดที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	87
3.47 กราฟค่าความแข็งแรงผิวของชิ้นงาน 10GDC 15GDC และ 20GDC กับการเผาอบชนิดที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	88
3.48 กราฟผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงาน GDC	90
3.49 กราฟผลของความหนาแน่นสัมพัทธ์ต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงาน GDC	90
3.50 กราฟผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าความแข็งแรงผิวของชิ้นงาน GDC	91
3.51 กราฟผลของความหนาแน่นสัมพัทธ์ต่อค่าความแข็งแรงผิวของชิ้นงาน GDC	91
4.1 ขั้นตอนการเตรียมสาร SGDC	94
4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชิ้นงาน 2.5SGDC หลังเผาอบชนิดที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	96
4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชิ้นงาน 5SGDC หลังเผาอบชนิดที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	97
4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชิ้นงาน 7.5SGDC หลังเผาอบชนิดที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	97
4.5 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เทียบกับค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 2.5SGDCกับการเผาอบชนิดที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง	100

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
4.6 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เทียบกับค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 2.5SGDCกับการเผาอบพริกที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง	100
4.7 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เทียบกับค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 2.5SGDCกับการเผาอบพริกที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง	101
4.8 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เทียบกับค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC กับ การเผาอบพริกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	102
4.9 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เทียบกับค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC กับ การเผาอบพริกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	102
4.10 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เทียบกับค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC กับ การเผาอบพริกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	103
4.11 กราฟผลความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของ 2.5SGDC กับ การเผาอบพริกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ	105
4.12 กราฟผลความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของ 5SGDC กับ การเผาอบพริกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ	105
4.13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของ 7.5SGDC กับ การเผาอบพริกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ	106
4.14 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงาน 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC กับ การเผาอบพริกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	107
4.15 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงาน 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC กับ การเผาอบพริกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	107
4.16 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงาน 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC กับ การเผาอบพริกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	108
4.17 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม 10GDC 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC เผาอบพริกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	110

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
4.18 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม 10GDC 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC เผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	111
4.19 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม 10GDC 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC เผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	112
4.20 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน 2.5SGDC เผาอบผนังที่ อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 3 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง	113
4.21 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน 2.5SGDC เผาอบผนังที่ อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 3 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง	114
4.22 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน 2.5SGDC เผาอบผนังที่ อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 3 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง	115
4.23 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน 2.5 SGDC เผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 3 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง	117
4.24 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน 5 SGDC เผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 3 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง	118
4.25 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน 7.5 SGDC เผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 3 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง	119
4.26 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน 2.5SGDC 5 SGDC 7.5SGDC และ 10GDC เผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 3 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง	120
4.27 ผลการวัดค่าการนำไอออน ภายในเกรน บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 7.5SGDC อบผนังที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	122
4.28 ผลของความหนาแน่นสัมพัทธ์ต่อค่าการนำไอออนภายในเกรน บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน SGDC	125

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
4.29 ผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าการนำไอออนภายในเกรน บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน SGDC	126
5.1 ขั้นตอนการเตรียมสารประกอบ F-2.5SGDC	129
5.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชิ้นงาน 2.5SGDC ที่เติมเฟอริกออกไซด์ เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	130
5.3 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน 2.5SGDC และชิ้นงาน 2.5SGDC ที่เติมเฟอริกออกไซด์ เผาอบผนึกที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนึกต่าง ๆ	132
5.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงาน 2.5SGDC และ ชิ้นงาน 2.5SGDC ที่เติมเฟอริกออกไซด์ กับการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ	134
5.5 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน 0.1F-2.5SGDC 0.25F-2.5SGDC 0.5F-2.5SGDC และ 1F-2.5SGDC อบผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	137
5.6 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน 0.1F-2.5SGDC 0.25F-2.5SGDC 0.5F-2.5SGDC และ 1F-2.5SGDC อบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	138
5.7 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน 0.1F-2.5SGDC 0.25F-2.5SGDC 0.5F-2.5SGDC และ 1F-2.5SGDC อบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	139
5.8 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน ชิ้นงาน 2.5SGDC ที่เติมเฟอริกออกไซด์ เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	141
5.9 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน ชิ้นงาน 2.5SGDC ที่เติมเฟอริกออกไซด์ เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	141
5.10 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน ชิ้นงาน 2.5SGDC ที่เติมเฟอริกออกไซด์ เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	142
5.11 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน 0.5F-2.5SGDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 1400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 3 ชั่วโมง	142

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
5.12 ผลการวัดค่าการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 2.5SGDC และ 2.5SGDC ที่เติมเฟอริกออกไซด์ เผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	143



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ปัจจุบันมนุษย์สามารถพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอย่างกว้างขวาง กับเศรษฐกิจที่เติบโตขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้มีการใช้พลังงานมากขึ้นตามมา แหล่งพลังงานหลักที่สำคัญไม่ว่าจะเป็นน้ำมันหรือถ่านหินเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่อย่างจำกัด อาจหมดไปได้ในวันหนึ่ง ดังนั้นการค้นคว้าหาแหล่งกำเนิดพลังงานใหม่ในรูปแบบอื่น เพื่อใช้ทดแทนทรัพยากรที่มีอยู่อย่างจำกัดนี้ ให้เหมาะสมกับการดำเนินชีวิตจึงมีความสำคัญอย่างมาก โดยเฉพาะแหล่งกำเนิดพลังงานที่สามารถให้พลังงานที่มีปริมาณไม่จำกัดและส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด เช่น พลังงานจากชีวมวล พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ เป็นต้น อย่างไรก็ตามในปัจจุบันการนำพลังงานเหล่านี้มาใช้งานยังมีปริมาณค่อนข้างน้อย เนื่องจากราคาต่อหน่วยยังมีราคาแพง เมื่อเทียบกับการใช้พลังงานจากน้ำมันหรือถ่านหิน ด้วยเหตุนี้นักวิจัยทั่วโลกจึงได้พยายามแสวงหาแหล่งพลังงานรูปแบบใหม่ที่มีศักยภาพมากพอที่จะสามารถทดแทนน้ำมันหรือถ่านหินได้ ในขณะที่ราคาถูกลง และยังมีความสะอาดเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เซลล์เชื้อเพลิงจัดเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่อย่างหนึ่งที่มีคุณสมบัติดังกล่าว ทำให้นักวิจัยทั่วโลกพยายามวิจัยและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับใช้เป็นแหล่งกำเนิดพลังงานทดแทนที่ใช้งานได้จริงจึงมากขึ้นในอนาคตความน่าสนใจในการเลือกที่จะพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงมีคุณสมบัติที่สำคัญคือสามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีจากปฏิกิริยาเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง โดยไม่ต้องอาศัยการเผาไหม้เหมือนเชื้อเพลิงฟอสซิลหรือถ่านหิน แก๊สเชื้อเพลิงที่ใช้เป็นแก๊สไฮโดรเจน และออกซิเจนจากอากาศ (Hatchwell, Sammes & Brown, 1999) นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงยังสามารถผลิตไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องโดยไม่ต้องมีการอัดประจุใหม่ トラบแท่ที่มีแก๊สเชื้อเพลิงและออกซิเจน (Hoogers, 2003)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง(SOFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงประเภทที่ใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูง มีส่วนประกอบหลักที่สำคัญอยู่ 4 ส่วนคือ อิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ขั้วคาโทด (cathod) ขั้วแอโนด(anode) และวัสดุที่ใช้เชื่อมต่อ (interconnect) (Larminie & Dicks, 1999) ขั้วอิเล็กโทรไลต์เป็นส่วนประกอบหนึ่งในเซลล์เชื้อเพลิงที่น่าสนใจสำหรับการพัฒนาให้มีศักยภาพที่สูงขึ้น วัสดุที่นำมาใช้ทำอิเล็กโทรไลต์แต่เดิมคือสารเซอร์โคเนียซึ่งทำให้มีความเสถียรด้วยการเจือยิตเรียม (Yttria stabilized zirconia;YSZ) มีค่าการนำไอออนที่ดีในช่วงอุณหภูมิประมาณ 1000°C ทำให้ต้องใช้วัสดุเชื่อมประสานที่สามารถทนอุณหภูมิสูง และมีราคาแพง (Ma, et al., 2004) จากการทบทวนเอกสารของนักวิจัยหลายกลุ่มพบว่า ซีเรียซึ่งเจือด้วยแกโดลิเนียม (Gadolinia doped ceria;GDC) หรือซีเรียซึ่งเจือด้วยซามาเรีย (Samaria doped ceria;SDC) มีความสามารถในการนำไอออนโดยรวมที่อุณหภูมิ 500-650°C ได้ดีกว่า YSZ ทำให้สามารถใช้งานที่อุณหภูมิต่ำลง (Livermore, Cotton & Ormerod, 2000) จากการทบทวนเอกสารเกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงได้เปรียบเทียบความสามารถของการนำไอออนของ GDC และ SDC พบว่า SDC มีการนำไอออนในเกรนได้ดีกว่า GDC แต่การนำไอออนที่รอยต่อของเกรนของ GDC จะเกิดได้ดีกว่า SDC (Perez-Coll และคณะ, 2003) ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะนำข้อเด่นของสารทั้งสองชนิดมาใช้ร่วมกัน โดยจะศึกษาการเพิ่มค่าการนำไอออนบริเวณในเกรนของ GDC โดยการเติมซามาเรียลงไป ทั้งนี้ได้เลือก GDC เป็นสารหลัก เนื่องจากการเปรียบเทียบความยาวรัศมีของไอออนพบว่า Gd^{3+} มีค่าความยาวรัศมีของไอออนใกล้เคียงกับ Ce^{4+} และยาวกว่า Sm^{3+} (Zha, Xia & Meng, 2003) ดังนั้นจึงน่าจะทำให้เกิดความเค้นในโครงสร้างได้น้อยกว่า ปัจจัยอีกประการหนึ่งซึ่งมีความสำคัญในการพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรไลต์คือ การปรับปรุงความหนาแน่นให้สูงจนเกือบไม่มีรูพรุน เพื่อให้เกิดการนำไอออนและสมบัติเชิงกลที่ดี (Zhang, et al., 2004) ดังนั้นสารประกอบของซีเรีย เมื่อนำมาผสมกันแล้วต้องเผาอบที่อุณหภูมิสูง (~1600°C) เพื่อให้ชิ้นงานเกิดการอบผนึกที่ดี ซึ่งในกระบวนการเผาอบผนึกต้องใช้พลังงานค่อนข้างมาก จากการทบทวนเอกสารพบว่า มีการนำสารประกอบเฟอร์ริกออกไซด์ (Fe_3O_3) ซึ่งมีสมบัติเป็นตัวช่วยการอบผนึกมาเติมในสารประกอบ CeO_2 สามารถลดอุณหภูมิการอบผนึกลงได้ นอกจากนี้ยังทำให้อัตราการเติบโตของเกรนเร็วขึ้น (Zhang, et al., 2003) ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะนำสารประกอบ Fe_3O_3 มาเติมในสารประกอบซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียมและซามาเรีย (SGDC) เพื่อเป็นสารช่วยลดอุณหภูมิในการอบผนึกของ SGDC และศึกษาผลของการเติมสารประกอบเฟอร์ริกออกไซด์ใน SGDC ต่อสมบัติทางไฟฟ้า

1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

1.2.1 เพื่อเตรียมและศึกษาผลของลักษณะทางจุลภาคที่มีต่อสมบัติของสารซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม (GDC) และสารซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียมและซามาเรีย (SGDC) ในปริมาณต่างๆกัน

1.2.2 ศึกษาผลของการเติมเฟอร์ริกออกไซด์ออกไซด์ (Fe_2O_3) เพื่อเป็นตัวช่วยลดอุณหภูมิในการอบผนึกของซีเรียซึ่งเจือด้วยแกโดลิเนียม (GDC) และสารซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียมและซามาเรีย (SGDC)

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษา

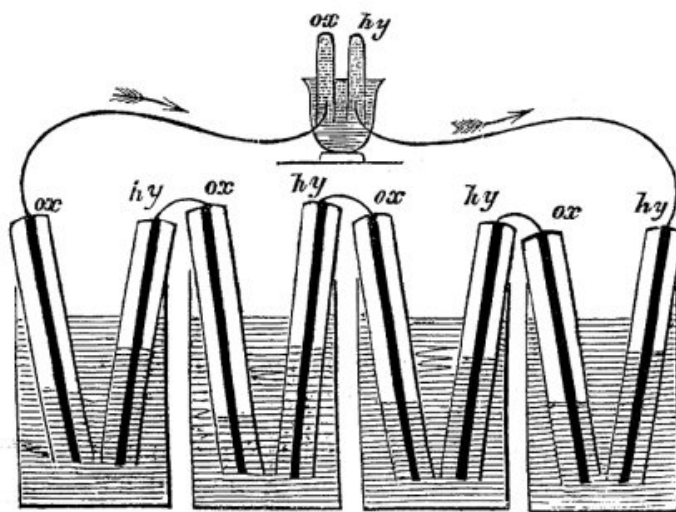
เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งเป็นแหล่งพลังงานทดแทนยุคใหม่ที่เป็นความหวังของมนุษย์ในอนาคต การศึกษาอิเล็กโตรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาสารในระบบซีเรีย โดยเตรียมสารด้วยการบดผสมโดยเครื่องบดความเร็วสูงซึ่งเป็นกระบวนการผลิตที่ทำได้ง่ายกว่าการเตรียมสารด้วยวิธีอื่น เช่น กระบวนการตกตะกอนร่วม กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process) โดยคาดว่าผลการทดลองในการศึกษาครั้งนี้จะสามารถพัฒนาอิเล็กโตรไลต์ให้สามารถใช้งานในช่วงอุณหภูมิปานกลาง ($500\text{--}800^\circ\text{C}$) และให้ค่าการนำไอออนที่ดีกว่าในปัจจุบัน ซึ่งเป็นอิเล็กโตรไลต์ที่ทำจากซีเรียเจือด้วยแกโดลิเนียม 10-20 เปอร์เซ็นต์ โดยโมล โดยสามารถให้ค่าการนำไอออนสูงสุดที่ $2.5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ วัดที่อุณหภูมิ 500°C (Zhang, et al., 2002) นอกจากนี้งานวิจัยยังได้ศึกษาผลของการเติมเฟอร์ริกออกไซด์ เพื่อช่วยลดอุณหภูมิการเผาอบผนึกของสารในระบบซีเรีย ซึ่งเกิดการแน่นตัวที่อุณหภูมิสูง ($\sim 1600^\circ\text{C}$) โดยเชื่อว่าการเติมเฟอร์ริกออกไซด์จะสามารถลดอุณหภูมิการเผาอบผนึกลงประมาณ 200°C

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 หลักการพื้นฐานของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์สำหรับให้พลังงานที่สะอาดซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงพลังงานเคมีให้เป็นกระแสไฟฟ้าและพลังงานความร้อนได้โดยตรงคล้ายแบตเตอรี่ ไม่มีการจุดระเบิด ไม่มีการบวนการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลหรือถ่านหินที่จะเกิดมลพิษทางอากาศ (Hayre, et al., 2006) เซลล์เชื้อเพลิงแตกต่างจากแบตเตอรี่ตรงที่สามารถผลิตไฟฟ้าได้จากปฏิกิริยาเคมีของแก๊สไฮโดรเจน (แก๊สเชื้อเพลิง) และแก๊สออกซิเจนในอากาศ สามารถผลิตไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องโดยไม่ต้องมีการชาร์ตใหม่ トラบแทที่มีแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน (Weber & Tiffée, 2004) จุดเริ่มต้นของเซลล์เชื้อเพลิงเกิดขึ้นในปี ค.ศ. 1839 โดย William Grove ได้ทดลองใช้แพลทินัมเป็นตัวอิเล็กโทรดที่สองด้านของขั้ว ใส่ไว้ในบีกเกอร์ที่มีสารละลายกรดซัลฟิวริกเป็นตัวอิเล็กโทรไลต์ แพลทินัมถูกหุ้มด้วยท่อที่มีการบรรจุแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนสลับกัน สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นตัวกลางทำให้เกิดการไหลของอิเล็กตรอนระหว่างอิเล็กโทรดทั้งสอง ขั้วดังรูปที่ 2.1 แต่การค้นพบนี้ยังไม่ได้รับความสนใจมากนัก จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1959 Francis T. Bacon ก็ทำให้เกิดการตื่นตัวขึ้นเมื่อทีมงานของเขาสามารถเตรียมและสาธิตการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงได้สำเร็จ (Lirminie & Dicks, 2000) นอกจากนี้องค์การนาซาเป็นองค์กรที่มีอิทธิพลต่อการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอย่างมาก เนื่องจากในช่วงต้นปี 1960 องค์การนาซาได้นำเซลล์เชื้อเพลิงมาใช้เป็นแหล่งกำเนิดพลังงานในยานอวกาศ รวมถึงมีการผลิตงานวิจัยกว่า 200 ชิ้นที่เกี่ยวข้องกับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในยานอวกาศและกระสวยอวกาศ เป็นต้น จากความก้าวหน้าของงานวิจัยในปัจจุบัน มีการผลิตวัสดุชนิดใหม่ที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง แต่พบว่าวัสดุค่อนข้างมีราคาสูง ซึ่งต้นทุนของการผลิตยังคงเป็นปัญหาโดยตรงต่อการผลิตชิ้นส่วนของเซลล์เชื้อเพลิง และการพัฒนาสู่เชิงพาณิชย์ (อภิรัตน์, 2548: ระบบออนไลน์)



รูปที่ 2.1 แบบจำลองการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงของ William R. Grove ในปี 1839 (Helsinki University of technology, 2550: ระบบออนไลน์)

เซลล์เชื้อเพลิงถูกพัฒนาให้สามารถใช้งานได้มีประสิทธิภาพมากขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทำให้ปัจจุบันนี้มีเซลล์เชื้อเพลิงเกิดขึ้นหลากหลายประเภทด้วยกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.1 โดยมักนิยมแบ่งประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงจากวัสดุที่ใช้ในการทำอิเล็กโตรไลต์ ซึ่งสามารถแบ่งประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงได้ 5 ประเภทหลัก ได้แก่

2.1.1. เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cell, PAFC)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริกใช้กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เข้มข้น 100 % เป็นอิเล็กโตรไลต์ โดยบรรจุอยู่ในเมตริกซ์ซิลิกอนคาร์ไบด์ และใช้คาร์บอนที่มีความพรุนตัวเป็นขั้วไฟฟ้าซึ่งบรรจุทองคำขาวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิงนี้ทำงานที่อุณหภูมิช่วง 150°C ถึง 220°C

2.1.2. เซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นอิเล็กโตรไลต์โพลีเมอร์ (Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่ออิเล็กโตรไลต์โพลีเมอร์หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cells) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้แผ่นโพลีเมอร์เป็นอิเล็กโตรไลต์ และใช้แท่งคาร์บอนที่มีความพรุนตัวเป็นขั้วไฟฟ้า และมีทองคำขาวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการแยกอิเล็กตรอนและโปรตอน เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถใช้งานที่อุณหภูมิประมาณ 80°C ทำให้สามารถเริ่มต้นทำงานได้เร็ว ใช้เวลาอุ่นเครื่องน้อย อุปกรณ์ในระบบ

สึกหรอได้น้อย ช่วงอายุการใช้งานดีกว่า แต่ในการใช้งานจะใช้ทองคำขาวซึ่งมีราคาแพงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทองคำขาวยังมีความไวต่อการทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ทำให้เกิดการกัดกร่อนของเซลล์ ดังนั้นจึงต้องใช้ระบบปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิงภายนอก (External reformer) ต่อเข้ากับระบบเซลล์เชื้อเพลิง เพื่อลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีในเชื้อเพลิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ปัจจุบันนี้ได้มีการศึกษาวิจัยเพื่อใช้โลหะผสม platinum/ruthenium มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแทนทองคำขาว เนื่องจากโลหะผสม platinum/ruthenium มีความทนทานต่อการเกิดปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าทองคำขาว

2.1.3. เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline fuel cell, AFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ และสามารถใช้โลหะไม่มีตระกูลได้หลากหลายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วบวกและขั้วลบ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 100-250°C มีประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าสูง แต่มีข้อเสียคือ ปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์เพียงเล็กน้อยก็มีผลเสียต่อการทำงานของเซลล์ จึงจำเป็นต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงมาก ซึ่งมีราคาแพง ทำให้ต้นทุนการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีราคาสูง

2.1.4. เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว (Molten carbonate fuel cell, MCFC)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว (MCFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการใช้งานที่อุณหภูมิสูง โดยใช้อิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเกลือคาร์บอเนตผสมหลอมเหลวบรรจุในเมตริกซ์เซรามิกลิเทียมอะลูมิเนียมออกไซด์ (LiAlO_2) ซึ่งมีความเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 650°C ขึ้นไป ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วบวกและขั้วลบ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะมีระบบปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิงภายใน (Internal reformer) ในการปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิงพวกไฮโดรคาร์บอนให้เป็นไฮโดรเจนบริสุทธิ์ จึงไม่จำเป็นต้องสร้างระบบปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิงภายนอก ทำให้สามารถลดราคาต้นทุน

2.1.5. เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell, SOFC)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง จะใช้ออกไซด์ของโลหะ เช่น เซอร์โคเนีย ซึ่งทำให้มีความเสถียรด้วยการเจือยิตเทรีย (Yttria stabilized zirconia; YSZ) เป็นอิเล็กโทรไลต์ นอกจากนี้ยังมีออกไซด์อื่นที่ใช้ทำเป็นอิเล็กโทรไลต์ เช่น เซอร์โคเนียและแคลเซียมออกไซด์ เป็นต้น เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1000°C (Tsoga, et al., 1998) ประสิทธิภาพการผลิตกำลังไฟฟ้าสามารถทำได้ถึง 60% และถ้าสามารถนำความร้อนที่สูญเสียกลับมาใช้ให้เกิดประโยชน์ จะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มเป็น 85% เนื่องจากเซลล์

เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิสูง ทำให้ไม่จำเป็นต้องใช้โลหะมีตระกูลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และมีระบบปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิงภายในเซลล์ ทำให้สามารถเลือกใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลาย โดยไม่ต้องเพิ่มระบบปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิงภายนอกเข้ากับระบบ ทำให้ลดต้นทุนในการผลิต นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งยังเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่สามารถทนต่อกำมะถันได้ดี และไม่ถูกทำลายด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้นแก๊สที่ได้จากถ่านหินสามารถนำมาใช้ได้กับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ แต่การทำงานที่อุณหภูมิสูงมีข้อเสียคือ เซลล์เริ่มต้นจ่ายพลังงานได้ช้า ต้องการฉนวนกันความร้อนที่หนา เพื่อป้องกันการสูญเสียความร้อนในระบบและอันตรายที่อาจเกิดจากการแผ่ความร้อนมายังผู้ใช้งาน และวัสดุเชื่อมประสานกับวัสดุที่ใช้ปิดรอยรั่วของแก๊ส (Seal) มีราคาค่อนข้างแพง ทำให้ต้นทุนการผลิตสูงขึ้น เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เหมาะสำหรับใช้เป็นแหล่งกำเนิดไฟฟ้าอยู่กับที่ ไม่เหมาะสำหรับเป็นอุปกรณ์ในระบบการขนส่งหรืออุปกรณ์ไฟฟ้าที่ต้องมีการเคลื่อนย้าย เนื่องจากมีขนาดใหญ่และใช้งานที่อุณหภูมิสูง ปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์กำลังค้นคว้าหาทางพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำปานกลาง (500-800°C) โดยมีการศึกษาการลดความหนาของอิเล็กโทรไลต์ (Meier, Urech & Gauckler, 2004) หรือเลือกสารในระบบซีเรียมาทำอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากพบว่า อิเล็กโทรไลต์สามารถให้ค่าการนำไอออนได้ดีขึ้นที่อุณหภูมิใช้งานปานกลาง โดยการพัฒนาดังกล่าวยังจะช่วยลดต้นทุนในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง และเพิ่มอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิง (Shemilt, Stanway & Williams, 2000)

ตารางที่ 2.1 ลักษณะเฉพาะหลักที่สำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงทั้ง 5 ประเภท

Type	Electrolyte	Charge carrier	Operating temperature	Catalyst	Cell components	Fuel compatibility
PEMFC	Polymer membrane	H ⁺	80°C	Platinum	Carbon based	H ₂ , methanol
PAFC	Liquid H ₃ PO ₄	H ⁺	200°C	Platinum	Carbon based	H ₂
AFC	Liquid KOH	OH ⁻	60-220°C	Platinum	Carbon based	H ₂
MCFC	Molten carbonate	CO ₃ ²⁻	650°C	Nickel	Stainless based	H ₂ , CH ₄
SOFC	Ceramic	O ²⁻	600-1000°C	Perovskites (Ceramic)	Ceramic based	H ₂ , CH ₄ , CO

2.2 ข้อดีและข้อจำกัดในการประยุกต์ใช้เซลล์เชื้อเพลิง

ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้รับการพูดถึงอยู่เสมอ และได้รับความสนใจสำหรับการเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ในอนาคตคือ เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตไฟฟ้าได้ โดยไม่ทำให้เกิดมลพิษกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากในกระบวนการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง ไม่มีการเผาไหม้เชื้อเพลิงพวกฟอสซิลหรือถ่านหิน ซึ่งเชื้อเพลิงเหล่านี้จะทำให้เกิดแก๊สที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม เช่น แก๊ส คาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์หรือแก๊สไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ (Badwal & Foger, 1995) นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงยังสามารถผลิตไฟฟ้าได้จากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีโดยตรง ไม่มีการจุดระเบิดในระบบ จึงไม่ก่อให้เกิดเสียงดัง อีกทั้งตัวเซลล์ก็มีขนาดไม่ใหญ่มาก สามารถติดตั้งไว้ในชุมชนได้ (Stover, Buchkremer & Huijsmans, 2003) ในทางทฤษฎี เซลล์เชื้อเพลิงสามารถใช้งานกับอุปกรณ์ทุกชนิดที่ต้องการพลังงานไฟฟ้าในการทำงาน เซลล์เชื้อเพลิงสามารถนำมาประยุกต์ใช้งาน เช่น

2.2.1. โรงงานผลิตไฟฟ้า เพื่อใช้ในบ้านเรือนหรือแหล่งชุมชนห่างไกลที่ไฟฟ้ายังเข้าไม่ถึง หรือชุมชนขนาดเล็กที่ห่างไกลจากโรงงานไฟฟ้า โดยใช้เซลล์เชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพสูง เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (SOFC) หรือเซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอม (MCFC)

2.2.2. รถยนต์พลังงานเซลล์เชื้อเพลิง เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEM) โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนหรือไฮโดรเจนเหลวเป็นเชื้อเพลิง (EG&G Technical Services, 2002)

2.2.3. เซลล์เชื้อเพลิงขนาดพกพา สามารถใช้ในการให้พลังงานกับเครื่องคอมพิวเตอร์ โทรศัพท์มือถือ โดยใช้งานได้นานกว่าแบตเตอรี่ในปัจจุบัน

2.2.4. การประยุกต์ใช้งานทางการทหาร เช่น ใช้ในการขับเคลื่อนเครื่องยนต์ หรือใช้กับอุปกรณ์ขนาดพกพาภาคสนาม เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงมีอายุการใช้งานที่นานกว่า และไม่มีเสียงรบกวนขณะทำงาน

แม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงจะมีข้อดีและสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานมากมาย แต่เซลล์เชื้อเพลิงก็ยังคงมีข้อจำกัดในการใช้งานไม่ว่าจะเป็นต้นทุนในการผลิตที่สูง เนื่องจากวัสดุที่ใช้มีราคาแพง นอกจากนี้การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงบางชนิดต้องอาศัยอุณหภูมิในการใช้งานที่สูง ทำให้เซลล์เกิดการกัดกร่อนเสียหายง่าย จึงมีอายุการใช้งานน้อยลง (Ma, et al., 2004)

2.3 ส่วนประกอบหลักของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell) มีส่วนประกอบที่สำคัญ ดังนี้

2.3.1 ขั้วคาโทด (Cathode) ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าที่จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันรับอิเล็กตรอนเพื่อให้ระบบเกิดกระแสไหลครบวงจร ขั้วคาโทดต้องมีความเสถียรทางโครงสร้างที่ดี ไม่ควรเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสกะทันหัน เพราะจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรในช่วงอุณหภูมิใช้งาน ควรมีความพรุนตัวสูง สามารถนำไฟฟ้าได้ดี เพื่อส่งเสริมให้อิเล็กตรอนไหลในช่วงอุณหภูมิใช้งานจริง ควรมีค่าการนำไฟฟ้ามากที่สุด เพื่อให้ค่าการสูญเสีย เนื่องจากความต้านทานกระแสไฟฟ้าน้อยที่สุด (Tiffée, Weber & Schichlein, 2003) วัสดุที่นิยมนำมาใช้เป็นขั้วคาโทดคือ แลนทานัมแมงกานีส (lanthanum manganite; LaMnO_3) ซึ่งเจือด้วยสตรอนเทียม (strontium; Sr) หรือเรียกย่อว่า LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) (Sammes & Du, 2007)

2.3.2 ขั้วแอโนด (Anode) ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าที่จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สเชื้อเพลิง สมบัติของขั้วแอโนดควรมีลักษณะคล้ายกับขั้วคาโทดคือ มีความเสถียรทางโครงสร้างที่ดี ไม่ควรเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสกะทันหันในช่วงอุณหภูมิใช้งาน ควรมีความพรุนตัวมากพอที่แก๊สเชื้อเพลิงสามารถผ่านไปที่ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาได้ สามารถนำไฟฟ้าได้ดีที่อุณหภูมิใช้งาน (Tiffée, Weber & Schichlein, 2003) วัสดุที่นิยมนำมาใช้ทำขั้วแอโนดคือ สารเซอร์โคเนียซึ่งทำให้ความเสถียรด้วยการเจือยทเทรีย (YSZ) และผสมด้วยนิกเกิล (Nigel, Ni) เกิดเป็นสารประกอบของ Ni-YSZ (Dotelli & Sora, 2003) หรือ Ni-GDC (Zha, Rauch & Liu, 2004) นอกจากนี้ยังมีการใช้ Cu-cerium oxide แต่พบว่าเป็นตัวกระตุ้นที่ไม่ดีจึงยังอยู่ในช่วงของการพัฒนา

2.3.3 สารนำไอออน (Electrolyte) ทำหน้าที่ให้ไอออนของออกซิเจนเคลื่อนที่ผ่านระหว่างขั้วคาโทดและขั้วแอโนด ทำให้เกิดการเคลื่อนที่แบบครบวงจรของอิเล็กตรอน นอกจากนี้อิเล็กโตรไลต์ยังเป็นส่วนที่แยกเชื้อเพลิงกับตัวออกซิแดนซ์ในเซลล์อีกด้วย อิเล็กโตรไลต์ควรมีลักษณะที่เสถียรทางโครงสร้าง ไม่ทำปฏิกิริยากับกับตัวออกซิแดนซ์และเชื้อเพลิง ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสกะทันหันในช่วงอุณหภูมิการใช้งาน ควรมีความหนาแน่นสูงจนเกือบจะไม่มีรูพรุน มีการนำไอออนที่ดี (Eileen, 2005) วัสดุที่นิยมนำมาใช้ทำอิเล็กโตรไลต์คือ สารเซอร์โคเนียซึ่งทำให้ความเสถียรด้วยการเจือยทเทรีย (Yttria stabilized zirconia; YSZ) แต่พบว่า ต้องใช้งานที่อุณหภูมิสูง (900-1000°C) ทำให้ต้องเลือกใช้วัสดุเชื่อมประสานที่สามารถทนอุณหภูมิสูง ซึ่งมีราคาแพง นักวิจัยหลายกลุ่มจึงพยายามศึกษาและวิจัย เพื่อหาสารนำไอออนอื่นที่สามารถใช้งานที่อุณหภูมิต่ำลงได้ จากการทบทวนเอกสารพบว่า สารที่ได้รับความสนใจนำมาศึกษามากที่สุดคือสารประกอบซีเรียที่

เจือด้วยแกโดลิเนียม (Gadolinia doped ceria; GDC) และสารประกอบซีเรียที่เจือด้วยซามาเรีย (Samaria doped ceria; SDC) เนื่องจากสามารถให้ค่าการนำไอออนที่สูงกว่า YSZ และยังมีอุณหภูมิการใช้งานที่ต่ำกว่าคืออยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 600-800°C (Lewis, et al., 2002)

2.3.4 วัสดุเชื่อมประสาน (Interconnection) เป็นส่วนประกอบที่ใช้ในการเชื่อมต่อเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อทดสอบการใช้งานจริง ส่วนใหญ่จะเกี่ยวข้องกับทางวิศวกรรมในการนำเซลล์เชื้อเพลิงมาประยุกต์ใช้ ซึ่งวัสดุเชื่อมประสานควรมีค่าการนำอิเล็กตรอนที่สูง การนำของไอออนต่ำ ไม่ควรมีรูพรุน วัสดุเชื่อมประสานในปัจจุบันมักทำจากแลนทานัมโครไมต์ (Lanthanum Chromite, LaCrO_3) หรือวัสดุอัลลอยด์ที่มีสารโครเมียมออกไซด์กระจายตัวอยู่ในโครงสร้าง (Hilpert, et al., 2003) วัสดุกลุ่มนี้จะมีราคาสูง เนื่องจากการผลิตที่ยากและต้องใช้โครเมียมปริมาณมาก ทำให้ต้นทุนการผลิตสูง

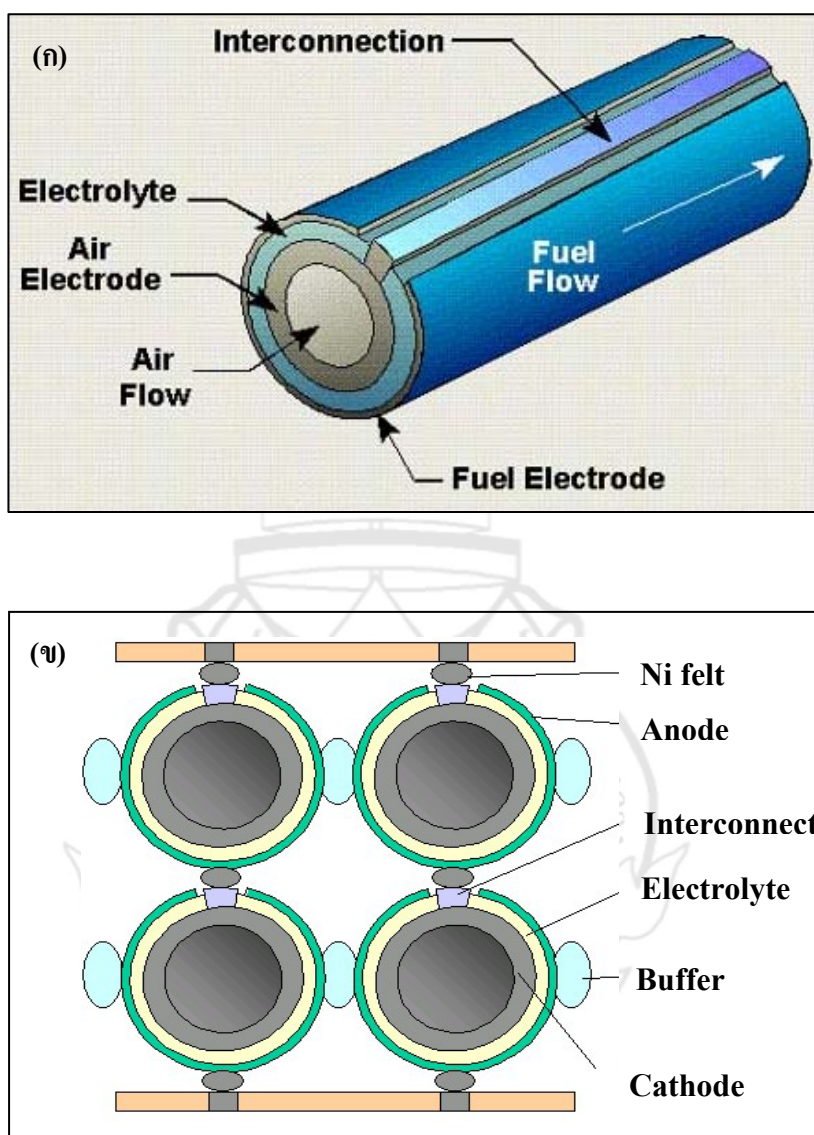
2.4 รูปแบบโครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์แปลงผันพลังงาน เซลล์เชื้อเพลิงจะผลิตพลังงานไฟฟ้าในรูปแบบของไฟฟ้ากระแสตรง (DC) จากปฏิกิริยาเคมีซึ่งเกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิง เซลล์เชื้อเพลิงแต่ละเซลล์โดยปกติให้แรงดันไฟฟ้าน้อยกว่า 1 โวลต์ เพื่อให้ได้กระแสและแรงดันไฟฟ้าสูงเพียงพอต่อการใช้งาน จะต้องนำเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละเซลล์มาต่อกันอย่างอนุกรมเป็นชุดเซลล์เชื้อเพลิงแรงดันไฟฟ้าที่ได้จากชุดเซลล์เชื้อเพลิงขึ้นอยู่กับจำนวนเซลล์ ปัจจุบันรูปแบบโครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งที่ได้รับความนิยมและมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือแบบท่อ (Tubular design) และแบบแผ่น (Planar design)

2.4.1 รูปแบบโครงสร้างเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งรูปแบบท่อ

เซลล์เชื้อเพลิงถูกขึ้นรูปด้วยวิธีการรีดผ่านหัวแบบให้มีลักษณะเป็นท่อทรงกระบอกกลวง โดยมีตัวรองรับโครงสร้างที่มีความพรุน (Porous support structure) เพื่อช่วยโครงสร้างแข็งแรงขึ้นวัสดุที่ใช้ทำตัวรองรับนี้ส่วนใหญ่ทำด้วยวัสดุแลนทานัมสตรอนเทียมแมงกานีส (LSM) แล้วสร้างชั้นคาโทด อิเล็กโตรไลต์ และแอโนดเป็นชั้นบางๆ เกาะบนตัวรองรับที่มีความพรุน แสดงเซลล์รูปแบบโครงสร้างทรงกระบอกของเซลล์เดี่ยวหนึ่งเซลล์ในรูปแบบที่ 2.2ก เมื่อนำเซลล์แบบท่อหลายๆเซลล์มาต่ออนุกรมกันดังรูป 2.2ข วัสดุที่ใช้เชื่อมประสานจะใช้แผ่น LaCrO_3 เป็นตัวเชื่อมประสาน และแต่ละเซลล์จะต่อกันด้วยแผ่นโลหะ निकเกิล ข้อดีของโครงสร้างเซลล์แบบท่อ คือ วัสดุที่ใช้ในการปิดรอยรั่วของแก๊สไม่จำเป็นต้องทนอุณหภูมิสูง เนื่องจากเป็นลักษณะท่อยาว

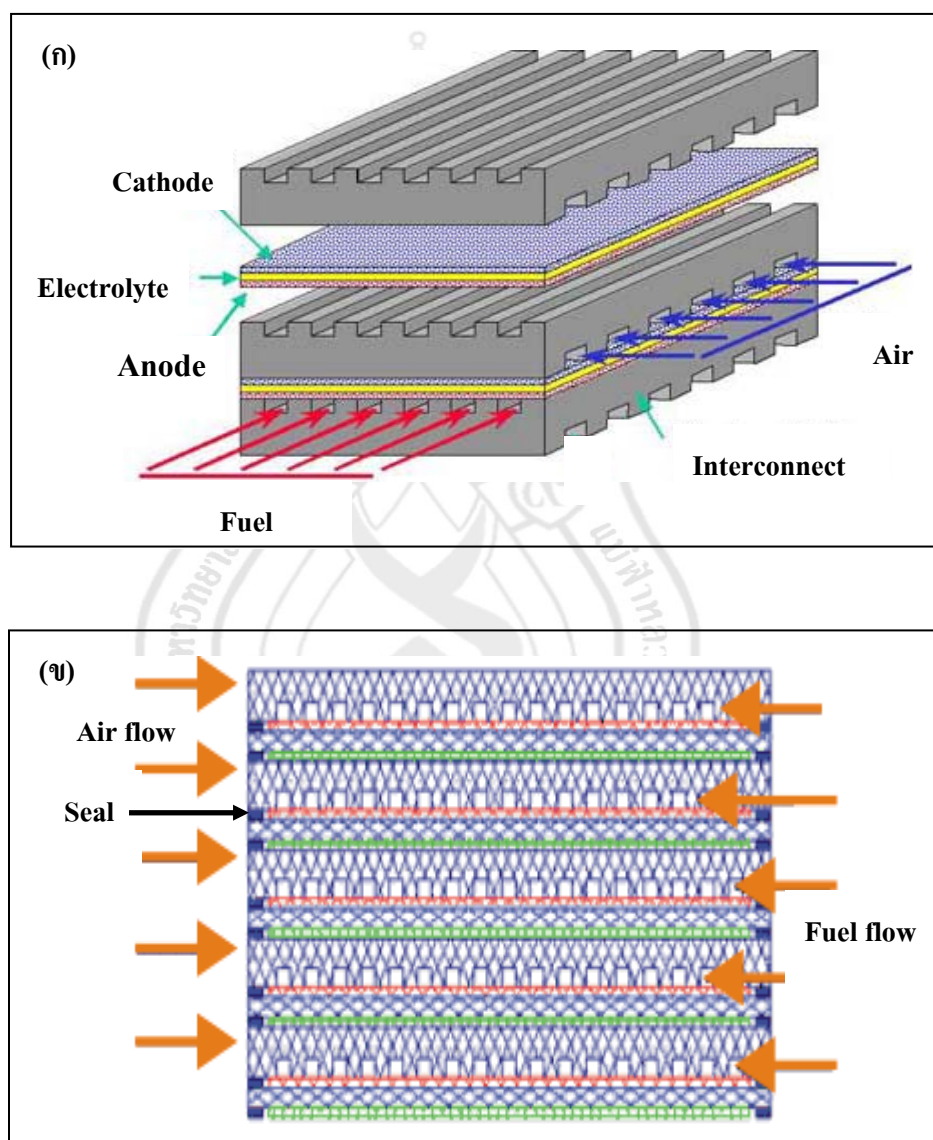
บริเวณที่จะปิดรอยรั่วของแก๊สจึงอยู่ห่างจากจุดศูนย์กลางของแหล่งให้ความร้อน ส่วนข้อเสียคือให้กระแสไฟฟ้าต่อหน่วยพื้นที่น้อยกว่าแบบแผ่น (Xue, Tang & Sammes, 2005)



รูปที่ 2.2 รูปแบบโครงสร้างเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง: (ก) แบบท่อ (Tubular design)
(ข) การต่ออนุกรมของเซลล์แบบท่อ (Westinghouse, 2550: ระบบออนไลน์)

2.4.2 รูปแบบโครงสร้างเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งรูปแบบแผ่น

เซลล์เชื้อเพลิงจะขึ้นรูปให้มีลักษณะเป็นแผ่นดังแสดงในรูปที่ 2.3ก นิยมขึ้นรูปด้วยวิธีแบบแผ่น (Tape casting) โดยอิเล็กโทรดเป็นชั้นบางๆ และประกอบด้วยชั้นของคาโทดและแอโนดทั้งสองด้าน ตัวเชื่อมประสานจะทำเป็นช่อง เพื่อให้แก๊สเชื้อเพลิงและอากาศสามารถไหลผ่านได้ดังรูป 2.3ข



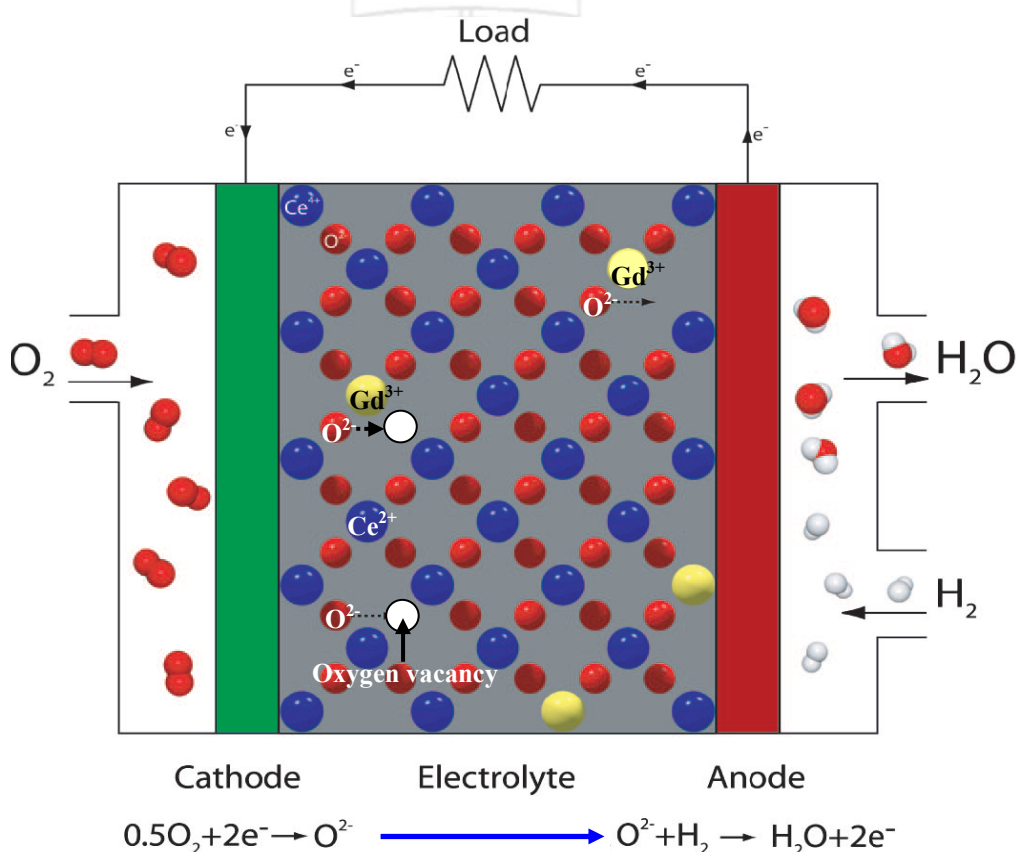
รูปที่ 2.3 รูปแบบโครงสร้างเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (ก) แบบแผ่น (Planar design)

(ข) การต่ออนุกรมของเซลล์แบบแผ่น (Weber A, 2550)

ข้อดีของเซลล์รูปแบบแผ่นคือ มีปริมาณความหนาแน่นของกระแสต่อหน่วยพื้นที่มาก แต่เซลล์ต้องมีการปิดรอยร้าวของแก้วในทุกด้านของเซลล์ จึงจะเลือกวัสดุในการปิดรอยร้าวของแก้วที่ต้องทนอุณหภูมิสูงพวกแก้ว (glass) หรือแก้วเซรามิกที่มีการเจือสารประกอบออกไซด์ของแบเรียม อลูมินา และซิลิกา ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ซึ่งราคาแพง (Mistler & Twinaime, 2000)

2.5 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งจะมีขั้วคาโทดและขั้วแอโนดประกอบอยู่ทั้งสองด้านของอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งระหว่างขั้วทั้งสองจะมีวัสดุเชื่อมประสานต่อเชื่อมถึงกัน เพื่อให้เป็นทางให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ครบวงจรดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (EBZ, 2550: ระบบออนไลน์)

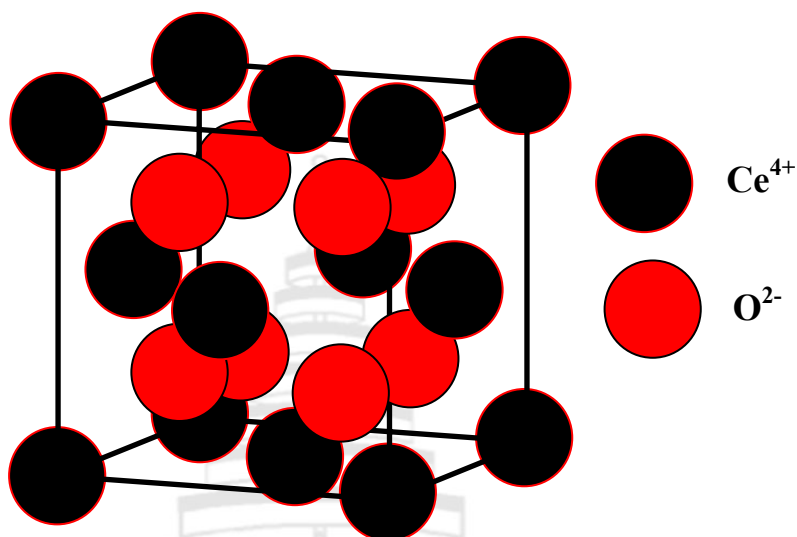
หลักการการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งเริ่มต้นจากแก๊สเชื้อเพลิง ซึ่งโดยทั่วไปจะใช้แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen, H_2) หรือแก๊สมีเทน (Methane, CH_4) เคลื่อนที่ผ่านขั้วแอโนดซึ่งมีความพรุนตัว เมื่อให้ความร้อนกับระบบแก๊สไฮโดรเจนจะแตกตัวเป็นไฮโดรเจนไอออน (H^+) กับอิเล็กตรอน (e^-) ที่ขั้วแอโนด โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านวัสดุเชื่อมประสานพวกแลนทานัมโครไมต์ (Lanthanum Chromite) หรือวัสดุอัลลอยด์ ซึ่งจะสามารถนำอิเล็กตรอนมายังขั้วคาโทด แก๊สออกซิเจน (O_2) ที่อยู่ด้านคาโทดจะรับอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่จากขั้วแอโนด ทำให้เปลี่ยนเป็นออกซิเจนไอออน (O^{2-}) เคลื่อนที่ผ่านช่องว่างออกซิเจน (Oxygen vacancies) ภายในอิเล็กโตรไลต์ ที่เกิดจากการเจือสารประกอบที่มีเลขออกซิเดชันต่ำกว่า (M^{3+}) ในซีเรีย ออกซิเจนไอออนที่ข้ามผ่านชั้นอิเล็กโตรไลต์จะรวมตัวไฮโดรเจนไอออนที่ขั้วแอโนด เกิดเป็นน้ำ ทำให้ระบบเกิดกระแสไฟฟ้าไหลครบวงจร (Daun, 2005) ซึ่งสามารถอธิบายปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระบบด้วยสมการที่ 2.1-2.3



2.6 ลักษณะโครงสร้างของซีเรียอิเล็กโตรไลต์

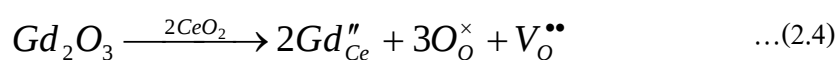
ธาตุซีเรีย (Ce) เป็นธาตุกลุ่มหายาก (Rare earth element) เป็นธาตุโลหะกลุ่มแลนทานไนด์ (Lanthanide group) ธาตุซีเรียที่มีบริสุทธิ์จะมีสีเหลืองอ่อน มวลอะตอมเท่ากับ 140.166 กรัมต่อโมล รัศมีไอออนของธาตุซีเรียมีค่าประมาณ 0.097 นาโนเมตร จากการวิเคราะห์ทางเคมีพบว่าธาตุซีเรียสามารถเกิดเป็นไอออนได้ 2 ชนิดคือ Ce^{4+} เรียกว่าซีริกไอออน (Ceric ion) และ Ce^{3+} เรียกว่า ซีรัสไอออน (Cerous ion) โดยทั่วไปซีเรียไอออนจะอยู่ในรูปของ Ce^{4+} เนื่องจากเป็นชนิดที่มีความเสถียร เมื่อ Ce^{4+} รวมกับออกซิเจนจะเกิดเป็นซีเรียออกไซด์ (CeO_2) มีจุดหลอมเหลวประมาณ $2,750^\circ C$ ซึ่งมีการจัดเรียงโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกฟลูออไรต์ ใน 1 หน่วยเซลล์ของซีเรียจะประกอบด้วยไอออนบวกของซีเรีย (Ce^{4+}) จัดเรียงอยู่ตรงบริเวณมุมทั้ง 8 ของหน่วยเซลล์ และบริเวณผิวหน้าทั้ง 6 หน้า ซึ่งใน 1 หน่วยเซลล์จะมีซีเรียไอออนรวม 4 ไอออน ส่วนไอออนลบ

ของออกซิเจน (O^{2-}) จำนวน 8 ไอออนจะเข้าไปอยู่ในช่องว่างภายในโครงสร้างที่เรียกว่า Tetrahedral hole (Andersson, et al., 2005) ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 โครงสร้างฟลูออไรต์ของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2)

ค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของซีเรียมออกไซด์หรือซีเรียเท่ากับ 7.22 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal Expansion Coefficient) ประมาณ 11.8×10^{-6} ต่อเคลวิน (Sameshima, et al., 1999) เมื่อมีการเจือออกไซด์ของสารประกอบอื่นที่มีเลขออกซิเดชันต่ำกว่าในโครงสร้างของซีเรีย โดยที่สารประกอบออกไซด์ดังกล่าวจะต้องมีโครงสร้างผลึกและรัศมีไอออนใกล้เคียงกับซีเรีย ซึ่งโดยทั่วไปสารประกอบออกไซด์ที่เจือจะมีเลขออกซิเดชันเป็น +2 (RO) เช่น CaO หรือ +3 (R_2O_3) เช่น แกโดลิเนียม ซามาเรีย และ อิทเทรีย เป็นต้น ซึ่งสามารถอธิบายด้วยการแทนที่ของแกโดลิเนียมในซีเรียได้ด้วยสมการที่ 2.4 ของ Kroeger – Vink (Bachanan, 1991) คือ



เมื่อเจือแกโคลิเนียมในซีเรียจะเกิดการแทนที่ของแกโคลิเนียมไอออน (Gd^{3+}) ในตำแหน่งของซีเรียมไอออน (Ce^{4+}) ทำให้ตำแหน่งดังกล่าวเกิดความเป็นลบ (Gd_{Ce}'') เนื่องจากเลขออกซิเดชันของแกโคลิเนียมไอออนมีค่าน้อยกว่าซีเรียมไอออน ไอออนลบหรือออกซิเจนไอออนของแกโคลิเนียมจะแทนที่ในตำแหน่งออกซิเจนเดิมในโครงสร้างของซีเรีย ($O_O^\times$) แต่จะแทนที่ไม่ครบทุกตำแหน่ง ทำให้ออกซิเจนไอออนเดิมที่เหลือเกิดการย้ายตำแหน่งและทิ้งให้ตำแหน่งเดิมนั้นกลายเป็นช่องว่าง เรียกช่องว่างที่เกิดขึ้นนี้ว่า ช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancy, $V_O^{\bullet\bullet}$) ที่มีความเป็นบวก (+2) กรณีที่ไอออนที่เจืออยู่ในรูปที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 จะต้องใช้ไอออนบวกจำนวน 2 ไอออนแทนที่ในโครงสร้างของซีเรียมไอออน ส่วนไอออนที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +2 ต้องใช้ไอออนบวกแทนที่ในซีเรียมไอออนจำนวน 1 ไอออน การเกิดขึ้นของช่องว่างออกซิเจนจะมีผลทำให้อิเล็กโตรไลต์มีความสามารถในการนำไอออนของออกซิเจน (O^{2-}) ในโครงสร้างผลึกได้ ดังนั้นการเจือแกโคลิเนียมที่มากขึ้น ช่องว่างออกซิเจนจะเกิดในโครงสร้างผลึกของซีเรียได้มากขึ้นด้วย ทำให้ออกซิเจนของออกซิเจนสามารถเคลื่อนที่ผ่านชั้นอิเล็กโตรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งได้เร็วขึ้น อิเล็กโตรไลต์จึงแสดงความสามารถในการนำไอออนที่ดี แต่ปริมาณการเจือที่มากเกินไป จะทำให้ค่าการนำไอออนลดลง เนื่องจากการแทนที่ของแกโคลิเนียมในซีเรียซึ่งรัศมีไอออนแตกต่างกัน ทำให้ความยาวของแลตทิซในโครงสร้างผลึกของซีเรียเปลี่ยนไป โครงสร้างผลึกของซีเรียจึงเกิดการเสียรูป (Inaba, et al., 1999) นอกจากนี้การเจือที่มากเกินไปยังส่งผลทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจน ($V_O^{\bullet\bullet}$) ที่มีประจุเป็นบวกเพิ่มขึ้น ซึ่งตำแหน่งการเกิดช่องว่างออกซิเจนที่ใกล้กันจะทำให้บริเวณนั้นมีความเป็นบวกที่สูง เมื่อออกซิเจนไอออนเคลื่อนที่มายังบริเวณดังกล่าวจะเกิดการดึงดูดออกซิเจนไอออน ดังนั้นออกซิเจนไอออนจึงจำเป็นต้องใช้พลังงานกระตุ้นเพิ่มขึ้น เพื่อให้สามารถเคลื่อนที่เอาชนะแรงดึงดูดนี้ ปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นเหตุผลหนึ่งที่นำมาใช้อธิบายผลของค่าการนำไอออนของอิเล็กโตรไลต์ที่ลดลง เมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้น

2.7 การนำไอออนของสารประกอบออกไซด์ในระบบซีเรีย

จากการทบทวนเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการนำไอออนของอิเล็กโตรไลต์พบว่า มีการใช้สารเซอร์โคเนียซึ่งทำให้เสถียรด้วยการเจืออิตเทรีย (Yttria stabilized zirconia; YSZ) ทำเป็นอิเล็กโตรไลต์ สามารถให้ค่าการนำไอออนในช่วงอุณหภูมิประมาณ 900-1000°C (Sahibzada, et al., 1999) ทำให้ต้องใช้วัสดุเชื่อมประสานและตัวปิดรอยร้าวของแก๊สที่ต้องทนอุณหภูมิที่สูงได้ ซึ่งมีราคาแพง จึงได้มีการพัฒนาเพื่อลดอุณหภูมิการใช้งานลง โดยพบว่าการทำให้ความหนาของ

อิเล็กโตรไลต์ลดลงด้วยการขึ้นรูปแบบต่างๆ เช่นการหล่อแผ่น (Tape casting) หรือการเปลี่ยนสารประกอบออกไซด์หลัก โดยใช้สารประกอบออกไซด์ซีเรียเจือด้วยสารประกอบที่มีเลขออกซิเดชันต่ำกว่า (aliovalent) เช่น Gd_2O_3 , Sm_2O_3 และ Y_2O_3 พบว่าสามารถให้ค่าการนำไอออนที่สูงกว่า YSZ แล้วยังสามารถเกิดการนำไอออนที่อุณหภูมิใช้งานในช่วงประมาณ $500-800^{\circ}C$ (Zhang, et al., 2005) ซึ่งต่ำกว่า YSZ ปัจจุบันพบว่าสารประกอบซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียมออกไซด์ (Gd_2O_3 -doped CeO_2 ; GDC) และสารประกอบซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียออกไซด์ (Sm_2O_3 -doped CeO_2 ; SDC) ได้รับความสนใจจากนักวิจัยหลายกลุ่มในการศึกษาเพื่อพัฒนาคุณสมบัติให้สามารถใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น

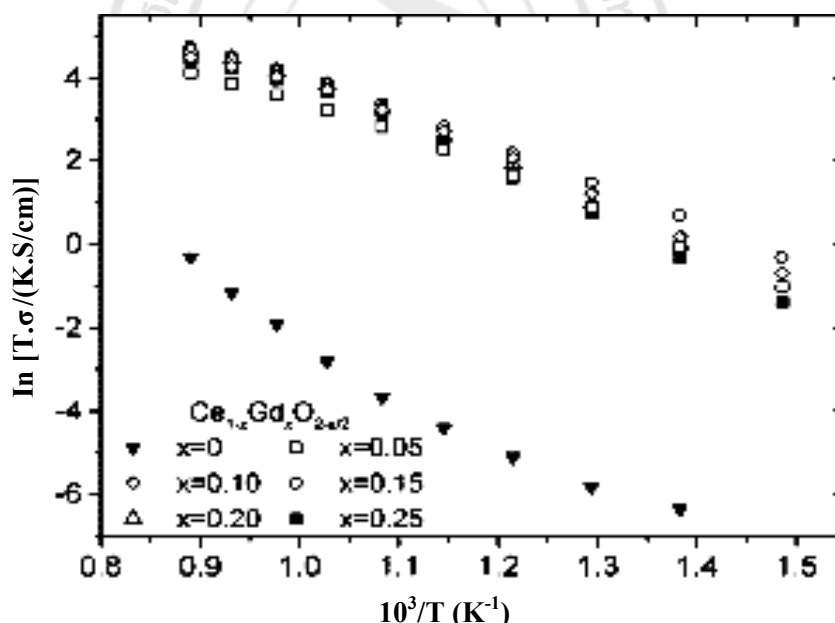
2.7.1 สารประกอบซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียมออกไซด์ (Gd_2O_3 -doped CeO_2 ; GDC)

สารประกอบแกโดลิเนียมออกไซด์ (Gd_2O_3) มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกฟลูออไรต์ มีรัศมีไอออนของแกโดลิเนียมประมาณ 0.105 นาโนเมตร (Mogensen Sammes & Tompsett, 2000) ซึ่งค่าความยาวรัศมีและโครงสร้างที่ใกล้เคียงกับซีเรีย จึงได้รับความสนใจนำแกโดลิเนียมมาเจือในซีเรีย เพื่อเป็นตัวอิเล็กโตรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดของแข็ง การศึกษาผลการนำไอออนของซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียมยังมีการศึกษาเปรียบเทียบกับซีเรียที่เจือด้วยธาตุหายากตัวอื่น ซึ่งมีเลขออกซิเดชัน $2+$ หรือ $3+$ ส่งผลให้ในโครงสร้างของซีเรียเกิดช่องว่างออกซิเจนเพิ่มขึ้น ซึ่งช่องว่างออกซิเจนดังกล่าวจะทำให้ไอออนออกซิเจนสามารถเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโตรไลต์ได้มากขึ้น จากงานวิจัยของ Steele (Steele, 2000) ได้เปรียบเทียบค่าการนำไอออนของแกโดลิเนียม ซามาเรีย และอิตเทรียมที่เจือในซีเรียพบว่า ซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม สามารถให้ค่าการนำไอออนสูงกว่าซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียหรืออิตเทรียม โดยวัดที่อุณหภูมิ $500^{\circ}C$ สามารถแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ค่าการนำไอออนของสารประกอบซีเรียที่เจือด้วยออกไซด์ของธาตุต่างๆที่อุณหภูมิ $500^{\circ}C$ (Steele, 2000)

สารประกอบ	ค่าการนำไอออน ($S.cm^{-1}$)
$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$	0.0095
$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$	0.0053
$Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{1.95}$	0.0033
$Ce_{0.887}Y_{0.113}O$	0.0087

งานวิจัยของ Steele ยังได้ศึกษาผลของปริมาณการเจือแกโคลิเนียมในซีเรียที่ปริมาณการเจือแกโคลิเนียม 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยโมลพบว่า การเจือแกโคลิเนียมที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมลให้ค่าการนำไอออนเท่ากับ 0.0095 S.cm^{-1} โดยวัดที่อุณหภูมิ 500°C มีค่าสูงกว่าปริมาณการเจือแกโคลิเนียมที่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ซึ่งสามารถวัดค่าการนำไอออนได้เท่ากับ 0.0053 S.cm^{-1} ที่อุณหภูมิเดียวกัน เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Kuppasami และคณะ (Kuppasami, et al., 2007) ได้ศึกษาผลของการเจือแกโคลิเนียมในซีเรียที่อัตราส่วนการเจือแกโคลิเนียม 5 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ชิ้นงานเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1550°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าปริมาณการเจือแกโคลิเนียมที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมล สามารถให้ค่าการนำไอออนที่สูงสุดเท่ากับ 0.196 S.cm^{-1} ที่อุณหภูมิ 700°C ซึ่งให้ผลการทดลองแตกต่างกับงานวิจัยของ Zha และคณะ (Zha, Xia & Meng, 2003) ซึ่งได้ศึกษาผลของการเจือแกโคลิเนียมในซีเรียที่อัตราส่วนการเจือแกโคลิเนียมในช่วง 0- 25 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ชิ้นงานเตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม เผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงพบว่า GDC ให้ค่าการนำไอออนที่สูงกว่าซีเรียบริสุทธิ์อย่างเห็นได้ชัด และผลของปริมาณการเจือแกโคลิเนียมที่ 15 เปอร์เซ็นต์โดยโมล สามารถให้ค่าการนำไอออนสูงสุด โดยสามารถแสดงค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนโดยวัดที่อุณหภูมิช่วง $400\text{-}850^{\circ}\text{C}$ แสดงได้ในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ค่าการนำไอออนของซีเรียที่เจือด้วยแกโคลิเนียมที่อัตราส่วนต่างๆ โดยวัดที่อุณหภูมิช่วง $400\text{-}850^{\circ}\text{C}$ (Zha, Xia & Meng, 2003)

ผลการศึกษาผลปริมาณการเจือแกโคลิเนียมในซีเรียที่แตกต่างกันเป็นเหตุผลหนึ่งที่มีการศึกษาวิจัยอย่างกว้างขวาง เพื่อยืนยันปริมาณการเจือแกโคลิเนียมที่เหมาะสมที่สุด จากงานวิจัยของ J.Ma และคณะ (Ma J, et al., 2004) ได้รวบรวมผลการศึกษาปริมาณการเจือแกโคลิเนียมในซีเรีย ที่สามารถทำให้ค่าการนำไอออนสูงสุด โดยวัดที่อุณหภูมิ 750°C ของนักวิจัยกลุ่มต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.3 ซึ่งจะเห็นว่ายังมีข้อขัดแย้งของปริมาณการเจือแกโคลิเนียมในซีเรียที่แน่นอน ที่มีผลทำให้การนำไอออนดีที่สุด ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะศึกษาเพื่อเข้าใจผลของปริมาณการเจือแกโคลิเนียมในซีเรียที่มีต่อค่าการนำไอออน

ตารางที่ 2.3 แสดงการเปรียบเทียบค่าการนำไอออนของสารประกอบซีเรียที่เจือด้วยแกโคลิเนียมอัตราส่วนต่างๆ วัดที่อุณหภูมิ 750°C (Ma, et al., 2004)

สารประกอบ	ค่าการนำไอออน (S.cm ⁻¹)
Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{2-x}	0.059
Ce _{0.82} Gd _{0.18} O _{2-x}	0.026
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-x}	0.057
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-x}	0.033
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-x}	0.065

2.7.2 สารประกอบซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียมออกไซด์ (Sm₂O₃-doped CeO₂; SDC) สารประกอบซามาเรียมออกไซด์ (Sm₂O₃) มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกฟลูออไรต์ มีรัศมีไอออนประมาณ 0.109 นาโนเมตร (Mogensen, Sammes & Tompsett, 2000) ซามาเรียมมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +3 เมื่อเจือลงในซีเรียจะทำให้เกิดช่องว่างอิเล็กตรอนในโครงสร้างของซีเรีย จากลักษณะเฉพาะดังกล่าวทำให้สารประกอบออกไซด์ของซามาเรียมเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่จะนำมาศึกษาผลของการเจือซามาเรียมในเจือซีเรียเพื่อพัฒนาใช้เป็นอิเล็กโตรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง จากการค้นคว้าวิจัยของ Kim และคณะ (Kim & Lee, 2000) เกี่ยวกับค่าการนำไอออนของซีเรียที่เจือด้วยออกไซด์ 5 ชนิดคือ Y₂O₃, Sm₂O₃, Nd₂O₃, Pr₂O₃ และ La₂O₃ พบว่าซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียมแสดงค่าการนำไอออนที่สูงสุดเช่นเดียวกับงานวิจัยของ Balazs และคณะ (Balazs & Glass, 1995) ซึ่งพบว่าความสามารถในการนำไอออนของสารซีเรียบริสุทธิ์จะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อมีการเจือออกไซด์ของธาตุกลุ่มที่มีเลขออกซิเดชันต่ำกว่า และเมื่อเปรียบเทียบค่าการนำ

ไอออนกับชนิดของออกไซด์ที่เจือในซีเรีย ที่อุณหภูมิ 600°C พบว่า ซีเรียที่เจือด้วยออกไซด์ของ ซามาเรีย และแกโดลิเนียม ให้ค่าการนำไอออนที่สูงใกล้เคียงกัน ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าสารประกอบ ซีเรียที่เจือด้วยซามาเรียออกไซด์มีความสามารถในการเป็นตัวอิเล็กโทรไลต์ที่ดีใกล้เคียงกับ สารประกอบซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียมออกไซด์ และจากงานวิจัยของ Perez และคณะ (Perez, et al., 2003) ได้ศึกษาเปรียบเทียบการนำไอออนของ $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ และ $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ โดยทำการเผา แคลไซน์ (Calcine) ที่อุณหภูมิ 600-1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วทดสอบความเป็นผลึกด้วย เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) จากนั้นนำผงผสมที่ได้อัดขึ้นรูปเป็นทรงกระบอก และทำการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่า สารประกอบทั้ง $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ และ $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ เกิดโครงสร้างคิวบิกฟลูออไรต์ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ตั้งแต่ 600°C ขึ้นไป และจากผลการทดสอบค่าการนำไอออนของสารประกอบทั้งสอง พบว่า $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ มีความสามารถในการนำไอออนที่บริเวณรอยต่อของเกรนที่ดีกว่า $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ แต่จะมีการนำ ไอออนภายในเกรนน้อยกว่า และค่าการนำไอออนรวมของ $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ จะสูงกว่าของ $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ เพียงเล็กน้อยเท่านั้น

จากผลการเปรียบเทียบความสามารถของการนำไอออนของ GDC และ SDC พบว่า GDC สามารถให้ค่าการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนได้ดีกว่า SDC แต่ค่าการนำไอออนภายใน เกรนของ SDC จะเกิดได้ดีกว่า GDC ดังนั้นจึงมีแนวคิดว่าการเจือแกโดลิเนียมและ ซามาเรียในซีเรีย จะสามารถปรับปรุงค่าการนำไอออนบริเวณภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของ เกรนให้ดีขึ้นได้ ทั้งนี้ได้เลือก GDC เป็นสารหลัก เนื่องจากว่าขนาดรัศมีไอออนของ Gd^{3+} มีค่า ใกล้เคียงกับ Ce^{4+} มากกว่า Sm^{3+} ดังนั้นจึงน่าจะมีผลทำให้เกิดความเค้นในโครงสร้างของซีเรียได้ น้อยกว่า

2.7.3 การเติมสารช่วยอบผนึก

นอกจากการพัฒนาสมบัติการนำไอออนที่ดีแล้ว การเตรียมชิ้นงานเพื่อทดสอบยังต้องมีการพัฒนาควบคู่กันไป เพราะในกระบวนการผลิตจริงต้องคำนึงถึงพลังงานที่ต้องสูญเสียจาก ขั้นตอนการผลิตด้วย โดยพบว่า กระบวนการเผาอบผนึกเป็นขั้นตอนหนึ่งที่ใช้พลังงาน ค่อนข้างมาก เนื่องจากสารประกอบ GDC และ SDC จะเกิดการอบผนึกได้ที่อุณหภูมิที่สูงตั้งแต่ 1600°C ขึ้นไป ดังนั้นนักวิจัยหลายกลุ่มจึงได้ศึกษาเพื่อหาวิธีในการลดอุณหภูมิการอบผนึก จากการ ทบทวนเอกสารงานวิจัยพบว่า มีการใช้สารช่วยอบผนึกซึ่งเป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะ ทรานซิชันมาผสมในสารประกอบที่ใช้ทำอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง มีงานวิจัยหลายกลุ่มที่ให้ความสนใจเกี่ยวกับการลดอุณหภูมิการเผาอบผนึก เนื่องจากสารประกอบ ออกไซด์ของโลหะเหล่านี้จะมีจุดหลอมเหลวต่ำ การเติมลงในซีเรียเพียงเล็กน้อยจะทำให้การหลอม

ตัวเกิดได้เร็วกว่าซีเรียบริสุทธิ เนื่องจากสารช่วยอบผนึกจะหลอมเป็นของเหลวแล้วแพร่ไปยังพื้นผิวของอนุภาคและจะไปเคลือบเป็นชั้นบางๆรอบอนุภาค ซึ่งทำให้แรงเสียดทานบริเวณพื้นผิวอนุภาคลดลง อนุภาคจึงสามารถเคลื่อนที่เข้าหากันได้เร็วขึ้น จากเหตุผลดังกล่าวทำให้อนุภาคเกิดการผนึกกัน (Densification) ที่อุณหภูมิต่ำลง

จากงานวิจัยของ Zhang และคณะ (Zhang, et al., 2001) ได้ศึกษาพฤติกรรมการอบผนึกและการเติบโตขนาดเกรนของซีเรีย (CeO_2) ที่เติมเฟอร์ริกออกไซด์ (Fe_2O_3) เป็นสารช่วยในการอบผนึกที่อัตราส่วน 0-10 เปอร์เซ็นต์โดยโมล หลังการเผาอบผนึกในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 1000°C - 1500°C พบว่า ที่อุณหภูมิการเผาอบผนึก 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซีเรียบริสุทธิให้ค่าเปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นสัมพัทธ์ประมาณ 82.6% ส่วนซีเรียที่เติมเฟอร์ริกออกไซด์ในอัตราส่วน 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ประมาณ 99.2% ซีเรียบริสุทธิมีขนาดเกรนประมาณ 0.6 ไมโครเมตร และซีเรียที่เติมเฟอร์ริกออกไซด์ในอัตราส่วน 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมลมีขนาดเกรนประมาณ 6.4 ไมโครเมตร จากการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการเติมเฟอร์ริกออกไซด์ สามารถช่วยลดอุณหภูมิการเผาอบผนึกของสารประกอบซีเรียและทำให้ขนาดของเกรนมีการเติบโตเร็วขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า การเติมเฟอร์ริกออกไซด์มากกว่า 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมลขึ้นไป ที่อุณหภูมิการเผาอบผนึกสูงกว่า 1400°C จะเกิดรูพรุนและรอยแตกขนาดเล็กกระจัดกระจาย (micro crack) บริเวณรอยต่อของเกรน (Zhang, et al., 2004)

นอกจากการใช้เฟอร์ริกออกไซด์เป็นตัวช่วยลดอุณหภูมิการเผาอบผนึก ยังมีการใช้สารประกอบออกไซด์อื่น เช่น แมงกานีสออกไซด์ (MnO_2) หรือโคบอลต์ออกไซด์ (CoO) เป็นสารช่วยอบผนึก (Jud, Huwiler & Gauckler, 2005) ในงานวิจัยของ Zhang และคณะ (Zhang, et al., 2002) ได้อธิบายผลการเจือแมงกานีสออกไซด์ในซีเรียพบว่า การเจือแมงกานีสออกไซด์ที่ 1 เปอร์เซ็นต์โดยโมลช่วยให้ซีเรียมีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงกว่าซีเรียบริสุทธิประมาณ 200°C เมื่อเผาอบผนึกที่ 1300°C แต่การเติมแมงกานีสออกไซด์มีผลทำให้เกรนเติบโตขึ้นผิดปกติอย่างรวดเร็ว และ Zhang และคณะยังศึกษาการเติมโคบอลต์ออกไซด์ 0.25 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ลงในสารประกอบออกไซด์ซีเรีย ทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานเพิ่มขึ้นถึง 99 เปอร์เซ็นต์ หลังจากอบผนึกที่อุณหภูมิเพียง 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อเทียบกับสารซีเรีย (CeO_2) บริสุทธิซึ่งมีความหนาแน่นสัมพัทธ์เพียง 96 เปอร์เซ็นต์ หลังจากการอบผนึกที่อุณหภูมิ 1525°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ส่วนงานวิจัยของ Kleinlogel (1999) และคณะ Kleinlogel (Kleinlogel & Gauckler, 1999) ซึ่งได้ทำการศึกษาพฤติกรรมการอบผนึกของ GDC พบว่า หลังจากเผาอบผนึกที่ 1000°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ชิ้นงาน GDC ที่ไม่ได้เติมโคบอลต์ออกไซด์ มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ 92 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเติมโคบอลต์ออกไซด์ในปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน

เพิ่มขึ้นเป็น 98 เปอร์เซ็นต์ และการเติมโคบอลต์ออกไซด์ที่ 1 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ขึ้นงานเพิ่มขึ้นเป็น 99 เปอร์เซ็นต์ หลังจากเผาอบผนึกที่อุณหภูมิเพียง 900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2.8 หลักการวัดการนำไฟฟ้าด้วยเทคนิค Impedance spectroscopy

งานวิจัยนี้สนใจที่จะพัฒนาความสามารถในการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งขั้นตอนการวัดสมบัติทางไฟฟ้านี้ด้วยเทคนิค Impedance spectroscopy เป็นขั้นตอนที่สำคัญอย่างมาก จากการทบทวนเอกสารของ Macdonald เกี่ยวกับเทคนิคนี้พบว่า มีการใช้หลักการพื้นฐานจากการวัดการเปลี่ยนแปลงของแอมพลิจูด (Amplitude) และการเลื่อนของเฟส (Phase shift) หลังจากที่ได้รับค่าความต่างศักย์ที่ความถี่ช่วงต่างๆ แก้วสดู โดยแสดงออกมาในรูปของกราฟครึ่งวงกลม ดังรูปที่ 2.7 กราฟที่ได้จะอธิบายเกี่ยวกับสมบัติการนำไอออนและลักษณะทางจุลภาคของวัสดุ เนื่องจากพฤติกรรมที่แสดงการเป็นตัวต้านทานไฟฟ้าและตัวเก็บประจุจะมีค่าแตกต่างกันในวัสดุแต่ละชนิด อิเล็กโทรไลต์ชนิดออกไซด์ของแข็งมีวงจรไฟฟ้าที่สมมูล (equivalent circuit) คือประกอบด้วยตัวต้านทานไฟฟ้าและตัวเก็บประจุ (RC) ซึ่งต่อกันแบบขนานเป็นวงจรไฟฟ้า แสดงในรูปที่ 2.7(ก) (Macdonald, 1987) ความต้านทานเชิงซ้อนสามารถหาค่าได้จากสมการ

$$Z = (1/R + j\omega C)^{-1} \quad \dots(2.5)$$

ซึ่งสามารถจัดใหม่ได้เป็น

$$Z = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{R(\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} \quad \dots(2.6)$$

ถ้าความต้านทานเชิงซ้อน (Z) มีค่าเป็นดังสมการ

$$Z = Z' + jZ'' \quad \dots(2.7)$$

ตำแหน่งของ Z' และ Z'' คือส่วนจริงและส่วนจินตภาพตามลำดับ โดยส่วนจริงและส่วนจินตภาพของความต้านทานเชิงซ้อน (Impedance) ที่ความถี่เฉพาะค่าหนึ่งสามารถเขียนได้เป็น

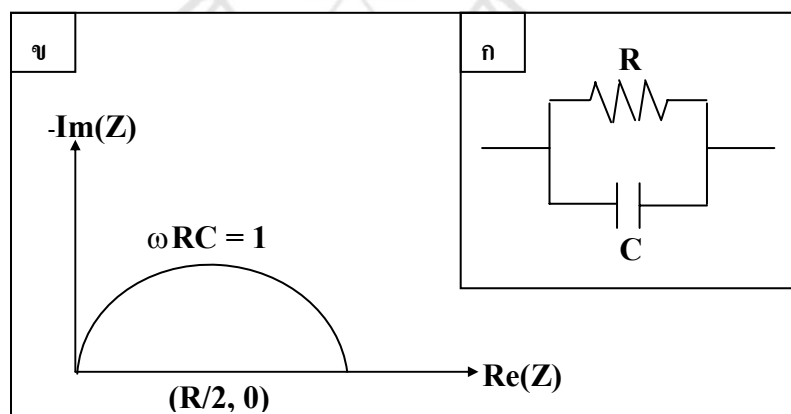
$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (\text{ส่วนจริง}) \quad \dots(2.8)$$

$$Z'' = \frac{R(\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} \quad (\text{ส่วนจินตภาพ}) \quad \dots(2.9)$$

แทนสมการ (2.8) และ (2.9) ลงในสมการ (2.7) และตัด ω ออกไปจะได้สมการ (2.10)

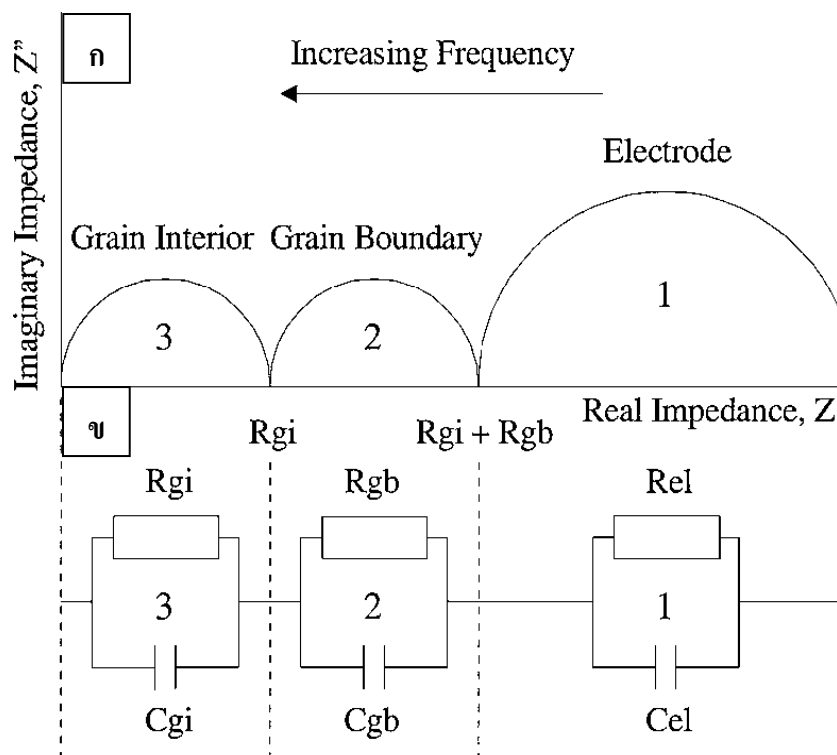
$$(Z' - \frac{R}{2})^2 + (Z'')^2 = (\frac{R}{2})^2 \quad \dots(2.10)$$

เมื่อเขียนเป็นกราฟแสดงความต้านทานเชิงซ้อนของ Z' และ Z'' สมการที่ 2.10 จะมีลักษณะเป็นวงกลมรัศมี $R/2$ มีจุดศูนย์กลางที่จุด $(R/2, 0)$ แต่ส่วนจินตภาพจะถูกตัดในส่วนที่เป็นลบในสมการที่ 2.9 ดังนั้นสัญญาณตอบสนองของวงจร RC จึงเป็นครึ่งวงกลม ซึ่งแสดงในรูปที่ 2.7(ข)



รูปที่ 2.7 (ก) วงจรขนานของ RC (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ของความต้านทานเชิงซ้อนของวงจร RC แบบขนาน (Coster & Chilcott, 1996)

สำหรับอิเล็กโทรไลต์ของแข็งเมื่อทดสอบด้วยเทคนิค Impedance spectroscopy จะสามารถแสดงผลออกมาเป็นกราฟรูปส่วนโค้งครึ่งวงกลม 3 ส่วน ดังแสดงในรูปที่ 2.8ก ส่วนโค้งครึ่งวงกลมแต่ละส่วนเกิดขึ้นจากค่า RC เนื่องจากค่า RC ในบริเวณภายในเกรน ($R_{gb}C_{gb}$) ขอบเกรน ($R_{gb}C_{gb}$) ของอิเล็กโทรไลต์ และอิเล็กโทรด (R_eC_e) จะให้ค่าที่แตกต่างกัน แสดงเป็นวงจรไฟฟ้าดังรูปที่ 2.8ข



รูปที่ 2.8 วงจรไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์และอิเล็กโทรด (ข) การเขียนแบบวงจรไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์และอิเล็กโทรด (Chiistie & Berkel, 1996)

Badwal และ Drennan (1999) ได้อธิบายการเกิดขึ้นของเส้นโค้งครึ่งวงกลมเกี่ยวข้องกับแต่ละบริเวณของวัสดุว่า ส่วนโค้งครึ่งวงกลมที่ 1 จะเกิดที่ค่าความถี่ต่ำ (<10 kHz) เป็นผลจากประจุระหว่างผิวสัมผัสของอิเล็กโทรดกับอิเล็กโทรไลต์ และปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ผิวสัมผัสหรือบริเวณใกล้เคียง ส่วนโค้งครึ่งวงกลมที่ 2 เกิดที่ค่าความถี่ปานกลาง (1 kHz-100 kHz) จะเกี่ยวข้องกับการเกิดเฟสใหม่หรือสารแปลกล้อมบริเวณขอบเกรน และส่วนโค้งครึ่งวงกลมที่ 3 จะเกิดที่ค่าความถี่สูง (>10 kHz) ซึ่งเกิดจากไดอิเล็กทริกโพลาไรเซชัน (Dielectric polarisation) ภายในเกรน สามารถหาค่าความต้านทานในแต่ละบริเวณได้จาก จุดตัดของส่วนโค้งครึ่งวงกลมที่ 1, 2 และ 3 บนแกน X ให้ค่าความต้านทานของอิเล็กโทรด (R_{el}) ภายในเกรน (R_{gi}) และขอบเกรน (R_{gb}) ตามลำดับ ขณะที่ค่าการเก็บประจุที่ขอบเกรน (C_{gb}) และภายในเกรน (C_{gi}) หาได้จากการใช้สมการ $\omega_{max}RC=1$ กับความถี่สูงสุดที่ได้จากส่วนโค้ง (2) และ (3) เมื่อคูณความต้านทานภายในเกรน (R_{gi}) และขอบเกรน (R_{gb}) ด้วยอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ตัดขวางกับความหนาของชั้นตัวอย่าง (A/l) จะได้

ค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานภายในเกรน (ρ_{gi}) และขอบเกรน (ρ_{gb}) ตามลำดับ จากนั้นนำไปคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าจากส่วนกลับของค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทาน ($\sigma = 1/\rho$)

ค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานของอิเล็กโตรไลต์ภายในเกรนและขอบเกรน (ρ_{gi} และ ρ_{gb}) จะเพิ่มขึ้นแบบยกกำลัง (Exponential) เมื่อมีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ดังนั้นเมื่อเขียนความสัมพันธ์ให้อยู่ในรูปของการนำไฟฟ้าจะเป็นดังสมการที่ 2.11 ซึ่งเป็นสมการของ Arrhenius

$$\sigma T = \sigma_o \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad \dots(2.11)$$

σ คือ ค่าการนำไอออนของวัสดุอิเล็กโตรไลต์

σ_o คือ ค่าคงที่ของปัจจัยเริ่มต้นที่มีผลต่อการนำไฟฟ้าของวัสดุ (Pre-exponential factor)

Q คือ พลังงานกระตุ้นในการทำให้ไอออนเกิดการเคลื่อนที่

k คือ ค่าคงที่ของโบลซ์มาน (Boltzmann's constant) มีค่าเท่ากับ 1.381×10^{-23} จูลต่อเคลวิน

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์

ความสัมพันธ์ของสมการ Arrhenius มีการนำมาใช้กันอย่างกว้างขวางในการพิจารณาค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนสำหรับอิเล็กโตรไลต์ของแข็ง เมื่อนำสมการ Arrhenius มาพล็อตกราฟเส้นตรงจะสามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อยู่ติดกันของวัสดุอิเล็กโตรไลต์ได้จากความชันของกราฟที่พล็อตระหว่าง $\ln \sigma T$ และส่วนกลับของอุณหภูมิ ($1/T$) ซึ่งจะได้เป็นเส้นตรงหนึ่งเส้น ถ้านำสมการของ Arrhenius มาใช้กับค่าการนำไอออนภายในเกรน (σ_{gi}) และขอบเกรน (σ_{gb}) จะสามารถเขียนสมการใหม่ได้เป็น

$$\sigma_{gi} T = \sigma_{ogi} \exp\left(-\frac{Q_{gi}}{kT}\right) \quad \dots(2.12)$$

หรือ

$$\sigma_{gb} T = \sigma_{ogb} \exp\left(-\frac{Q_{gb}}{kT}\right) \quad \dots(2.13)$$

σ_{ogi} และ σ_{ogb} คือ ค่าคงที่ pre-exponential factor และ Q_{gi} และ Q_{gb} คือ พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนตามลำดับ

เมื่อนำสมการ 2.12 และ 2.13 ถ้าพล็อตกราฟระหว่าง $\ln \sigma_{gi}$ หรือ $\ln \sigma_{gb}$ กับ $1/T$ ก็จะสามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรน (Q_{gi}) และขอบเกรน (Q_{gb}) ของอิเล็กโตรไลต์สามารถพิจารณาจากค่าความชันของกราฟตามความสัมพันธ์ของสมการต่อไปนี้

$$Q_{gi} = -k \cdot G_{gi} \quad \dots(2.14)$$

และ

$$Q_{gb} = -k \cdot G_{gb} \quad \dots(2.15)$$

ให้ G_{gi} และ G_{gb} คือ ค่าความชันที่ได้จากการพล็อตกราฟของ Arrhenius แสดงการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรน โดยหน่วยของพลังงานกระตุ้นจากทั้งสองสมการ คือ จูล และสามารถเปลี่ยนเป็นหน่วย eV (Electron volt) ได้จากการเทียบค่า 1 eV เท่ากับ 1.602×10^{-19} จูล

มีการค้นคว้ามากมายเพื่ออ้างอิง โดยพล็อตกราฟระหว่าง $\ln \sigma$ แทน $\ln \sigma T$ กับ $1/T$ ในการเปรียบเทียบข้อมูลจากแต่ละงานวิจัยจะต้องพิจารณาว่าเป็นข้อมูลที่มาจากการวัดความสัมพันธ์ $\sigma = \sigma_0' e^{-Q/kT}$ หรือ $\sigma T = \sigma_0 e^{-Q/kT}$ แต่ค่าพลังงานกระตุ้นจากสมการใดสมการหนึ่งข้างต้นสามารถเปลี่ยนกลับเป็นอีกสมการหนึ่งได้ สามารถการประมาณค่าที่ถูกต้องจากความสัมพันธ์

$$Q \cong Q' + kT \quad \dots(2.16)$$

และ

$$\sigma_0 = \sigma_0' e \quad \dots(2.17)$$

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

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัยและผลการทดลองขั้นตอนที่ 1

เพื่อให้การดำเนินการวิจัยครั้งนี้เป็นไปอย่างมีระบบ จึงได้มีการออกแบบขั้นตอนในการศึกษาวิจัยเป็น 3 ขั้นตอนหลักคือ

ขั้นตอนที่ 1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของวัตถุดิบเริ่มต้นและผลการเจือสารแกโดลิเนียมลงในซีเรีย (GDC)

ขั้นตอนที่ 2 การศึกษาผลการเจือสารแกโดลิเนียมและซามาเรียลงในซีเรีย (GSDC)

ขั้นตอนที่ 3 การศึกษาผลการเติมเฟอริกออกไซด์ในสารประกอบซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียมและซามาเรีย (FGSDC)

ผลการทดลองในแต่ละขั้นตอนจะมีความสัมพันธ์ต่อการเลือกนำมาใช้ในการทดลองขั้นต่อไป ซึ่งในบทนี้จะอธิบายรายละเอียดในการศึกษาขั้นตอนที่ 1 ดังนี้

3.1 วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1.1 ขั้นตอนการศึกษาสมบัติของผงวัตถุดิบเริ่มต้น

1. การศึกษาการกระจายตัวของขนาดอนุภาควัตถุดิบ

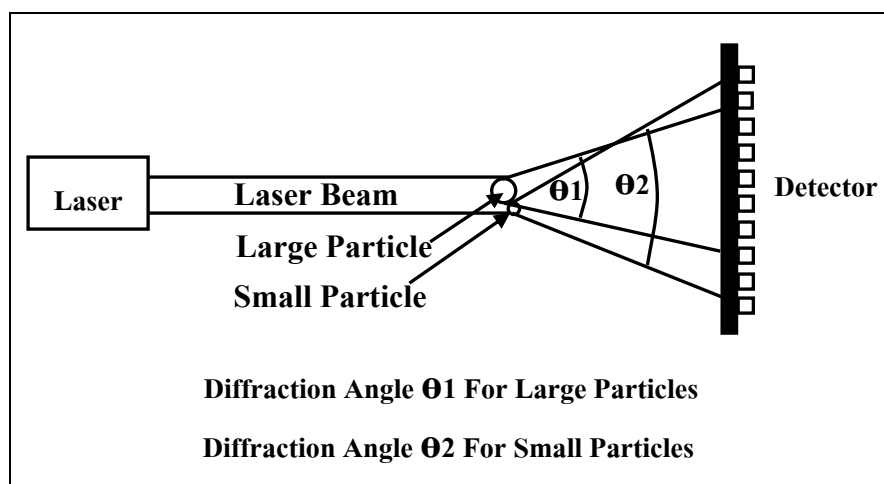
การศึกษานาอนุภาคของผงออกไซด์ซีเรีย แกโดลิเนียม และซามาเรียในงานวิจัยนี้มีขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานทดลองดังนี้ นำผงเซรามิก ได้แก่ ซีเรียออกไซด์หรือซีเรีย (CeO_2) (ความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ บริษัท Inframmat Advanced Material, USA) ส่วนแกโดลิเนียมออกไซด์หรือแกโดลิเนียม (Gd_2O_3) กับซามาเรียออกไซด์หรือซามาเรีย (Sm_2O_3) (ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.9 เปอร์เซ็นต์ บริษัท Metal Rare Earth, China) มาศึกษาการกระจายตัวของขนาดอนุภาคด้วยเครื่องวัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (Malvern รุ่น Mastersizer 2000+Hydro 2000 MU) โดยนำผงเซรามิกจำนวน 1 กรัม มากระจายตัวในน้ำที่ปราศจากไอออน (De-ionized water)

ปริมาณ 200 มิลลิลิตร แล้วนำไปวัดขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคโดยหยดสารผสมที่เตรียมลงในช่องใส่สารที่มีใบพัดปั่นและตัวสั่นแบบอัลตราโซนิก เพื่อช่วยให้อนุภาคของผงเซรามิกกระจายตัวได้ดี จากนั้นทำการวิเคราะห์ค่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาคและบันทึกค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาคจากเครื่องวิเคราะห์

ในการปรับปรุงวัสดุให้ได้สมบัติที่ต้องการ การกระจายตัวของขนาดอนุภาควัตถุดิบเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญ เนื่องจากผลการกระจายตัวของขนาดอนุภาควัตถุดิบสามารถใช้ในการทำนายพฤติกรรมของผงอนุภาคในกระบวนการผลิต เช่น ลักษณะการไหล การอัดตัว การเผา และผลกระทบต่อลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน เนื่องจากแรงผลักดัน (driving force) ในการเปลี่ยนอนุภาคผงให้กลายเป็นของแข็งนั้น กลไกการเกิดขึ้นจะพยายามลดพลังงานพื้นที่ผิว (surface energy) ถ้ากล่าวอีกนัยหนึ่งคือ รูปร่าง และพื้นที่ผิวมีความสัมพันธ์กับเทอร์โมไดนามิกส์ของการแน่นตัว (thermodynamics of densification) นอกจากนี้ยังเชื่อมโยงไปถึงจลศาสตร์ของการเกิดการแน่นตัว (kinetics of densification) อันเนื่องมาจากการสร้างพันธะระหว่างอนุภาค การเคลื่อนย้ายของรูพรุนและรอยต่อของเกรน ซึ่งขึ้นอยู่กับ mass transport ที่บริเวณผิวหน้าของอนุภาคนั้นเอง

เทคนิคการเลี้ยวเบนของเลเซอร์ (Laser Diffraction) เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ศึกษาการกระจายตัวของขนาดอนุภาคผงวัตถุดิบ หลักการของการเลี้ยวเบนของเลเซอร์ โดยแหล่งกำเนิดเลเซอร์ที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย คือ เลเซอร์ชนิดแก๊สฮีเลียม-นีออน (He-Ne gas laser) ซึ่งมีความยาวคลื่นประมาณ $0.63 \mu\text{m}$ (Ward-Smith, 2000) เมื่อมีอนุภาคกระจายตัวอยู่ในตัวกลางผ่านลำแสงชั่วระยะเวลาหนึ่ง สามารถอธิบายโดยใช้การประมาณของฟรอนโฮเฟอร์ (Fraunhofer approximation) คือ ความเข้มของแสงที่เกิดการเลี้ยวเบนมีความสัมพันธ์กับปริมาณของอนุภาคในแต่ละขนาด แต่มุมเลี้ยวเบนเป็นสัดส่วนผกผันกับขนาดของอนุภาค การใช้ตัวกรองแสง เลนส์ และตัวตรวจจับทางแสง ร่วมกับคอมพิวเตอร์ จะช่วยให้สามารถประมวลผลจากข้อมูลการเลี้ยวเบนเป็นการกระจายตัวของขนาดอนุภาคได้ เทคนิคนี้ไม่จำเป็นต้องทราบความหนาแน่นของวัสดุทดสอบ แต่สิ่งหนึ่งที่ต้องคำนึงอยู่เสมอคือ อนุภาคที่มีขนาดเล็กเกินช่วงความสามารถของเครื่องตรวจจับจะไม่ได้รับการบันทึก การประมาณของฟรอนโฮเฟอร์มีข้อจำกัดคือ อนุภาคต้องมีขนาดใหญ่กว่าความยาวคลื่นของแสงที่ใช้วัด แสดงได้ในรูปที่ 3.1 ถ้าใช้เลเซอร์ชนิดแก๊สฮีเลียม-นีออน อนุภาคว่าต้องมีขนาดใหญ่กว่า $25 \mu\text{m}$ (Allen, 1981) อนุภาคต้องทึบแสง และอนุภาคทุกขนาดต้องสามารถกระเจิงแสงออกไปอย่างมีประสิทธิภาพเท่ากัน จากข้อจำกัดเหล่านี้ ทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนในการวัดอนุภาคที่มีขนาดเล็กใกล้ความยาวคลื่นของแสง ซึ่งปัจจุบันได้มีการใช้ทฤษฎีของมี (Mie Theory) เพื่อให้สามารถวัดขนาดของอนุภาคในช่วง $0.1\text{-}2000 \mu\text{m}$ ได้อย่าง

ถูกต้อง แต่ทฤษฎีนี้ก็มีข้อจำกัดตรงที่จำเป็นต้องรู้ค่าดัชนีหักเห (refractive index) ของวัสดุที่นำมาทดสอบ และตัวกลาง รวมทั้งค่าดูดซับแสง (absorption) ของทั้งสองชนิดด้วย (Reed, 1988)



รูปที่ 3.1 อนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่าความยาวคลื่นของลำแสงเลเซอร์ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนแบบฟรอนโฮเฟอร์ (Fraunhofer diffraction) (Allen, 1981: ระบบออนไลน์)

2. การศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผงวัตถุคิบ

การเตรียมผงซีเรีย แกลโคลิเนีย และซามาเรียในการทดสอบลักษณะทางกายภาพสามารถทำได้โดยนำผงสารแต่ละตัวมา 1.00 กรัม กระจายใน Acetone ปริมาตรประมาณ 50 มิลลิเมตร นำไปวางไว้บนเครื่องสั่นแบบอัลตราโซนิก (Ultrasonic) เพื่อทำให้อนุภาคผงที่เกาะกัน (agglomerate) สามารถกระจายตัวได้ดีขึ้น จากนั้นนำผงที่กระจายอยู่ใน Acetone มาหยดลงบนแผ่นสไลด์ รอให้ Acetone ระเหยแล้วนำไปเคลือบผิวด้วยทอง โดยใช้เทคนิคสเปตเตอริง (Sputtering) จากนั้นนำชิ้นงานวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (JEOL รุ่น JSM-5410LV) โดยใช้การตรวจจับสัญญาณภาพแบบสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

3.1.2 ขั้นตอนการศึกษาสมบัติของชิ้นงานหลังอัดขึ้นรูป

1. การบดผสมผงวัตถุคิบเริ่มต้น

ในการศึกษาสมบัติต่างๆ ของชิ้นงานหลังการขึ้นรูป สามารถเตรียมชิ้นงานโดยนำผงซีเรีย และแกลโคลิเนียมาผสมกันในอัตราส่วนผสมต่างๆ ดังตารางที่ 3.1 บดผสมแบบเปียก และใช้ไอโซโพรพานอล (Isopropanol, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, Mw = 60.10 กรัม/โมล, บริษัท Merck

KGaA) เป็นตัวกลางในการบดและเติมสารละลายโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (Polyvinyl alcohol, $[-CH_2CH(OH)-]_n$, Mw = 85,000-146,000 กรัม/โมล, บริษัท Aldrich Chemical Company, Inc.) เพื่อช่วยให้ผงหลังการอบแห้งสามารถยึดเกาะกันในขั้นตอนการอัดขึ้นรูป บดด้วยเครื่องบดความเร็วสูง (High speed mill) เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นนำสารผสมหลังการบดมาอบแห้งที่อุณหภูมิ 110°C เพื่อระเหยตัวกลางในการบดออกไป นำสารผสมแห้งมาผ่านตะแกรงขนาด 200 เมช เพื่อให้อนุภาคผงสารผสมที่เกาะตัวกันหลังการอบแห้งกระจายตัวออกจากกัน เพราะการเกาะกันของผงสารผสมจะมีผลทำให้การแน่นตัวในชิ้นงานหลังการขึ้นรูปไม่สม่ำเสมอ

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนผสมเปอร์เซ็นต์โดยโมลระหว่างซีเรียม และแกโดลิเนียม

ซีเรียม	แกโดลิเนียม	รหัสย่อ
90	10	10GDC
85	15	15GDC
80	20	20GDC

2. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงวัตถุดิบ

ในการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของผงซีเรียม แกโดลิเนียม และ ซามาเรีย ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ สามารถเตรียมตัวอย่างโดยนำผงของสารประกอบซีเรียมที่เจือด้วยแกโดลิเนียม 10 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยโมลมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C 900°C 1000°C 1100°C และ 1200°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำผงของสารประกอบซีเรียมที่เจือด้วยแกโดลิเนียมในอัตราส่วนต่างๆ หลังการเผาแคลไซน์มาบรรจุลงในที่ใส่ตัวอย่างทดสอบ (Holder Ring) ใช้ใบมีดเกลี่ยผิวหน้าตัวอย่าง เพื่อให้ผิวหน้าตัวอย่างเรียบ จากนั้นนำผงตัวอย่างทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (PANalytical รุ่น X' Pert PRO MPD) โดยศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในช่วงมุม 2 Theta เท่ากับ 20-80 องศา โดยมีความละเอียดของการเพิ่มมุม (Step size) เป็น 0.0167 และเวลาในการรับสัญญาณในแต่ละมุม (Time/Step) เป็น 5.08 วินาที

3. การอัดขึ้นรูปชิ้นงาน

นำผงของสารประกอบซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียมที่ผ่านการอบและร่อนไปอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดระบบไฮโดรลิกชนิดแรงอัดด้านเดียว โดยการอัดขึ้นด้วยแบบพิมพ์ทรงกระบอกที่ทำจากเหล็กกล้า ซึ่งในการทดสอบลักษณะโครงสร้างผลึก ลักษณะทางกายภาพ และความสามารถในการนำไอออนของชิ้นงานจะใช้แบบพิมพ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร โดยชั่งสารผสม 1 กรัมต่อการอัดขึ้นรูป 1 เม็ด ส่วนการอัดขึ้นรูปชิ้นงานเพื่อใช้ทดสอบสมบัติทางกลจะใช้แบบพิมพ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร โดยชั่งผงสารผสม 2.2 กรัมต่อการอัดขึ้นรูป 1 เม็ด ในการอัดขึ้นรูปจะใช้กำลังอัด 100 MPa เป็นเวลา 1 นาที ชิ้นงานหลังการอัดขึ้นรูปจะมีความหนาในช่วง 1.8-2.1 มิลลิเมตร

4. การเผาอบผืนึก

การเผาอบผืนึกเป็นขั้นตอนหนึ่งในกระบวนการผลิตเซรามิก เพื่อให้อนุภาคของสารผสมเคลื่อนที่มาละลายเป็นเฟสเดียว อนุภาคเกิดการผืนึกเป็นเกรน ทำให้รูพรุนภายในชิ้นงานลดลง และมีความแข็งแรงมากขึ้น โดยการเผาอบผืนึกจะต้องมีการศึกษาผลการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมในการเผาชิ้นงาน สำหรับงานวิจัยนี้เลือกศึกษาอุณหภูมิการเผาอบผืนึกที่ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง ซึ่งเตาที่ใช้ในขั้นตอนการเผาอบผืนึกเป็นเตาไฟฟ้าที่สามารถทนอุณหภูมิสูง (1700°C) ชิ้นงานจะถูกวางในถ้วยอลูมินาซึ่งโรยด้วยผงซีเรียที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1300 °C เพื่อป้องกันการทำปฏิกิริยาระหว่างชิ้นงานกับถ้วยอลูมินา ในระหว่างการเผาอบผืนึกจะต้องปิดฝาถ้วยอลูมินาด้วยแผ่นอลูมินา เพื่อป้องกันการปนเปื้อนของสารประกอบอื่นที่อาจเกิดขึ้นภายในเตาระหว่างการเผาอบผืนึก ซึ่งมีผลทำให้สมบัติของชิ้นงานเปลี่ยนแปลง

3.1.3 การวิเคราะห์สมบัติของชิ้นงานหลังการเผาอบผืนึก

ชิ้นงานหลังการเผาอบผืนึก จะนำไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะและสมบัติด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้

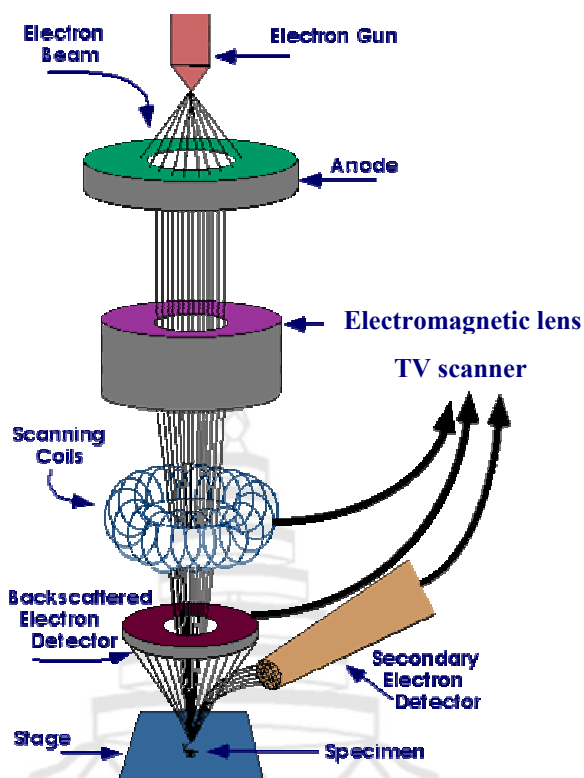
1. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

การศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารผสมหลังการเผาอบผืนึกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ นำชิ้นงานหลังการเผาอบผืนึกมาขัดผิวหน้าด้วยเครื่องขัดชิ้นงาน (Mecapol รุ่น P 320) เพื่อให้ผิวหน้าเรียบสม่ำเสมอและได้ระนาบ จากนั้นวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชิ้นงานตัวอย่างด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ในช่วงมุม 2Theta เท่ากับ 20-80 องศา ความละเอียดของการเพิ่มมุม (Step size) เป็น 0.0167 และเวลาในการรับสัญญาณในแต่ละมุม (Time/Step) เป็น 5.08 วินาที

2. การศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค

นำชิ้นงานหลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ มาขัดผิวหน้า จากนั้นนำชิ้นงานไปกัดผิวด้วยความร้อน (Thermal etching) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการเผาอบชิ้นงาน 100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (Goldstein, et al., 2003) เพื่อให้สามารถมองเห็นรอยต่อของเกรน และลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค ที่ไว้ให้เย็นตัวแล้วนำออกจากเตาเผา ทำความสะอาดชิ้นงานอีกครั้งด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที แล้วจึงนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 15 นาที ชิ้นงานที่ผ่านการกัดผิวด้วยความร้อนจะต้องเคลือบผิวหน้าด้านที่ขัดผิวด้วยทอง โดยใช้เทคนิคสปัตเตอริง (Sputtering) จากนั้นนำชิ้นงานวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน โดยใช้การตรวจจับสัญญาณภาพแบบสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดด้านบนจะมีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ซึ่งทำหน้าที่ปลดปล่อยอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) ออกมา โดยจะควบคุมจำนวนอิเล็กตรอนด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ลงมาผ่านเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) เพื่อโฟกัสให้อิเล็กตรอนสามารถตกกระทบบนชิ้นงานและเมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบบนชิ้นงานจะได้สัญญาณแบบต่าง ๆ เช่น สัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) จะให้ข้อมูลในลักษณะเป็นภาพพื้นผิวจริงของวัตถุ มีลักษณะสูงต่ำและร่องรอยที่เกิดขึ้นจริงบนวัตถุ อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ (backscattered electron) ให้ข้อมูลในลักษณะเป็นภาพพื้นผิวของวัตถุ แต่ให้ความแตกต่างบนพื้นผิวของวัตถุในลักษณะแบ่งเป็นเฟสสว่างและเฟสมืด ขึ้นอยู่กับเลขอะตอมของธาตุที่ผสมอยู่ในวัตถุนั้น ธาตุที่มีเลขอะตอมสูงกว่าจะมีเฟสที่สว่างกว่าธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำกว่า และเอ็กซ์เรย์ (x-ray) จะบอกข้อมูลว่าชิ้นงานมีธาตุอะไรประกอบอยู่ โดยแสดงออกมาเป็นกราฟหรือพื้นที่ภาพที่แทนด้วยสีเพื่อบอกตำแหน่งที่อยู่ของธาตุนั้นๆ สัญญาณแต่ละชนิดจะถูกตรวจวัดโดยตัววัดสัญญาณ (detector) แต่ละชนิดและแปลผลเป็นสัญญาณทางไฟฟ้าและแปลเป็นภาพและกราฟในที่สุด หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สามารถแสดงได้ในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 หลักการของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Purdue University, 2550: ระบบออนไลน์)

สำหรับการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค โดยนำชิ้นงานหลังการเผาอบพ่นิกและขัดผิวหน้าให้เรียบไปกัดผิวด้วยความร้อน (Thermal etching) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการเผาอบพ่นิก 100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (Goldstein, et al., 2003) เพื่อให้สามารถมองเห็นรอยต่อของเกรน และลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค ที่ไว้นั้นเย็นตัวแล้วนำออกจากเตาเผา ทำความสะอาดชิ้นงานอีกครั้งด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที แล้วจึงนำไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 110°C เป็นเวลา 15 นาที ชิ้นงานที่ผ่านการกัดผิวด้วยความร้อนจะต้องเคลือบผิวหน้าด้านที่ขัดผิวด้วยทอง โดยใช้เทคนิคสปัตเตอร์ริง (Sputtering) จากนั้นนำชิ้นงานวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (JEOL รุ่น JSM-5410LV) โดยใช้การตรวจจับสัญญาณภาพแบบสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

3. การวัดค่าความหนาแน่นโดยวิธีวัดขนาด

เนื่องจากวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งต้องการสมบัติความหนาแน่นที่สูงมาก จนเกือบไม่มีรูพรุน เพื่อป้องกันการไหลผ่านของก๊าซเชื้อเพลิงและออกซิเจนที่ให้ทั้งสองด้านของอิเล็กโทรดในเซลล์ ดังนั้นการศึกษาคูณภูมิและเวลาในการเผาอบผงของซิงงาน เพื่อให้เกิดความหนาแน่นที่ดีที่สุด จึงเป็นสิ่งจำเป็นอย่างมาก โดยการวัดค่าความหนาแน่นของซิงงาน สามารถคำนวณได้จากการนำค่ามวลของซิงงานหารด้วยปริมาตร โดยรวมโดยมวลของซิงงานจะหาได้จากการนำซิงงานไปชั่งด้วยเครื่องชั่งแบบดิจิทัลที่มีความละเอียดของค่าทศนิยม 4 ตำแหน่ง ส่วนปริมาตรซิงงานหาได้จากการวัดความหนาและความยาวเส้นผ่านศูนย์กลางของซิงงานด้วยไมโครมิเตอร์ (Micrometer) ซึ่งซิงงาน 1 ชิ้นจะสุ่มวัดค่าความหนา 3 ครั้งและความยาวเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 ครั้ง แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ยความหนาและเส้นผ่านศูนย์กลางของซิงงาน เพื่อคำนวณหาปริมาตรทรงกระบอกของซิงงานดังสมการที่ 3.1 โดยทำซ้ำตัวอย่างละ 10 ชิ้น

$$D_B = \frac{m}{V} \quad \dots(3.1)$$

เมื่อ	D_B	คือ ความหนาแน่นของซิงงาน (Bulk Density) (g/cm^3)
	m	คือ มวลของซิงงาน (g)
	V	คือ ปริมาตรซิงงาน (cm^3)

นำค่าความหนาแน่นของซิงงานที่ได้จากสมการที่ 3 ไปคำนวณหาค่าเปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นสัมพัทธ์โดยเทียบกับความหนาแน่นตามทฤษฎี (Relative density) ในสมการที่ 3.2

$$D_{\text{Rel}} (\%) = \frac{D_B}{D_{\text{th}}} \times 100 \quad \dots(3.2)$$

เมื่อ	D_{Rel}	คือ ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (Relative density)
	D_{th}	คือ ความหนาแน่นตามทฤษฎี (Theoretical density) (g/cm^3)

โดยค่าความหนาแน่นตามทฤษฎีสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.3 (Li, Ikegami & Mori, 2004)

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

เมื่อ M_{ce} คือ น้ำหนักอะตอมของธาตุซีเรียม (g/mol)

M_{Gd} คือ น้ำหนักอะตอมของธาตุแกโดลิเนียม (g/mol)

M_O คือ น้ำหนักอะตอมของธาตุออกซิเจน (g/mol)

x คือ ปริมาณของสารที่เจือลงในโครงสร้างของซีเรียม (mol)

a คือ แลตทิซพารามิเตอร์

N_A คือ เลขอวกาโดร มีค่าเท่ากับ 6.02×10^{23}

นำค่าความหนาแน่นของชิ้นงานที่ได้ไปคำนวณหาค่าเปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นสัมพัทธ์โดยเทียบกับความหนาแน่นตามทฤษฎี (Relative density) ในสมการที่ 3.2 และ 3.3

4. การวัดขนาดเกรน

เนื่องจากความต้องการพัฒนาสมบัติของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ให้มีความสามารถนำไอออนบริเวณเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนที่ดี ดังนั้นการควบคุมพฤติกรรมการเกิดขึ้นของเกรนให้มีขนาดเล็ก และลดปริมาณรูพรุนซึ่งมักเป็นตัวกั้นการเคลื่อนที่ของออกซิเจนไอออนในอิเล็กโตรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง จึงเป็นสิ่งจำเป็นเพื่อเพิ่มความสามารถในการนำไอออนของอิเล็กโตรไลต์ โดยในการศึกษาขนาดเฉลี่ยของเกรน ในงานวิจัยนี้จะศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงขนาดของเกรนบริเวณพื้นผิวของชิ้นงานในระดับจุลภาค เพื่อสามารถควบคุมอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนึกที่เหมาะสมกับชิ้นงาน การวัดขนาดเกรนสามารถวิเคราะห์หาค่าได้จากการนำภาพถ่ายพื้นผิวชิ้นงานหลังการเผาอบผนึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ภาพถ่ายควรเป็นภาพที่เห็นรายละเอียดของรอยต่อของเกรนชัดเจน และมีจำนวนเกรนอย่างน้อย 100 เกรนขึ้นไป (Meier, 2004) นำมาหาขนาดเฉลี่ยของเกรนด้วยวิธี Line interception โดยบันทึกภาพลงบนกระดาษ แล้วสุ่มลากเส้นตรงผ่านภาพในทิศทางที่แตกต่างกัน นับจำนวนของเส้นตรงที่ตัดผ่านรอยต่อของเกรน และวัดค่าความยาวของเส้นตรงที่ลากผ่านภาพแล้วหาผลรวมของความยาวของเส้นทั้งหมดที่ลากผ่านภาพ หลังจากนั้นจึงหาขนาดเฉลี่ยของเกรน (Wurst & Nelson, 1972) โดยใช้สมการที่ 3.4

$$\bar{D} = 1.56 \times \frac{C}{MN} \quad \dots(3.4)$$

เมื่อ $\bar{D}$ คือ ขนาดเฉลี่ยของเกรน

C คือ ผลรวมของความยาวของเส้นทั้งหมดที่ลากผ่านภาพ

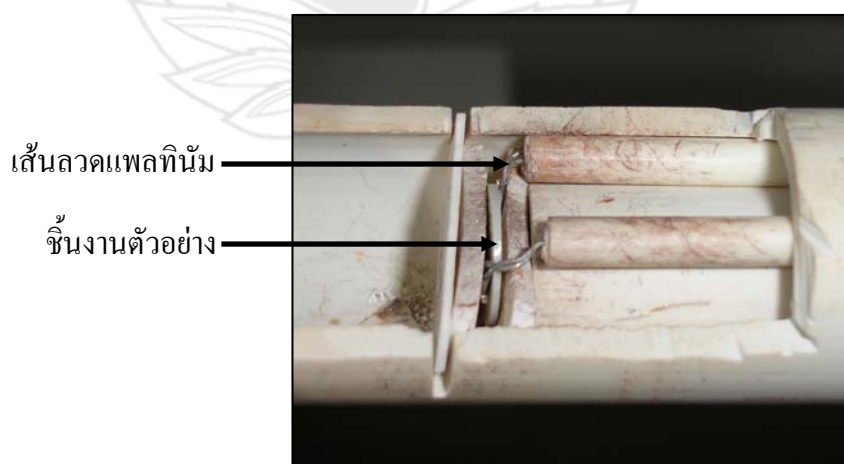
M คือ กำลังขยายของภาพ

N คือ ผลรวมของจำนวนเกรนที่เส้นตรงทั้งหมดลากผ่าน

1.56 คือ ค่าคงที่ในการหาขนาดเฉลี่ยของเกรนในวัสดุเซรามิกหลายผลึก (Polycrystalline ceramic)

5. การวัดค่าการนำไอออน

การวัดค่าการนำไอออนด้วยเทคนิค Impedance spectroscopy (Solartron รุ่น SI 1260) โดยนำชิ้นงานหลังการอบผนึกมาขัดผิวด้านหน้าทั้งสองด้านกับแผ่นขัดมันด้วยเครื่องขัดตัวอย่าง วัดค่าขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางและความหนาของชิ้นงานด้วยไมโครมิเตอร์ ทา Silver paste บนผิวหน้าทั้งสองด้านของชิ้นงาน แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80°C ประมาณ 30 นาที จากนั้นใช้กระดาษทรายละเอียดขัด Silver paste ที่แห้งติดขอบด้านข้างของชิ้นงาน เพื่อป้องกันไม่ให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนผ่านขั้ว Silver paste ทั้งสองด้าน ซึ่งจะทำให้ผลการวิเคราะห์ชิ้นงานผิดพลาด เนื่องจากชิ้นงานจะแสดงสมบัติเป็นตัวนำ จากนั้นนำชิ้นงานใส่ในช่องใส่ตัวอย่างที่ประกอบด้วยเส้นลวดแพลทินัมทั้งสองด้าน ดังแสดงในรูปที่ 3.3

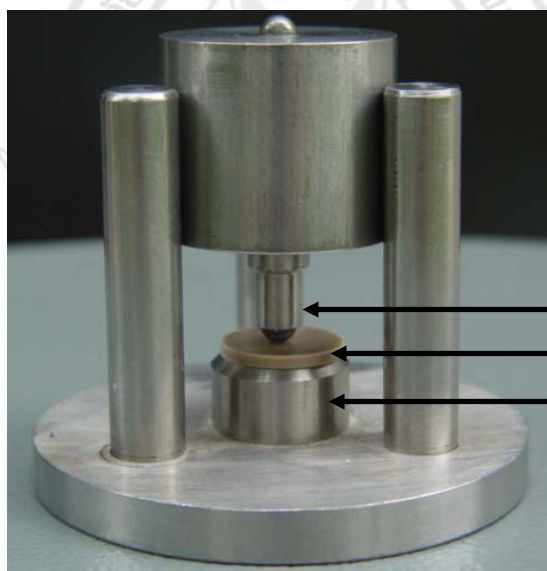


รูปที่ 3.3 ท่ออะลูมินาสำหรับวางชิ้นงานภายใน

เครื่องวัดค่าการนำไอออนจะต่อเข้ากับเตาไฟฟ้าแบบท่อ โดยวัดอุณหภูมิในช่วง 250°C ถึง 600°C โดยวัดการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณความถี่ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทุก 50°C ผลการทดลองจะแสดงข้อมูลบนจอมอนิเตอร์ ซึ่งในการเพิ่มอุณหภูมิทุกครั้งจะต้องใช้เวลาประมาณ 30 นาที เพื่อให้ได้อุณหภูมิที่คงที่ ในการทดสอบสำหรับงานวิจัยนี้ใช้ความต่างศักย์ทางไฟฟ้า 100 mV ความถี่ในช่วง 1 ถึง 10^7 เฮิรตซ์ ชิ้นงานควรวางในตำแหน่งใกล้กับตัววัดอุณหภูมิ (Thermocouple) เพราะเป็นบริเวณที่มีอุณหภูมิใกล้เคียงที่สุดกับค่าที่ตัววัดอุณหภูมิสามารถวัดได้ สัญญาณที่เข้าและออกจากชิ้นงานจะถูกส่งผ่านลวดเพลทินัม ในการศึกษาจะทำการทดสอบอย่างน้อย 3 รอบหรือจนกว่ากราฟที่ได้คงที่ไม่เปลี่ยนแปลง นำกราฟที่ได้มาวิเคราะห์หาค่าความต้านทานภายในเกรน (R_{gb}) และรอยต่อของเกรน (R_{gb}) แล้วนำค่าความต้านทานทั้งสองบริเวณที่ได้นำไปใช้ในการคำนวณหาการนำไอออน (Ionic conductivity) และค่าพลังงานกระตุ้นตามสมการที่ 2.11 ของ Arrhenius

6. การวัดค่าความแข็งแรงในการหักงอ

การวัดค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงาน ในงานวิจัยนี้ทดสอบด้วยเครื่อง Universal testing machine (Instron รุ่น 5566) โดยใช้หัวกดแบบ Ball-on-Ring ดังแสดงในรูปที่ 3.4



หัวกด
ชิ้นงาน
วงแหวนรับแรง

รูปที่ 3.4 หัวกดแบบ Ball-on-ring

ในการทดสอบจะใช้ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาอบผืนที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ ซึ่งชิ้นงานจะเป็นทรงกระบอกมีความยาวเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วง 11.5-15.5 มิลลิเมตร ความหนาช่วง 16.5-2.1 มิลลิเมตร ค่าความยาวเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาของชิ้นงานที่แตกต่างกัน เนื่องจากที่อุณหภูมิการเผาและเวลาต่างกัน ทำให้การหดตัวของชิ้นงานต่างกัน นำชิ้นงานวางไว้บนวงแหวนทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร จากนั้นทดสอบโดยการกดชิ้นงานด้วยเครื่อง Universal testing machine ในการทดสอบจะใช้อัตราเร็วของการกดที่ 0.5 มิลลิเมตรต่อนาที ซึ่งการทดสอบชิ้นงานในแต่ละเงื่อนไขการเตรียมจะทำซ้ำ 10 ชิ้นงาน เพื่อหาค่าเฉลี่ยที่แม่นยำ โดยผลการทดสอบที่ได้จากการทดสอบจะนำมาคำนวณหาค่าความเค้นสูงสุด ด้วยสมการของ Kirstein และ Woolley (Ishida, et al., 2005) ดังสมการที่ 3.5

$$\sigma_{\max} = 3F \frac{(1 + \nu)}{4\pi R^2} \left[\frac{(1 - \nu)}{(1 + \nu)} \cdot \frac{(2a^2 - b^2)}{2R^2} + 2\ln \frac{a}{b} + 1 \right] \quad \dots(3.5)$$

เมื่อ	$\sigma_{\max}$	คือ ความเค้นสูงสุด (MPa)
	F	คือ แรงกด (N)
	V	คือ อัตราส่วนพัชของ
	a	คือ รัศมีแหวนรองรับ (mm)
	b	คือ t/3 (mm)
	R	คือ รัศมีของชิ้นงาน (mm)
	t	คือ ความหนาชิ้นงาน (mm)

7. การวัดค่าความแข็งผิว

การวัดค่าความแข็งผิวของชิ้นงาน เพื่อทดสอบความสามารถต้านทานการเปลี่ยนรูปของชิ้นงาน เมื่อมีแรงมากระทำต่อชิ้นงาน ซึ่งสามารถทดสอบโดยใช้เทคนิค Indentation โดยใช้หัวกดแบบวิกเกอร์ (Matzuzawa รุ่น MMT-3) นำชิ้นงานหลังการเผาอบพ่นีกที่อุณหภูมิและเวลา การเผาต่างๆ มาขัดผิวหน้าให้เงาเรียบ เพื่อให้สามารถเห็นรอยกดที่ชัดเจน ชิ้นงานแต่ละตัวจะทำการกดด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ด้วยแรง 1 กิโลกรัม หัวกดจะกดบริเวณผิวหน้าชิ้นงานที่ขัดมันจำนวน 12 ตำแหน่ง โดยแต่ละตำแหน่งที่กดควรอยู่ห่างกันอย่างน้อย 5 มิลลิเมตร เพราะการกดมีผลทำให้เกรนถูกบีบ ดังนั้นบริเวณที่ใกล้กันมากจะทำให้ผลของค่าความแข็งผิวผิดพลาดได้ จากนั้นนำมาหาค่าเฉลี่ย หลังการกดจะเกิดรอยการกดแสดงบนผิวชิ้นงานเป็นรูปสี่เหลี่ยมมีเส้นทแยง 2 เส้นตัดกัน นำค่าความยาวของเส้นทแยงทั้งสองมาคำนวณหาค่าความแข็งผิวจากสมการที่ 3.6 (Ball & Stevens, 2002)

$$H_v = \frac{2F \sin(136^\circ / 2)}{d^2} \quad \dots(3.6)$$

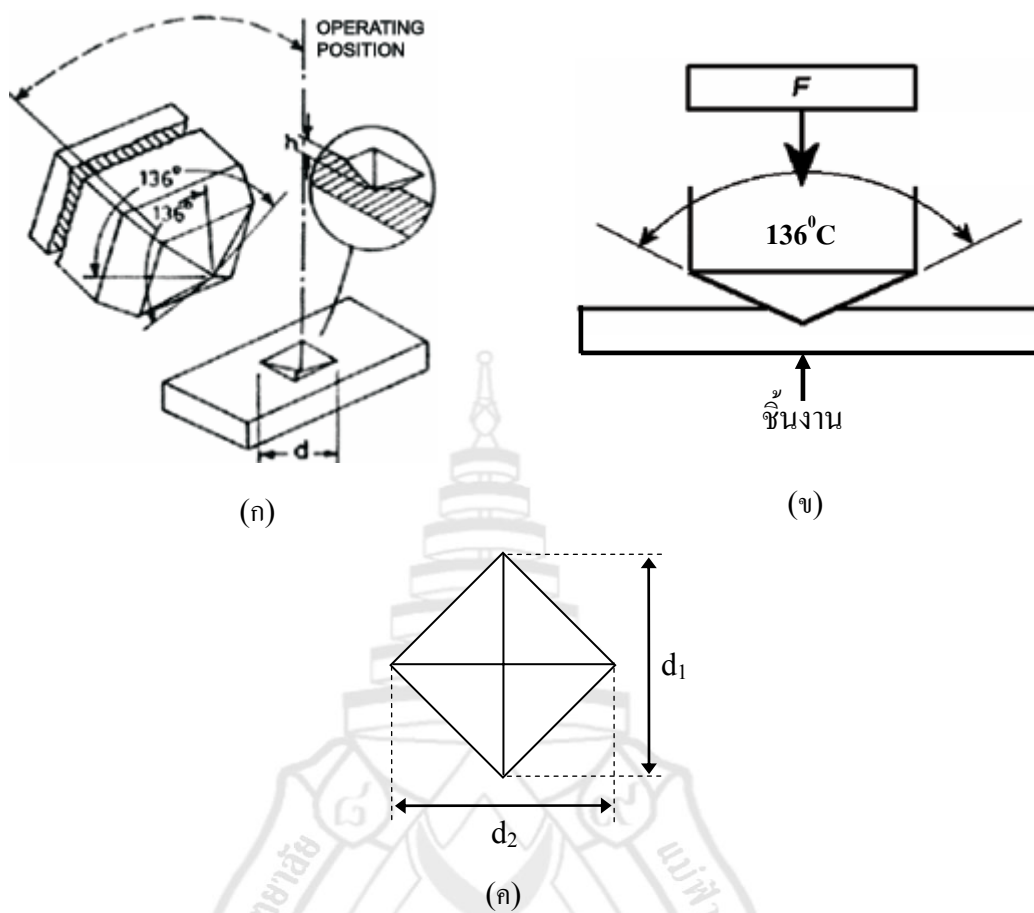
โดยที่ $d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad \dots(3.7)$

เมื่อ H_v คือ ค่าความแข็งผิว (MPa)

F คือ แรงที่ให้ มีหน่วยเป็นนิวตัน (N)

d คือ ความยาวเฉลี่ยของเส้นทแยงมุมของรอยกด (μm)

d_1, d_2 คือ ความยาวของเส้นทแยงมุมของรอยกด (μm)



รูปที่ 3.5 (ก) และ (ข) ลักษณะหัวกดแบบวิกเกอร์ (ค) รอยกดของหัวกดแบบวิกเกอร์
(Vickerscale, 2550: ระบบออนไลน์)

3.2 ผลการทดลอง

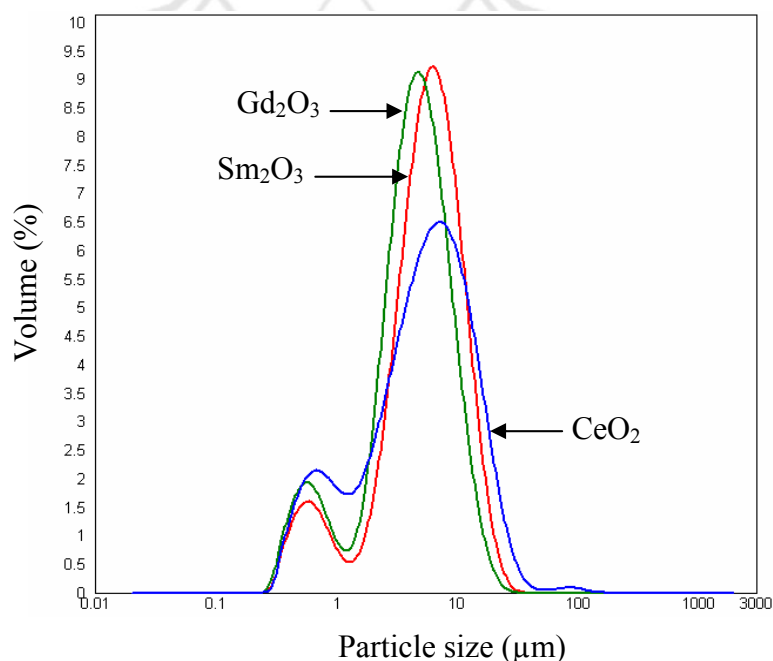
3.2.1 ผลการศึกษาสมบัติของวัตถุดิบเริ่มต้น

1. ผลการทดลองวัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของสารซีเรีย แกลโดลิเนีย และซามาเรีย

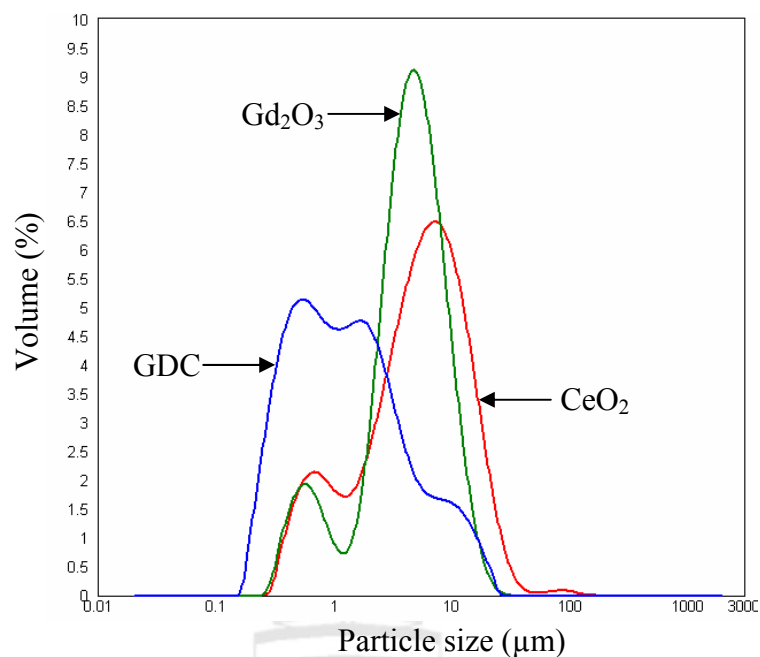
จากการทดสอบวัดการกระจายของขนาดอนุภาคเฉลี่ยของซีเรีย แกลโดลิเนีย และซามาเรีย ซึ่งเป็นวัตถุดิบเริ่มต้น สามารถแสดงการกระจายตัวของอนุภาคได้ดังรูปที่ 3.6 จากผลการทดลองพบว่า การกระจายตัวของขนาดอนุภาคผงเซรามิกทั้ง 3 ชนิดจะเกิดพีคขึ้น 2 พีค สำหรับผงแกลโดลิเนียและซามาเรีย พีคที่มีความสูงต่ำกว่าแสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่มีขนาดเล็กที่มีการกระจายตัวได้ดี ไม่มีการเกาะตัวกัน (Agglomerates) ส่วนการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ใหญ่ จะแสดงได้จากพีคที่มีความสูงมากกว่า ซึ่งผลของขนาดอนุภาคที่ใหญ่ เนื่องจากขนาดอนุภาคเล็กเกิดการเกาะตัวกันมาก ซึ่งสาเหตุอาจเนื่องจากขนาดอนุภาคที่เล็กจะมีพลังงานที่ผิวมาก ดังนั้นจึงมีโอกาสที่จะเกิดการเกาะกันของอนุภาคเล็กได้มาก นอกจากนี้ยังพบว่า พีคที่มีความสูงมากกว่าจะมีพื้นที่ใต้กราฟมากกว่าพีคที่มีความสูงต่ำ สามารถอธิบายได้ว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแกลโดลิเนียและซามาเรียส่วนใหญ่มีการเกาะตัวกันของอนุภาคขนาดเล็กจากการทดลองสามารถแสดงค่า $D [4,3]$ และ $D (0.1)$ เพื่อดูการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงเซรามิกทั้งสอง ได้ดังตารางที่ 3.2 จะเห็นว่าค่า $D [4,3]$ ซึ่งบอกขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยปริมาตรของผงเซรามิกให้ค่าของขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ใหญ่กว่าค่า $D (0.1)$ เนื่องจากค่า $D [4,3]$ จะแสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยรวมของขนาดอนุภาคที่เล็กและใหญ่ ส่วนค่า $D (0.1)$ จะอธิบายขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่กระจายในช่วงเปอร์เซ็นต์ไทล์ที่ 10 ซึ่งเป็นช่วงที่เป็นขนาดอนุภาคจริงของวัตถุดิบที่กระจายตัวไม่เกาะกัน จากตารางที่ 3.2 ยังได้เปรียบเทียบค่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงแกลโดลิเนียและซามาเรียที่วิเคราะห์จากบริษัทผู้ผลิต จะเห็นได้ว่า อนุภาคส่วนใหญ่ของแกลโดลิเนียและซามาเรียมีค่า $D [4,3]$ อยู่ในช่วงเดียวกันกับค่าที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของเลเซอร์จากบริษัทผู้ผลิต จึงสามารถยืนยันขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงแกลโดลิเนียและซามาเรียเริ่มต้นที่แน่นอนมากขึ้น ส่วนผลการทดลองวัดค่าการกระจายตัวของผงซีเรีย ดังแสดงในรูปที่ 3.6 พบว่า มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยเป็น 2 พีคเช่นกัน โดยพีคที่ต่ำกว่าแสดงอนุภาคของผงซีเรียที่มีขนาดเล็กเกาะกันน้อย เกิดเป็นอนุภาคขนาดประมาณ $0.81 \mu\text{m}$ ส่วนพีคที่มีความสูงมากกว่าแสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ใหญ่ เนื่องจากอนุภาคขนาดเล็กเกาะกันมาก เกิดเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ประมาณ $7.29 \mu\text{m}$ และเมื่อนำผลการวิเคราะห์จากบริษัทผู้ผลิตด้วยเทคนิค BET มาเปรียบเทียบพบว่า ผงซีเรียที่วัดด้วยเทคนิค BET มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยในช่วง $0.05\text{-}0.08 \mu\text{m}$

ซึ่งแสดงขนาดอนุภาคเล็กมากในระดับนาโนเมตร (ตารางที่ 3.2) อาจเนื่องจากขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรเกาะกันอยู่จนมีขนาดใหญ่ขึ้นประมาณ 0.3-0.5 μm (รูปที่ 3.8ก) แต่การเพิ่มกำลังขยายมากกว่านี้ ทำให้ได้ภาพลักษณะทางจุลภาคของผงซีเรียไม่ชัดเจน

เมื่อนำสาร GDC หลังการบดด้วยเครื่องบดความเร็วสูงเป็นเวลา 15 นาที มาทดสอบหาการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยเปรียบเทียบกับผงซีเรียและแกโดลิเนียม เริ่มต้นในรูปที่ 3.7 พบว่า พีคของผง GDC แสดงแนวโน้มการกระจายตัวของขนาดมาทางซ้าย ซึ่งสามารถอธิบายผลการทดลองได้คือ อนุภาคมีขนาดที่ลดลง ดังนั้นแสดงว่าการบดมีผลช่วยให้อนุภาคนาโนขนาดเล็กที่เกาะตัวกัน เกิดการกระจายตัวออกจากกันได้ นอกจากนี้ยังสามารถยืนยันขนาดอนุภาคที่ลดลงหลังการบดได้จากการเปรียบเทียบค่า $D[4, 3]$ และ $D(0.1)$ ของผงซีเรีย แกโดลิเนียม และ ผง GDC หลังการบด ในตารางที่ 3.2 โดยจะเห็นว่า หลังการบดขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่าลดลง ดังนั้นจึงเลือกการบดด้วยเครื่องบดความเร็วสูงสำหรับขั้นตอนการบดผสมและลดขนาดอนุภาคของสารเริ่มต้นในงานวิจัยนี้



รูปที่ 3.6 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงซีเรีย แกโดลิเนียม และซามาเรีย



รูปที่ 3.7 การเปรียบเทียบการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผง GDC หลังการบดด้วยเครื่องบดความเร็วสูงเป็นเวลา 15 นาที กับผงซีเรีย แกโดลิเนียม

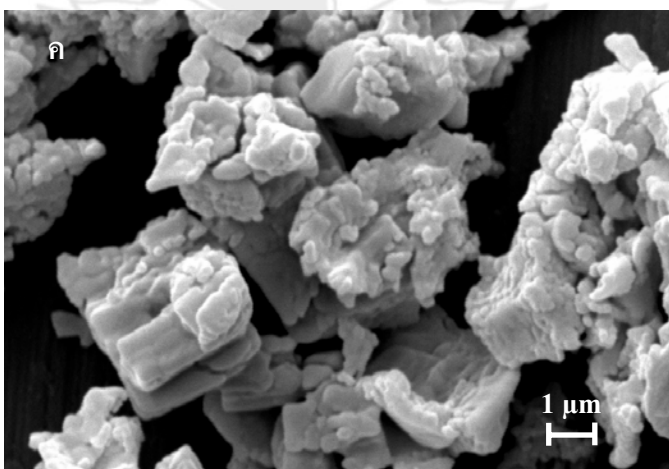
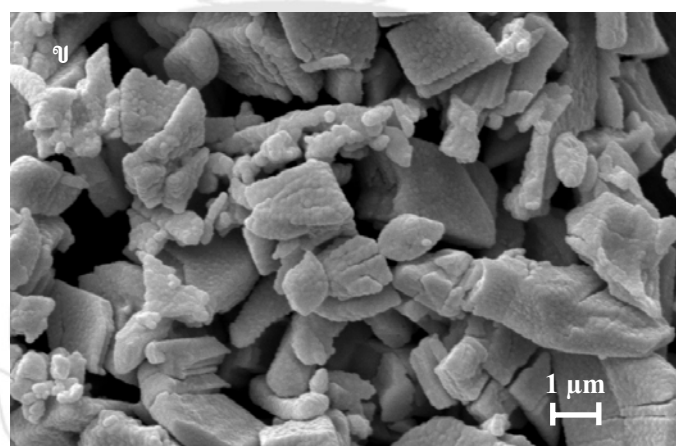
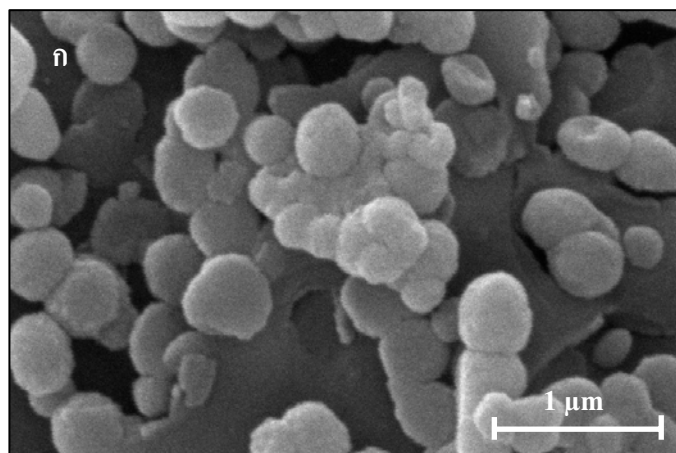
ตารางที่ 3.2 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงซีเรีย แกโดลิเนียม ซามาเรีย และผง GDC หลังการบดเป็นเวลา 15 นาที

สารเริ่มต้น	D [4, 3] (μm)	D (0.1) (μm)	ขนาดอนุภาคจาก บริษัทผู้ผลิต(μm)
CeO ₂	7.29±0.18	0.81	0.05-0.08*
Gd ₂ O ₃	4.58±0.05	1.43	3-8**
Sm ₂ O ₃	4.86±0.06	1.04	3-8**
GDC (บด 15 นาที)	2.59±0.18	0.34	-

* เทคนิค BET ของบริษัท Inframmat Advance Materials

** เทคนิคการเลี้ยวเบนของเลเซอร์ (Laser Diffraction) ของบริษัท Metall Rare Earth Limited

2. ผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน
แบบส่องกราด



รูปที่ 3.8 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของ (ก) พงชีเรีย (ข) พงแกลโดลิเนีย (ค) พงชามาเรีย

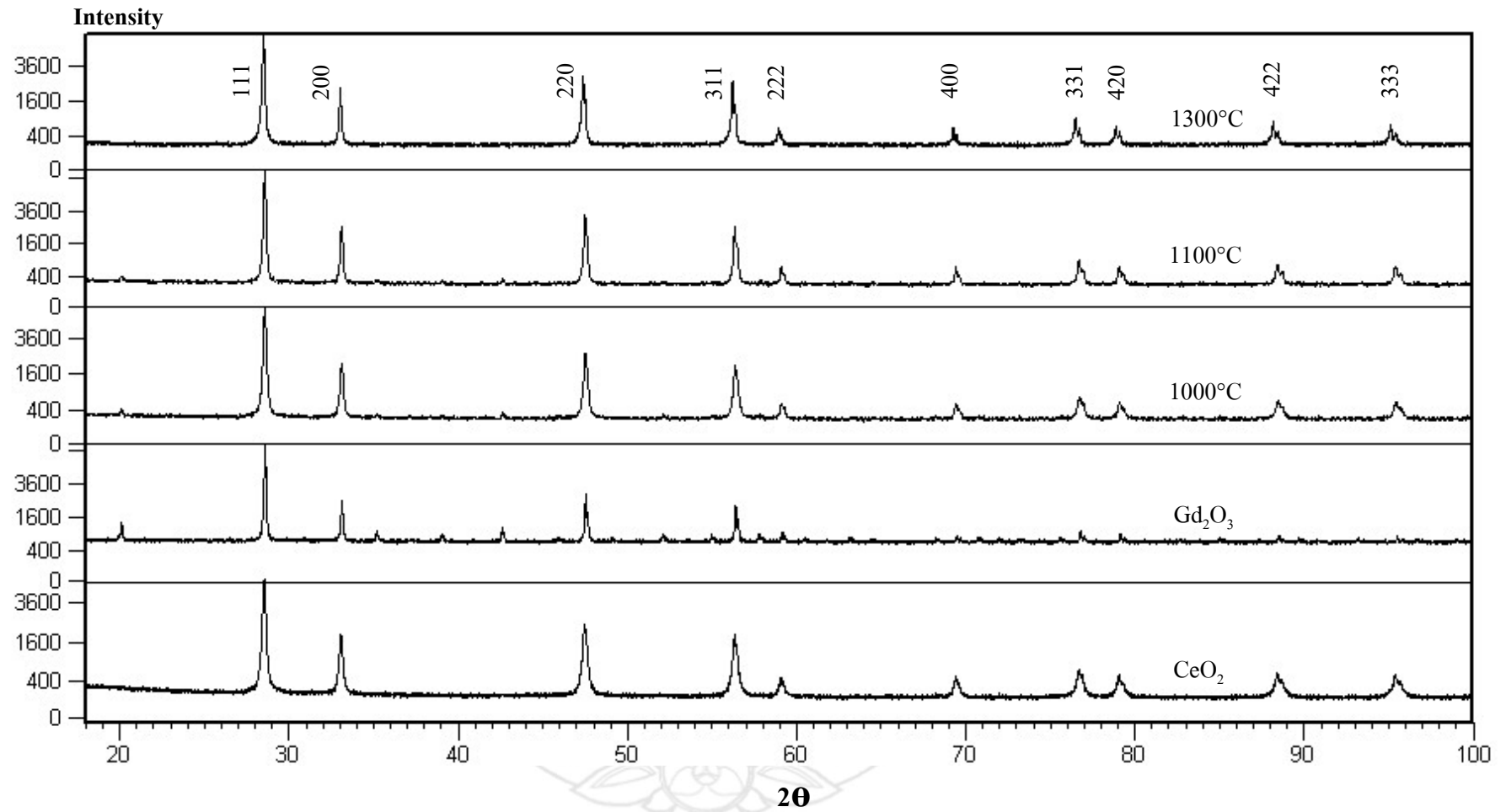
ผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค พบว่า อนุภาคของผงซีเรีย แกโดลิเนียม และซามาเรีย มีฐานที่แตกต่างกัน โดยอนุภาคของซีเรีย ในรูป 3.8ก จะมีลักษณะเป็นทรงกลมขนาดเล็กเกาะกันหนาแน่น ส่วนอนุภาคของแกโดลิเนียมและซามาเรีย ในรูป 3.8ข และ 3.8ค จะมีลักษณะเป็นทรงกระบอกเกาะกันอยู่ ส่วนอนุภาคผงแกโดลิเนียมและซามาเรียเกาะกันเพียงเล็กน้อย

3.2.2 ผลการศึกษาสมบัติของสารประกอบซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม (GDC) หลังการเผาแคลไซน์และการเผาอบนึ่ง

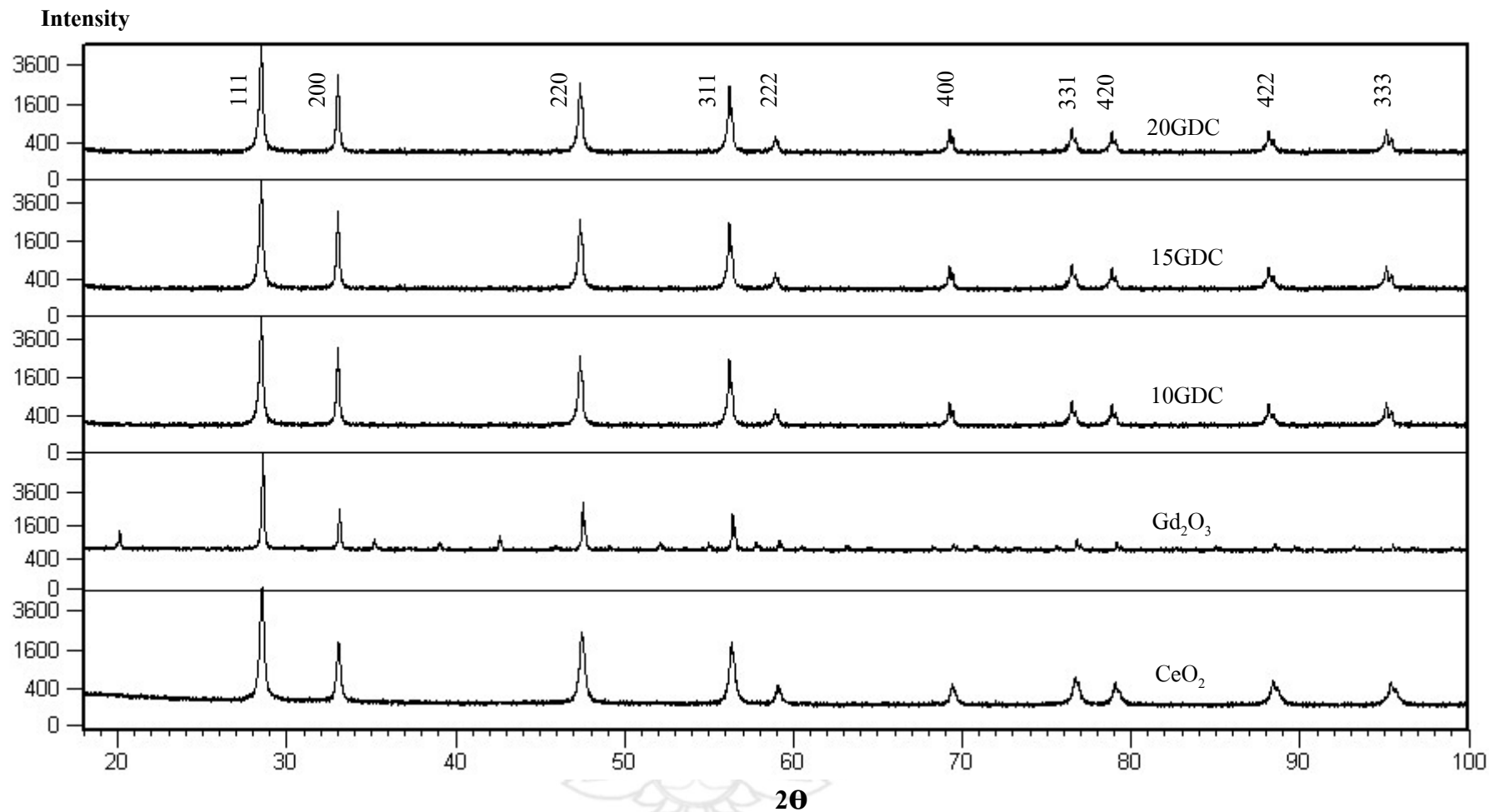
1. การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของสารผสมหลังการแคลไซน์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

การศึกษานอกหมุ้การเผาแคลไซน์ที่ทำให้แกโดลิเนียมเจือเข้าไปในโครงสร้างของซีเรียได้อย่างสมบูรณ์ โดยใช้สารซีเรียและแกโดลิเนียมเริ่มต้นเป็นตัวเปรียบเทียบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) แสดงในรูปที่ 3.9 พบว่า ผงของ 10GDC ที่ออกหมุ้การเผาแคลไซน์ 1000°C กราฟแสดงพีคของแกโดลิเนียมในช่วงมุม 2θ เท่ากับ 20.09 แสดงว่าการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C ยังไม่เกิดการแทนที่ของแกโดลิเนียมในโครงสร้างผลึกของซีเรียอย่างสมบูรณ์ (Solid solution) แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 1200°C พีคของแกโดลิเนียมจะลดลง เพราะมีแกโดลิเนียมบางส่วนเข้าไปแทนที่ในโครงสร้างผลึกของซีเรีย แต่ยังคงเกิดการแทนที่ไม่สมบูรณ์ และเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1300°C พีคของแกโดลิเนียมจะหายไป ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า แกโดลิเนียมสามารถเข้าไปแทนที่ในโครงสร้างผลึกของซีเรียได้อย่างสมบูรณ์

นอกจากการศึกษาลักษณะการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ดังกล่าวแล้ว ในงานวิจัยนี้ยังศึกษาผลของปริมาณการเจือแกโดลิเนียมในซีเรียซึ่งพบว่า ผงแคลไซน์ของ 10GDC 15GDC และ 20GDC จะไม่พบพีคของแกโดลิเนียมเหลืออยู่ เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 3.10 จึงสามารถอธิบายได้ว่าที่อุณหภูมิดังกล่าวทำให้ทั้ง 10GDC 15GDC และ 20GDC เกิดการแทนที่ของแกโดลิเนียมในโครงสร้างผลึกซีเรียอย่างสมบูรณ์ และจากผลการวิเคราะห์ผลด้วยโปรแกรม X'Pert High Score Plus ที่รหัสอ้างอิง 00-050-02-01 สามารถระบุโครงสร้างผลึกของ GDC เป็นโครงสร้างแบบคิวบิกฟลูออไรต์



รูปที่ 3.9 ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเฟสของสารประกอบซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมลด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เสาเคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C 1200°C และ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 3.10 ผลการเปลี่ยนแปลงเฟสของ 10GDC 15GDC และ 20GDC ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

2. ผลการศึกษาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานหลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

ผลการศึกษาความหนาแน่นรวม (Bulk density) และความหนาแน่นสัมพัทธ์ (Relative density) ของชิ้นงาน 10GDC 15GDC และ 20GDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง แสดงในตารางที่ 3.3 และเมื่อนำค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 10GDC 15GDC และ 20GDC มาพล็อตกราฟเทียบกับอุณหภูมิการเผาอบผนึกที่ 1400°C 1500°C และ 1600°C ดังแสดงในรูป 3.11-3.13 สามารถอธิบายผลการทดลองได้ว่า ที่เวลาในการเผาอบผนึกเดียวกัน การเจือแกโคลิเนียในซีเรียทุกอัตราส่วนแสดงแนวโน้มของค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิการเผาอบผนึกเพิ่มขึ้น ตัวอย่างชิ้นงาน 10GDC เผาอบผนึกเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในรูปที่ 3.11 พบว่า การเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C ชิ้นงานจะมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ประมาณ 93.66 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งยังถือว่ามีความหนาแน่นต่ำสำหรับการนำไปใช้เป็นอิเล็กทรอนิกส์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผนึกเป็น 1500°C ชิ้นงานแสดงค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เป็น 97.68 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600°C ชิ้นงานมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ประมาณ 98.50 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์จะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย โดยชิ้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโคลิเนียในทุกอัตราส่วนมีแนวโน้มผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์คล้ายกัน

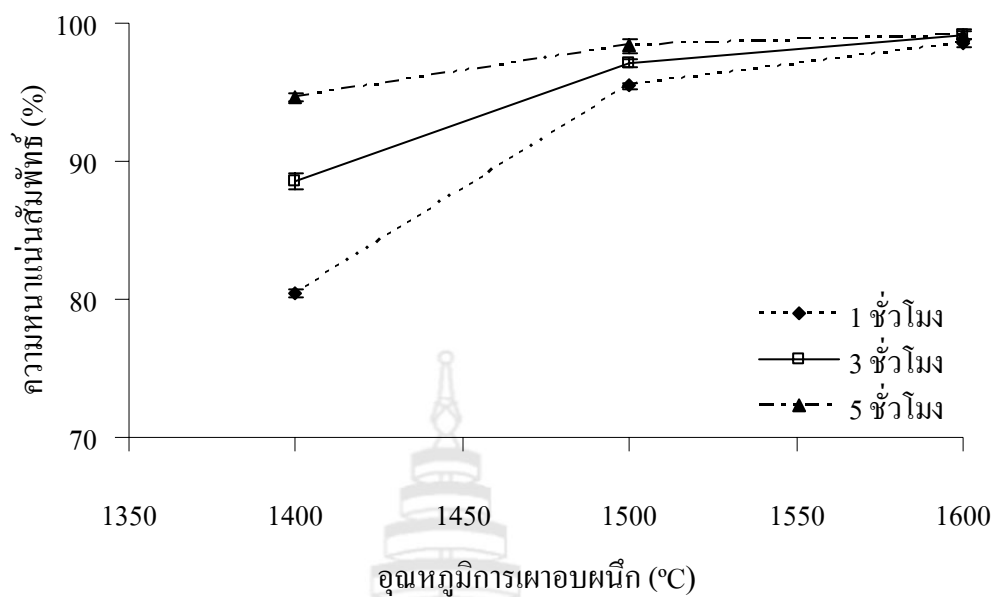
กราฟยังสามารถอธิบายผลของเวลาในการเผาอบผนึกที่มีต่อค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ได้ โดยจะเห็นว่าชิ้นงาน 10GDC เมื่อเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C ในรูปที่ 3.11 พบว่าการเผาอบผนึกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ชิ้นงานจะมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ประมาณ 82.44 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเพิ่มเวลาการเผาอบผนึกเพิ่มขึ้นเป็น 3 ชั่วโมง ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเป็น 92.25 เปอร์เซ็นต์ และค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์จะเพิ่มขึ้นอีกเล็กน้อยเป็น 93.66 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเผาอบผนึกเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ผลของเวลาในการเผาอบผนึกเมื่อเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C จะเห็นการเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของซีเรียที่เจือด้วยแกโคลิเนียในทุกอัตราส่วนอย่างชัดเจน แต่การเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C และ 1600°C ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์จะมีค่าเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยเฉพาะการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600°C ของชิ้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโคลิเนียในทุกอัตราส่วน เมื่อเพิ่มเวลาการเผาอบผนึกจาก 1 ชั่วโมงเป็น 3 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมงจะให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ไม่แตกต่างกันมากนักในช่วง 96.52-98.50 เปอร์เซ็นต์

นอกจากศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นแล้ว งานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาผลของปริมาณการเจือแกโคลิเนียในซีเรียต่อค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ซึ่งแสดงได้จากรูปที่ 3.14-3.16 ผลการศึกษาพบว่า ที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนังเดียวกันเมื่อปริมาณการเจือแกโคลิเนียเพิ่มขึ้น ชื้นงานมีแนวโน้มของค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ลดลงแต่น้อยมาก จนแทบไม่เห็นความเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น โดยชิ้นงาน 10GDC ให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุด

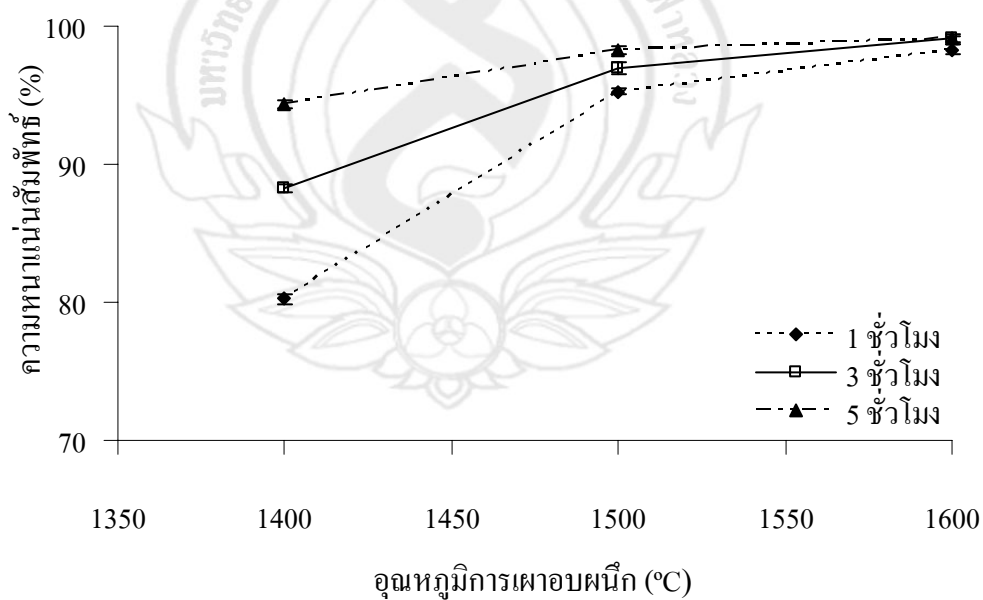


ตารางที่ 3.3 ความหนาแน่นรวมและความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 10GDC 15GDC และ 20GDC เผาอบผงที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

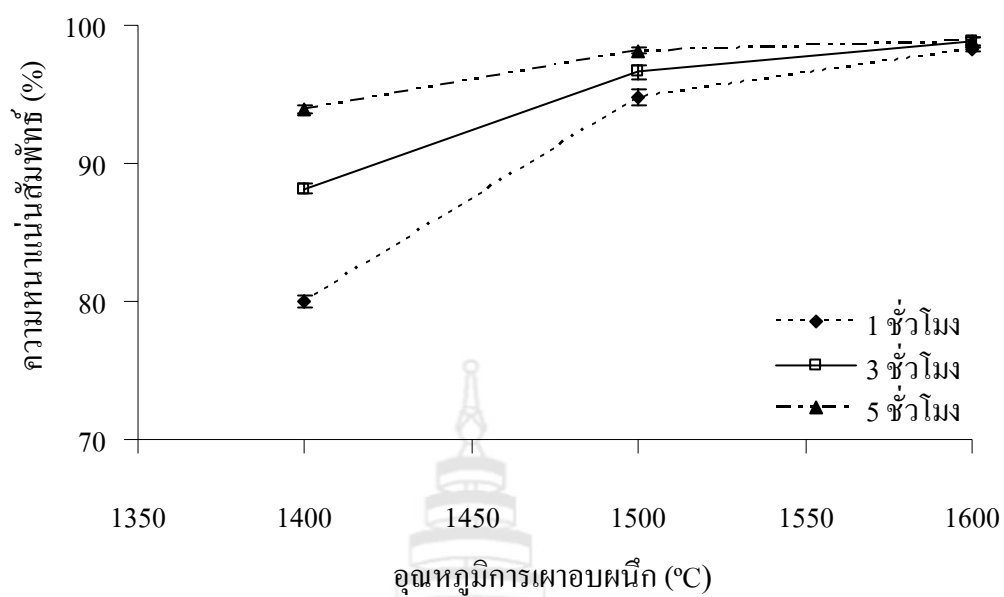
การเผาอบ ผง (°C/ ชั่วโมง)	10GDC		15GDC		20GDC	
	ความหนาแน่น					
	ความหนาแน่นรวม (กรัม/ซม. ³)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (เปอร์เซ็นต์)	ความหนาแน่นรวม (กรัม/ซม. ³)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (เปอร์เซ็นต์)	ความหนาแน่นรวม (กรัม/ซม. ³)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (เปอร์เซ็นต์)
1400/1	5.81 ±0.02	80.43±0.23	5.80 ±0.04	80.25±0.37	5.78 ±0.01	79.97±0.45
1400/3	6.40 ±0.05	88.56±0.57	6.37 ±0.03	88.26±0.28	6.38 ±0.01	88.17±0.38
1400/5	6.83 ±0.03	94.62±0.28	6.82 ±0.03	94.37±0.27	6.80 ±0.03	93.96±0.32
1500/1	6.89 ±0.02	94.45±0.17	6.89 ±0.03	94.53±0.28	6.86±0.06	94.73±0.57
1500/3	7.02 ±0.03	97.11±0.32	7.02 ±0.04	97.01±0.45	7.00 ±0.04	96.60±0.45
1500/5	7.11 ±0.05	98.34±0.52	7.10 ±0.03	97.30±0.28	7.11 ±0.02	98.14±0.21
1600/1	7.12 ±0.02	98.56±0.26	7.11 ±0.03	98.33±0.32	6.12 ±0.02	98.25±0.17
1600/3	7.16 ±0.03	99.18±0.27	7.16 ±0.04	99.09±0.37	7.15 ±0.03	98.83±0.34
1600/5	7.17 ±0.04	99.16±0.37	7.17 ±0.02	99.06±0.16	7.16 ±0.04	98.81±0.37



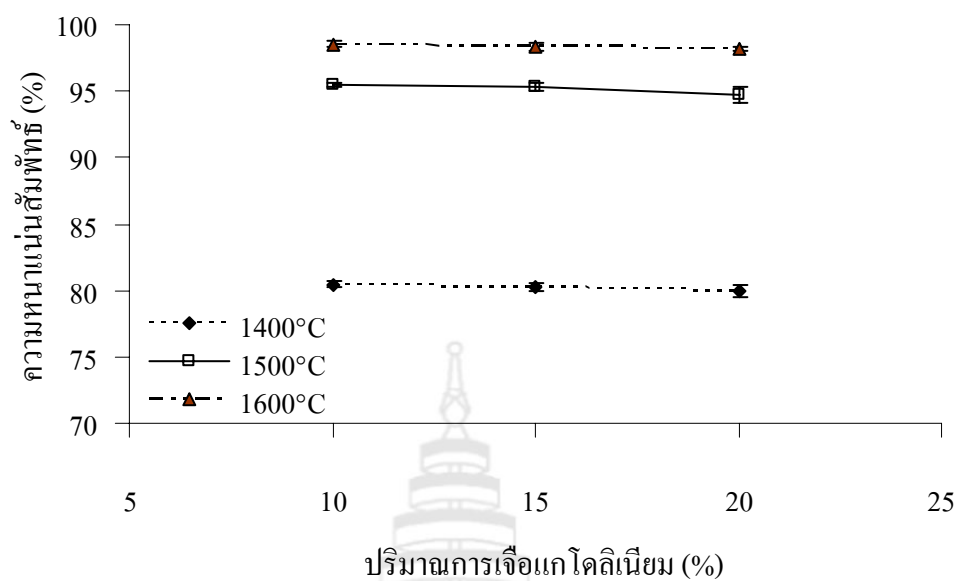
รูปที่ 3.11 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 10GDCกับการเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง



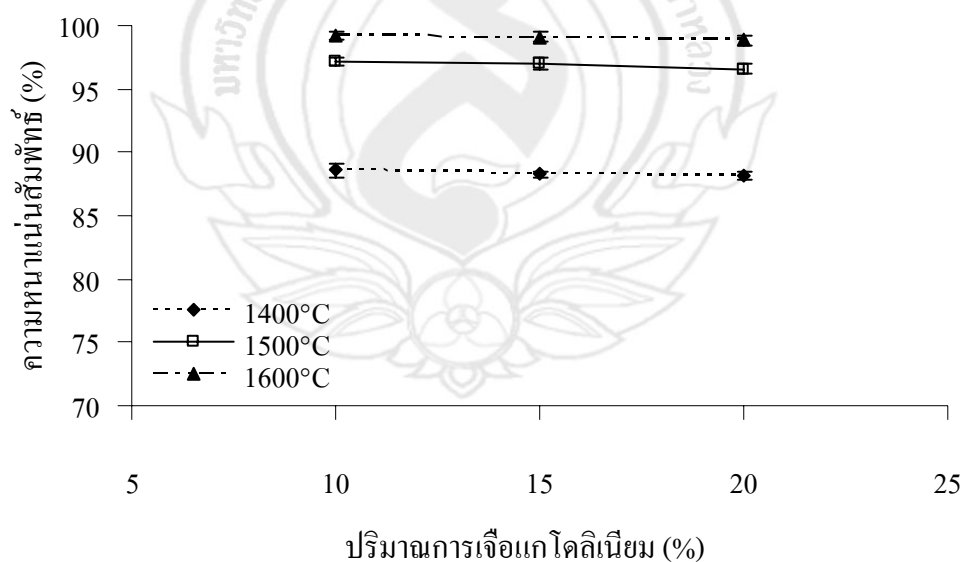
รูปที่ 3.12 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 15GDC กับการเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง



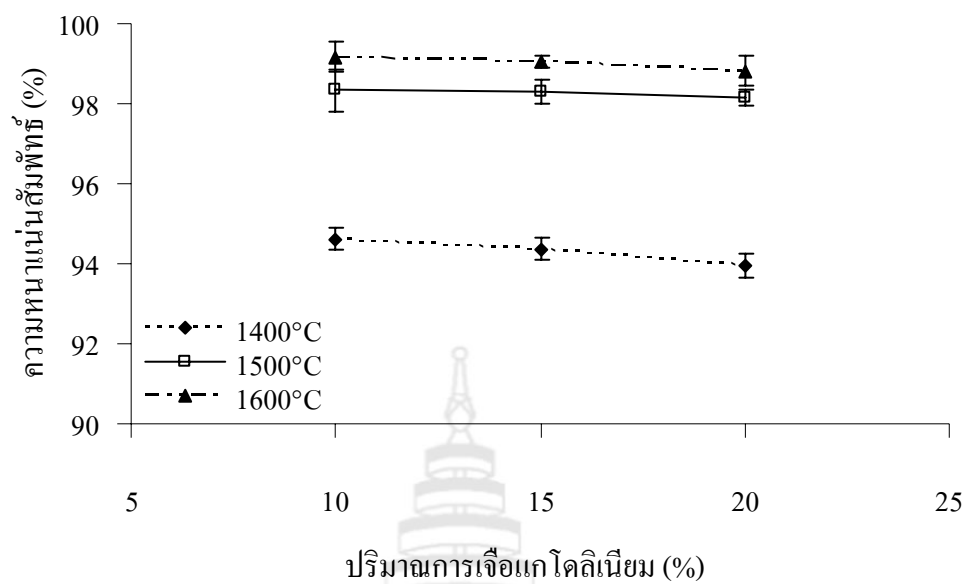
รูปที่ 3.13 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 20GDC กับ การเผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง



รูปที่ 3.14 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 10GDC 15GDC และ 20GDC ด้วยการเผาอบชนิดที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 3.15 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 10GDC 15GDC และ 20GDC ด้วยการเผาอบชนิดที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 3.16 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 10GDC 15GDC และ 20GDC กับการเผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

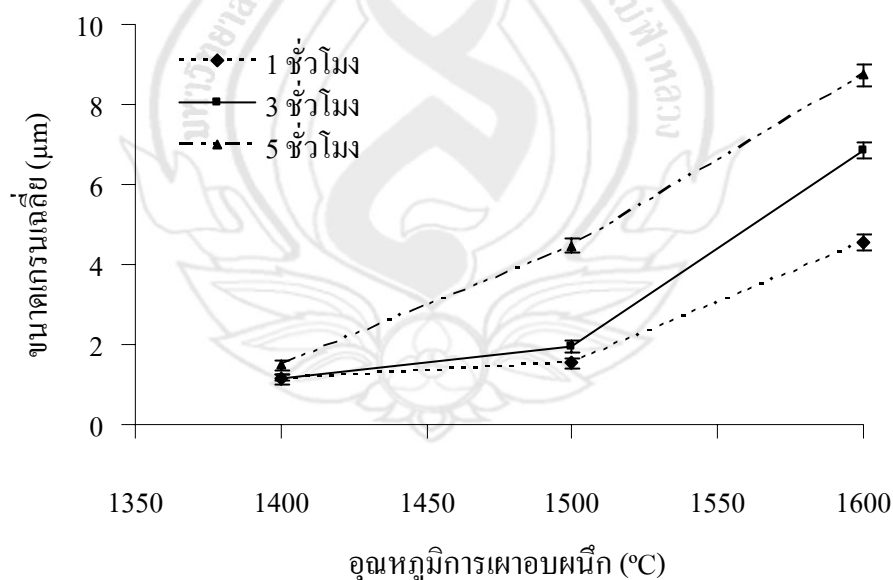
3. ผลการศึกษาขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานหลังเผาอบผกที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ

การศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงขนาดเกรนกับอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผกของชิ้นงาน 10GDC 15GDC และ 20GDC สามารถแสดงดังรูปที่ 3.17 3.18 และ 3.19 ตามลำดับ ผลของอุณหภูมิในการเผาอบผกที่มีการเปลี่ยนแปลงขนาดเกรนเฉลี่ยคือ เมื่ออุณหภูมิการเผาอบผกเพิ่มขึ้น จะทำให้ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานเพิ่มขึ้น ตัวอย่างชิ้นงาน 10GDC ใช้เวลาการเผาอบผก 5 ชั่วโมง ในรูปที่ 3.17 พบว่า การเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400°C ชิ้นงานมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 1.48 μm เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผกเป็น 1500°C ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานจะเพิ่มขึ้นเป็น 4.46 μm และเมื่อเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1600°C ขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเป็น 8.73 μm

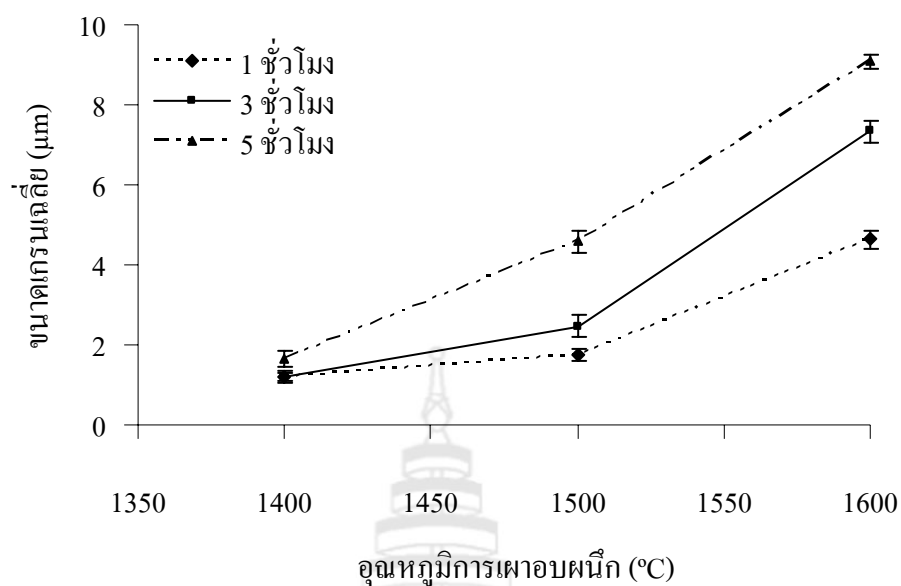
นอกจากนี้กราฟยังสามารถอธิบายผลของเวลาในการเผาอบผกที่มีต่อพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงขนาดของเกรนเฉลี่ย ตัวอย่างชิ้นงาน 10GDC ในรูปที่ 3.17 จะเห็นว่า ที่อุณหภูมิการเผาอบผก 1400°C เมื่อเวลาการเผาอบผกเพิ่มขึ้นเป็น 3 และ 5 ชั่วโมง มีผลต่อขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานเล็กน้อยเท่านั้น ขนาดเกรนเฉลี่ยของ 10GDC เผาอบผกที่อุณหภูมินี้มีค่าเฉลี่ยอยู่ในช่วง 1.19-1.62 μm แต่เมื่อเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1500°C และ 1600°C การเพิ่มเวลาในการเผาอบผกมีผลทำให้ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานเพิ่มขึ้นอย่างมาก เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิการเผาอบผกเพิ่มขึ้น ทำให้อนุภาคมีพลังงานในการทำให้อนุภาคเชื่อมติดเป็นเกรนได้มากขึ้น ดังนั้นเวลาในการเผาอบผกที่เพิ่มขึ้น ทำให้เกรนเล็กภายในชิ้นงานเกิดการเคลื่อนที่เชื่อมกันเป็นเกรนที่มีขนาดใหญ่ และการเพิ่มเวลาในการเผาอบผกที่อุณหภูมิสูงมีผลทำให้เกิดการเติบโตของเกรน (Grain growth)

ผลของปริมาณการเจือแกโคลิเนียมลงในซีเรีย เผาอบผกที่อุณหภูมิต่างๆเป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง สามารถแสดงในกราฟที่ 3.20-3.22 ตามลำดับ จากผลการทดลองสามารถอธิบายได้ว่า ที่อุณหภูมิและเวลาการเผาเดียวกัน ปริมาณการเจือแกโคลิเนียมลงในซีเรียที่มากขึ้น มีผลทำให้ขนาดของเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานใหญ่ขึ้นเล็กน้อย ดังตัวอย่างการเผาอบผกที่ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในรูปที่ 3.22 พบว่า ชิ้นงาน 10GDC มีขนาดของเกรนเฉลี่ยเท่ากับ 4.46 μm เมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นสำหรับชิ้นงาน 15GDC และ 20GDC ขนาดของเกรนเฉลี่ยมีค่าเท่ากับ 4.58 μm และ 4.62 μm ตามลำดับ จากงานวิจัยของ Zhang และคณะ (Zhang, Hing & Huang, 2002) ที่ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงขนาดเกรนเฉลี่ยของซีเรียบริสุทธิ์กับปริมาณการเจือแกโคลิเนียมลงในซีเรียที่อัตราส่วนการเจือไม่เกิน 40 เปอร์เซ็นต์โดยโมล โดยเตรียมชิ้นงานด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม จากผลการวิจัยของ Zhang พบว่า การเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1550°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง การเพิ่มปริมาณการเจือแกโคลิเนียมที่อัตราส่วน 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ขนาดของเกรน

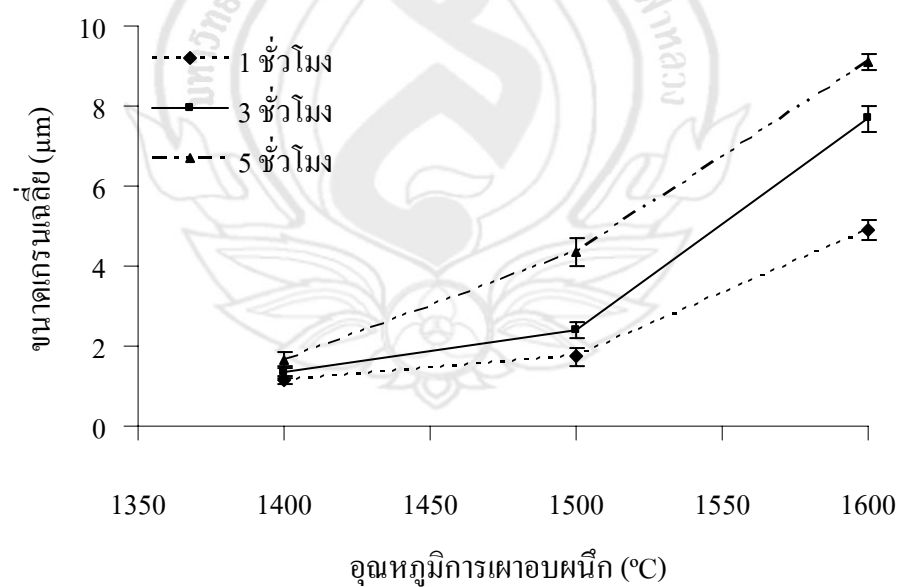
เฉลี่ยของชิ้นงานแสดงแนวโน้มเล็กน้อยอย่างชัดเจน เมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานซีเรียบริสุทธิ และเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือแกโคลิเนียมที่อัตราส่วน 10-40 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ขนาดของเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานหลังการเผาอบพนักที่อุณหภูมิเดียวกันแสดงค่าลดลงเพียงเล็กน้อย แทบไม่เห็นการเปลี่ยนแปลง ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองของ Zhang และงานวิจัยนี้ ที่ปริมาณการเจือแกโคลิเนียม 10-20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล จะเห็นว่า การเจือแกโคลิเนียมที่เพิ่มขึ้นมี ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดของเกรนเฉลี่ย แต่แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของขนาดของเกรนเฉลี่ยของงานวิจัยทั้งสองที่แตกต่างกัน อาจเนื่องจากผลของการกระจายของขนาดอนุภาคเฉลี่ยในงานวิจัยของ Zhang แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ดี ไม่มีการเกาะกันของอนุภาคนขนาดเล็ก ทำให้ขนาดเกรนเฉลี่ยที่เกิดขึ้นหลังการเผาอบพนักมีความสม่ำเสมอ ส่วนผลทดลองการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยในงานวิจัยนี้แสดงการกระจายขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผง GDC หลังการบดมีขนาดแตกต่างกันหลายขนาด (รูปที่ 3.7) ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนผิดปกติ (Abnormal grain growth) ในชิ้นงานหลังการเผาอบพนัก ดังนั้นในการหาค่าขนาดของเกรนเฉลี่ยจึงมีโอกาสพบทั้งเกรนปกติและเกรนที่เติบโตผิดปกติกระจายอยู่ในชิ้นงานทำให้ค่าขนาดของเกรนเฉลี่ยใหญ่ขึ้นเล็กน้อย เมื่อเพิ่มปริมาณแกโคลิเนียม ซึ่งเป็นผงอนุภาคที่มีขนาดใหญ่



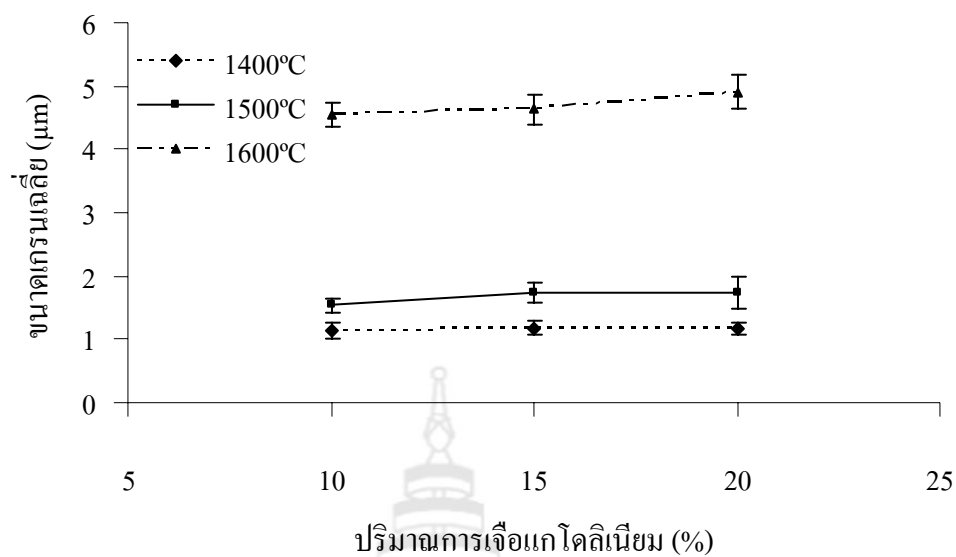
รูปที่ 3.17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของ 10GDC กับการเผาอบพนักที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ



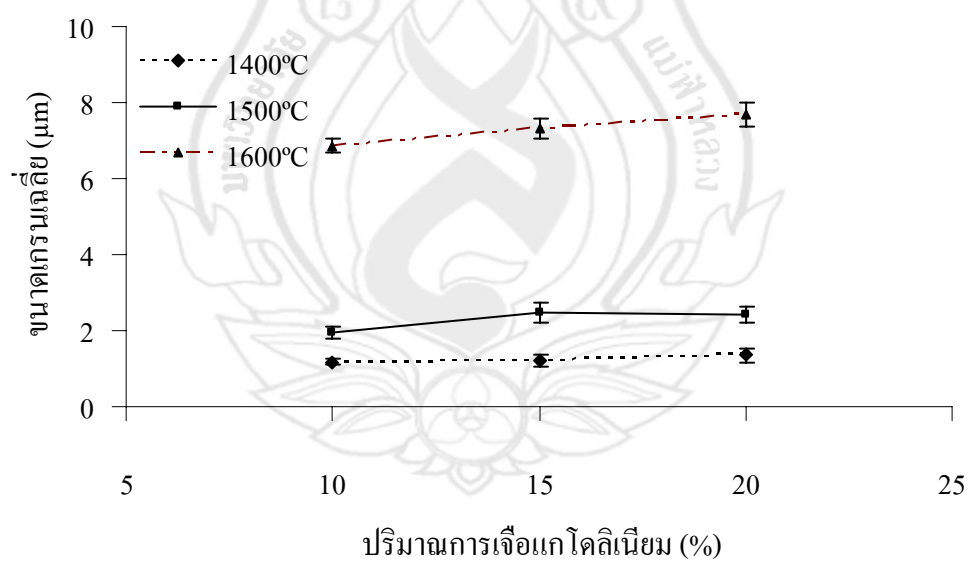
รูปที่ 3.18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของ 15GDC กับอุณหภูมิการเผาอบที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ



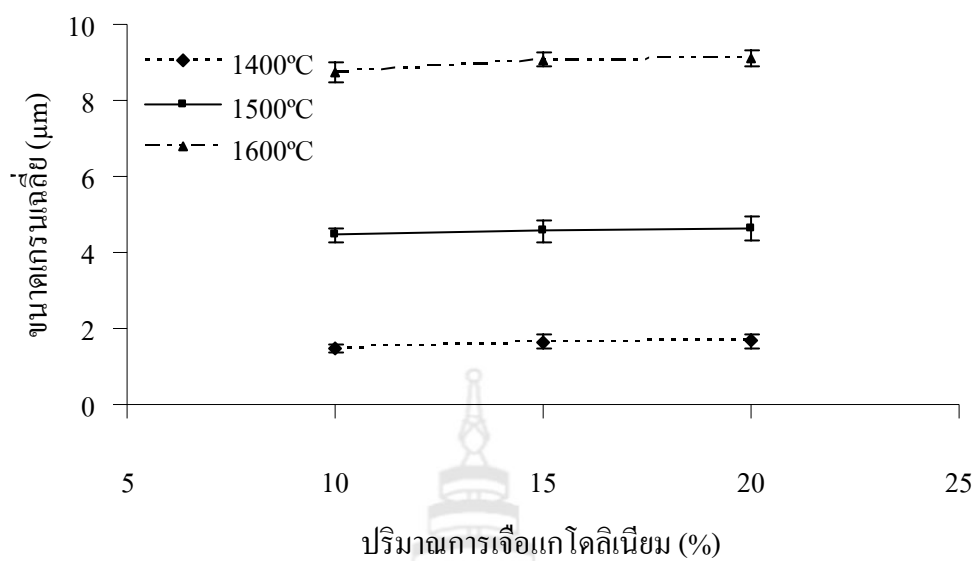
รูปที่ 3.19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของ 20GDC กับอุณหภูมิการเผาอบที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ



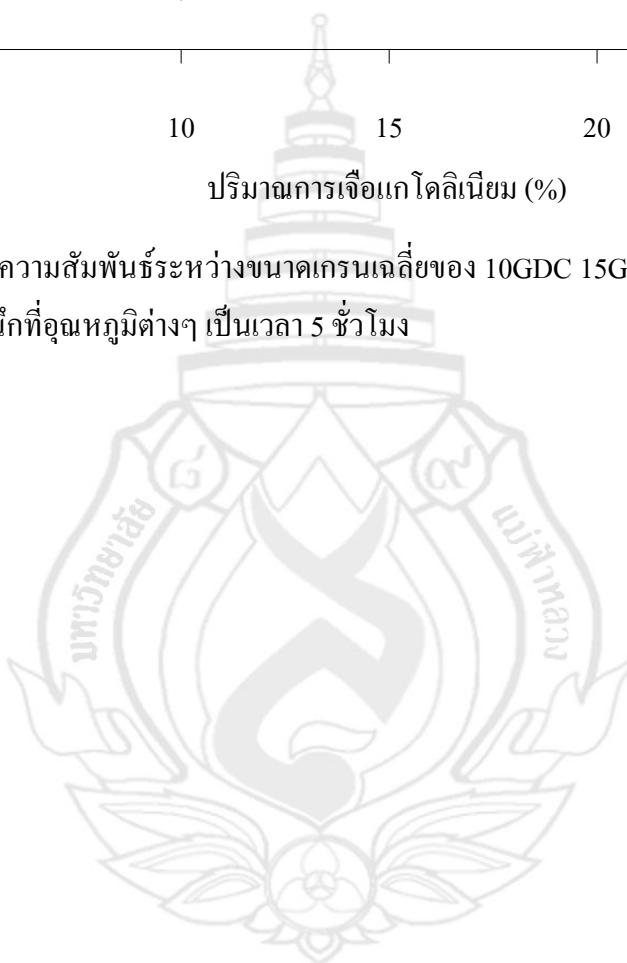
รูปที่ 3.20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของ 10GDC 15GDC และ 20GDกับการเผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 3.21 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของ 10GDC 15GDC และ 20GD กับการเผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 3.22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของ 10GDC 15GDC และ 20GD กับการเผาอบพื้นที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



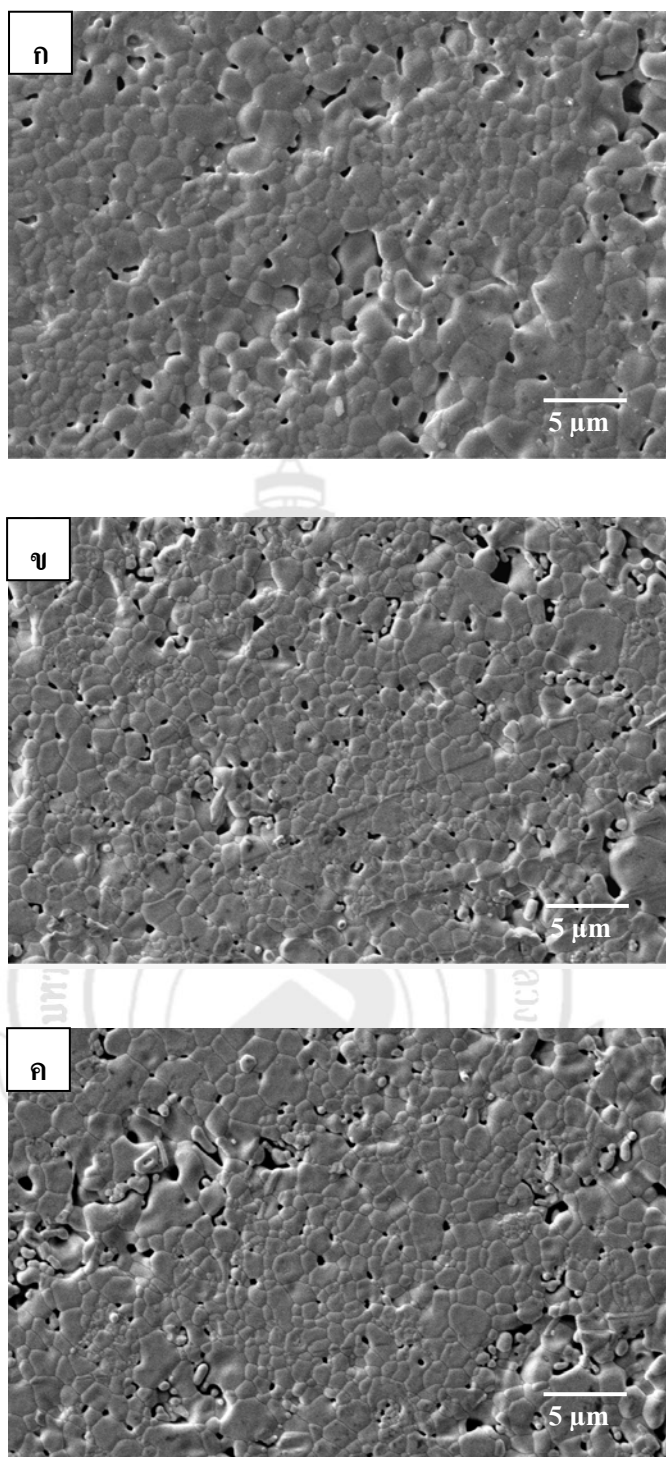
4. ผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานหลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การศึกษาผลของปริมาณการเจือแกโคลิเนียมในซีเรียที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานที่เผาอบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงในรูปที่ 3.23 3.24 และ 3.25 ตามลำดับ ผลการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิ 1400°C (รูปที่ 3.23) ชิ้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโคลิเนียมทุกอัตราส่วนมีแนวโน้มเหมือนกันคือ อนุภาคยังเกิดการผนึกกันเป็นเกรนที่ไม่สมบูรณ์ ดังนั้นจึงพบรูพรุนจำนวนมาก โดยเฉพาะบริเวณรอยต่อของเกรน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผนึกเป็น 1500°C (รูปที่ 3.24) จะเห็นว่า อนุภาคมีการผนึกกันของเกรนมากขึ้น ปริมาตรรูพรุนบริเวณรอยต่อของเกรนเหลือเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนโตขึ้น และเมื่อเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600°C (รูปที่ 3.25) เกรนเกิดการผนึกกันเพิ่มขึ้น จนแทบจะไม่มีรูพรุนเหลืออยู่ และยังพบว่า การเผาอบผนึกที่อุณหภูมินี้ มีผลทำให้ขนาดเกรนของชิ้นงานมีขนาดโตขึ้น โดยจะเห็นว่า ชิ้นงาน 10GDC แทบไม่พบรูพรุนเหลืออยู่ภายในชิ้นงาน ส่วนชิ้นงาน 15GDC จะพบรูพรุนเพียงเล็กน้อยบริเวณรอยต่อของเกรน และชิ้นงาน 20GDC จะพบปริมาณรูพรุนบริเวณรอยต่อของเกรนมากขึ้น จากผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคยังสอดคล้องกับผลของค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์คือ ชิ้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโคลิเนียมมากขึ้น ปริมาตรรูพรุนจะมากขึ้น ชิ้นงานจึงให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ลดลง ซึ่งจากงานวิจัยของ Ishida และคณะ (Ishida, et al., 2003) ได้อธิบายสาเหตุการลดลงของค่าความหนาแน่นเมื่อปริมาณซามาเรียสูงขึ้นว่า เป็นผลเนื่องจากแกโคลิเนียมไอออน (Gd^{3+}) ซึ่งมีประจุเป็น 3+ จึงแสดงความเป็นลบเด่นกว่าซีเรียมไอออน (Ce^{4+}) ซึ่งมีประจุเป็น 4+ โดยซามาเรียไอออนจำนวนมากที่อยู่บริเวณรอยต่อของเกรนมักยึดเกาะกับช่องว่างออกซิเจน เกิดเป็นชั้นคอยรั้งการแพร่ของอะตอม ในกระบวนการเผาอบผนึก ดังนั้นชิ้นงานจึงเกิดการผนึกกันได้ยากขึ้น ทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย

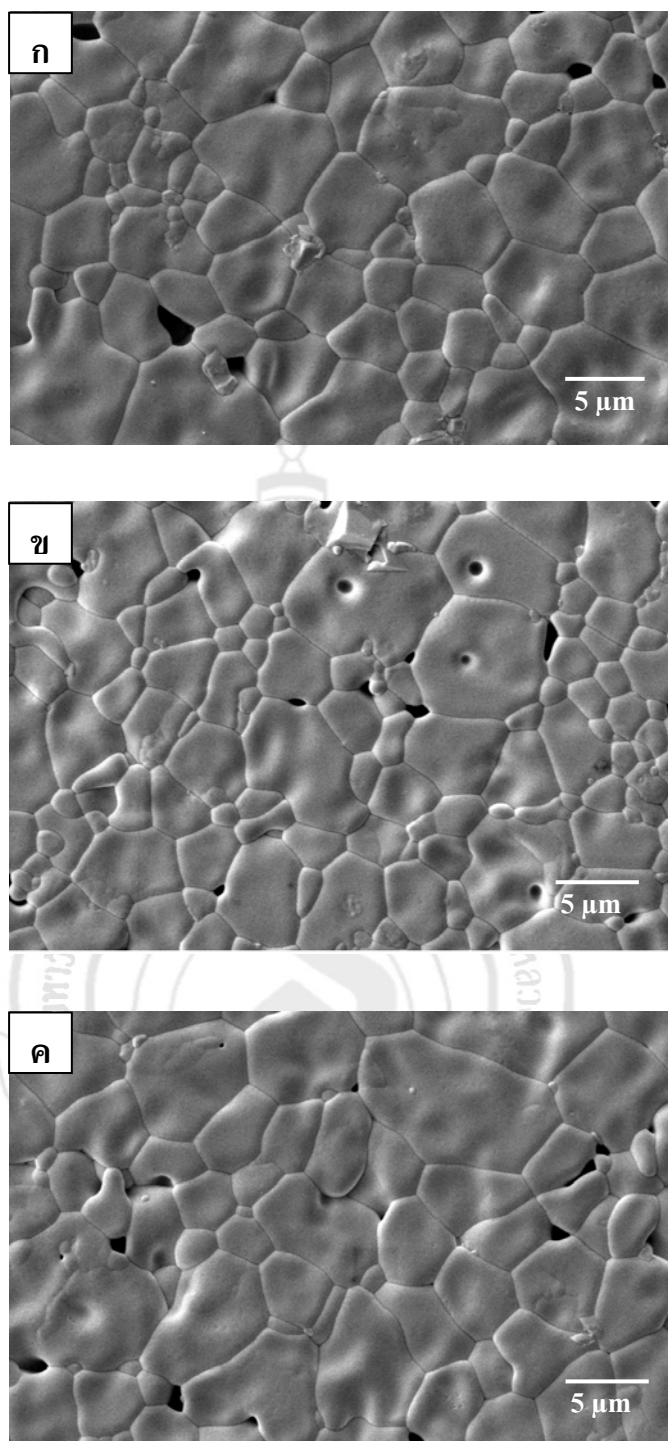
จากรูปที่ 3.23-3.25 ยังสามารถอธิบายผลของอุณหภูมิที่มีต่อลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค ตัวอย่างชิ้นงาน 10GDC หลังการเผาอบผนึกที่ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในรูป 3.23ก พบว่า ภายในชิ้นงานยังพบรูพรุนจำนวนมากที่บริเวณรอยต่อของเกรน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผนึกเป็น 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะเห็นว่าเกรนมีการเชื่อมติดกันได้มากขึ้น ทำให้เกรนมีขนาดโตขึ้น ปริมาตรของรูพรุนลดลง ดังแสดงในรูปที่ 3.24ก และเมื่อเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในรูปที่ 3.25ก พบว่า เกรนของชิ้นงานการเชื่อมติดกัน จนแทบไม่พบรูพรุนเหลืออยู่ และขนาดของเกรนจะโตขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้มีพลังงานในการผนึกกันของเกรนภายในชิ้นงานมากขึ้น (Seo, et al., 2006)

ผลการศึกษาเวลาในการเผาอบผนึกต่อลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน 10GDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C ในรูปที่ 3.26 จากผลการทดลองพบว่า การเผาอบผนึกที่เวลา 1 ชั่วโมง อนุภาคเกิดการผนึกเป็นเกรนได้ดี พบปริมาณรูพรุนเพียงเล็กน้อยที่บริเวณรอยต่อของเกรน เมื่อเพิ่มเวลาในการเผาอบผนึกเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เกรนมีการผนึกกันมากขึ้น และปริมาณรูพรุนลดลง และเมื่อเผาอบผนึกเป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่า ขนาดของเกรนโตขึ้นอย่างรวดเร็ว แต่ยังพบรูพรุนเกิดขึ้นบริเวณรอยต่อของเกรน เนื่องจากการเผาอบผนึกที่เวลาเพิ่มขึ้น ทำให้เกรนผนึกกันเป็นเกรนใหญ่ ซึ่งการเติบโตของเกรนบางเกรนที่เร็วจะทำให้เกิดรูพรุนบริเวณรอยต่อของเกรน ซึ่งผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน 15GDC และ 20GDC ให้แนวโน้มของพฤติกรรมการเกิดเกรนภายในชิ้นงานที่คล้ายกัน ดังแสดงในรูปที่ 3.27 และ 3.28 ตามลำดับ

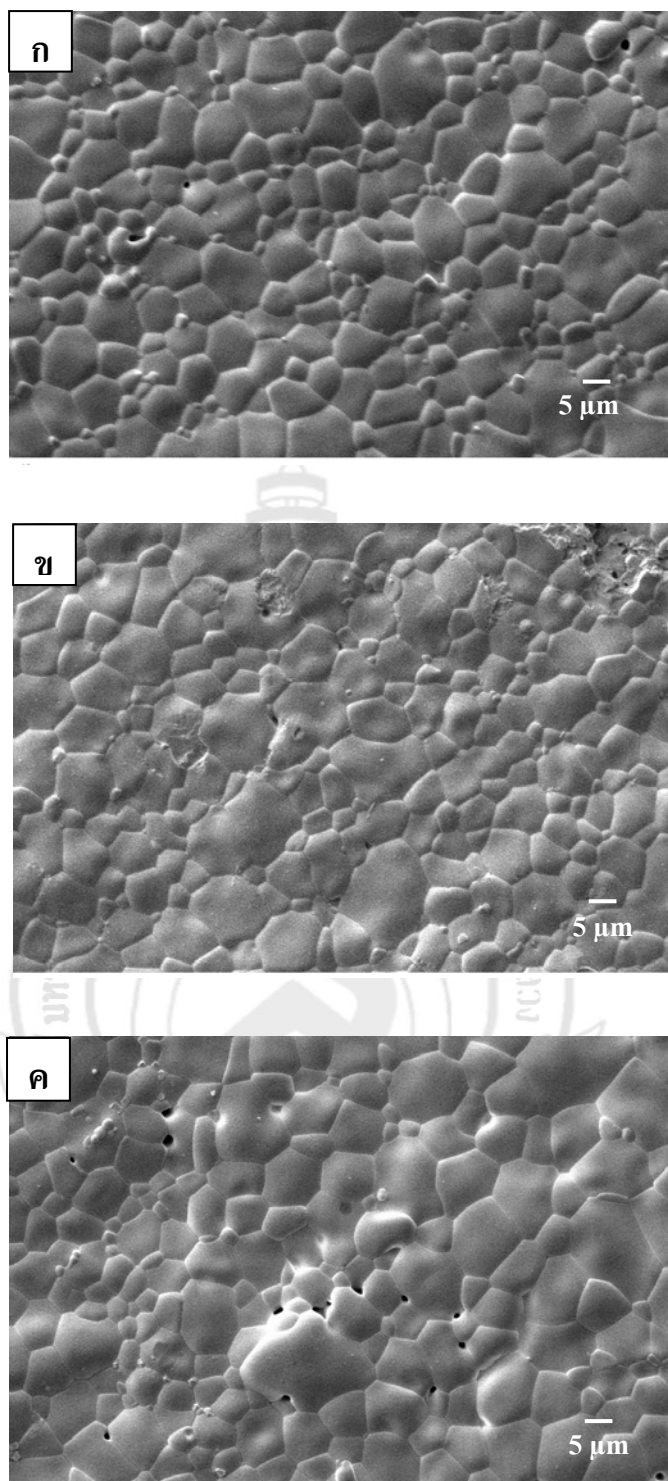




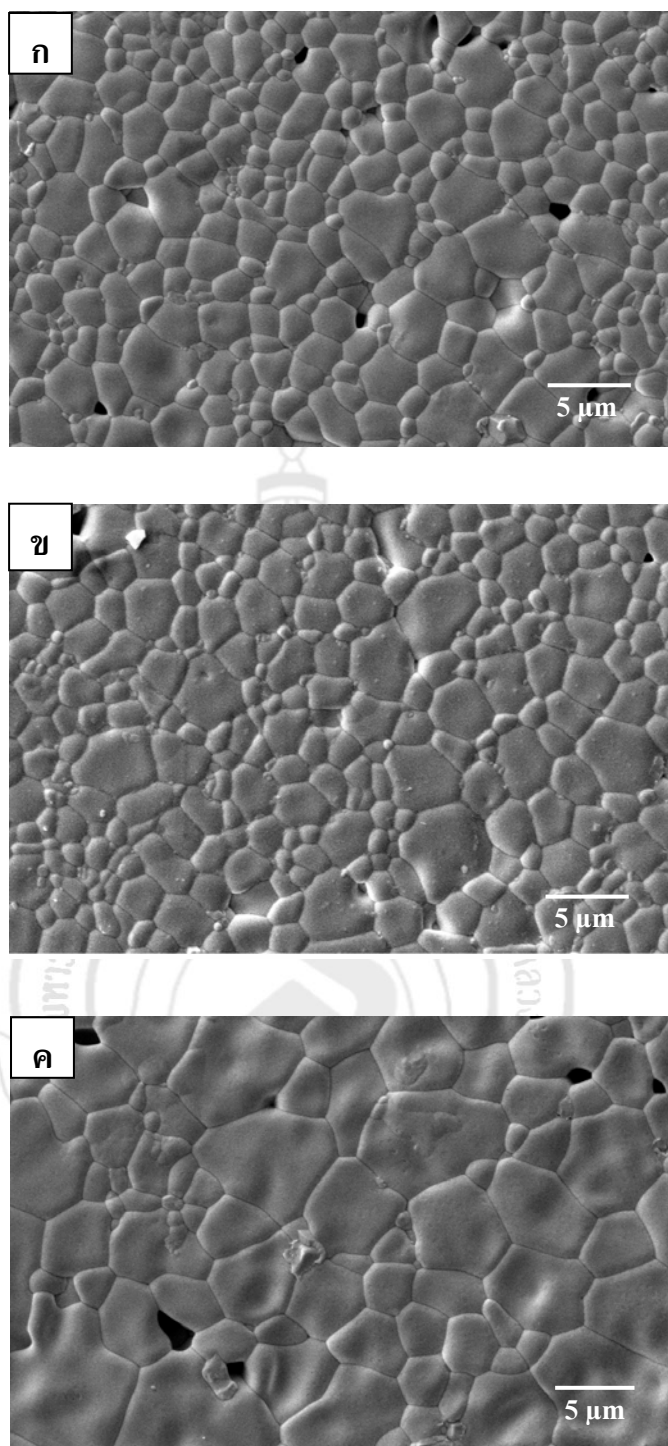
รูปที่ 3.23 โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม (ก) 10GDC (ข) 15GDC และ (ค) 20GDC อบพูนิกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



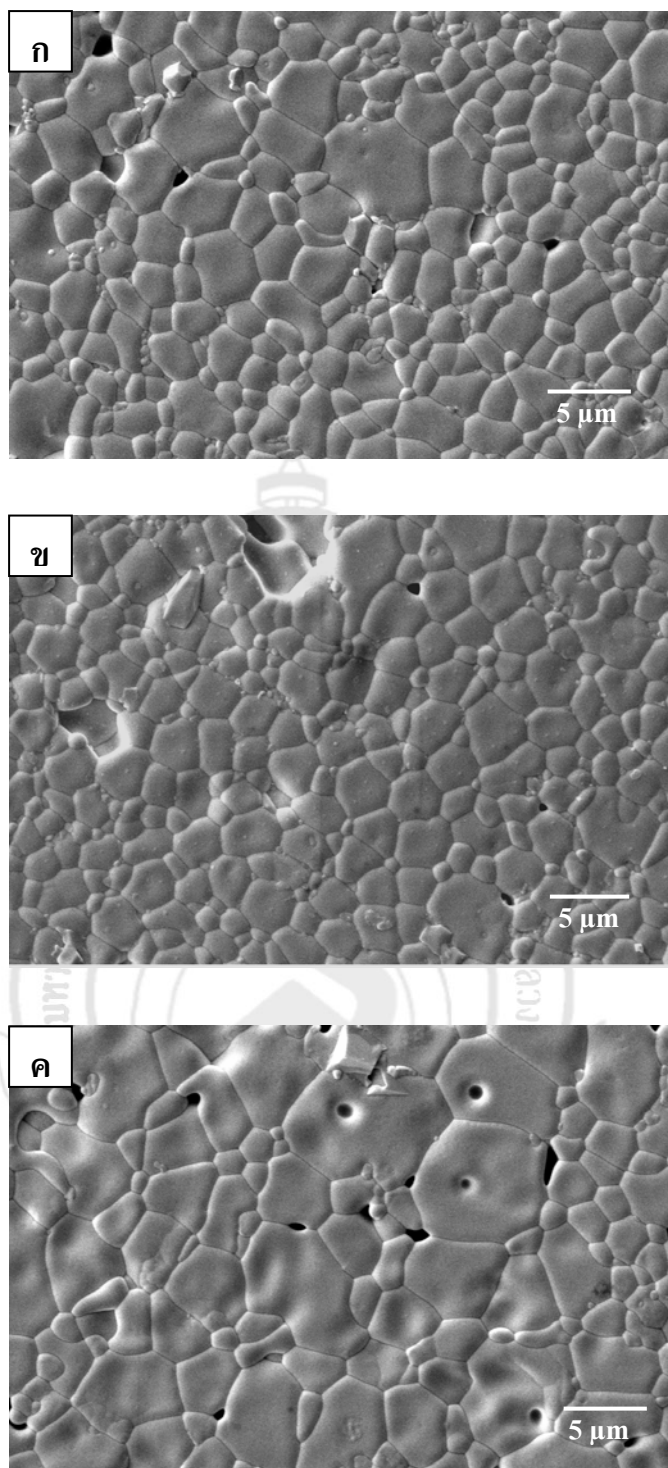
รูปที่ 3.24 โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม (ก) 10GDC (ข) 15GDC และ (ค) 20GDC อบผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



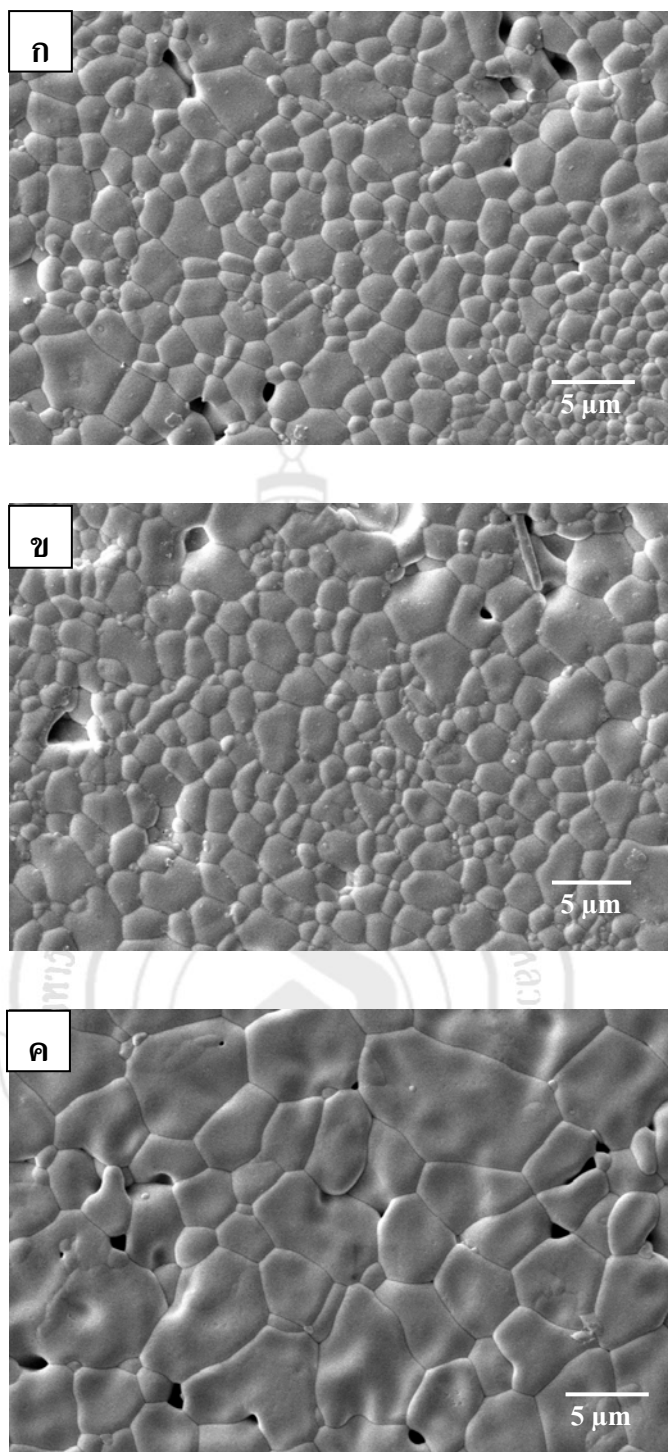
รูปที่ 3.25 โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม (ก) 10GDC (ข) 15GDC และ (ค) 20GDC อบผนึกที่อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



รูปที่ 3.26 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน 10GDC เผาอบพ่นที่ อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 3 ชั่วโมง และ (ค) 5 ชั่วโมง



รูปที่ 3.27 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน 15GDC เผาอบสัณที่ อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 3 ชั่วโมง และ (ค) 5 ชั่วโมง

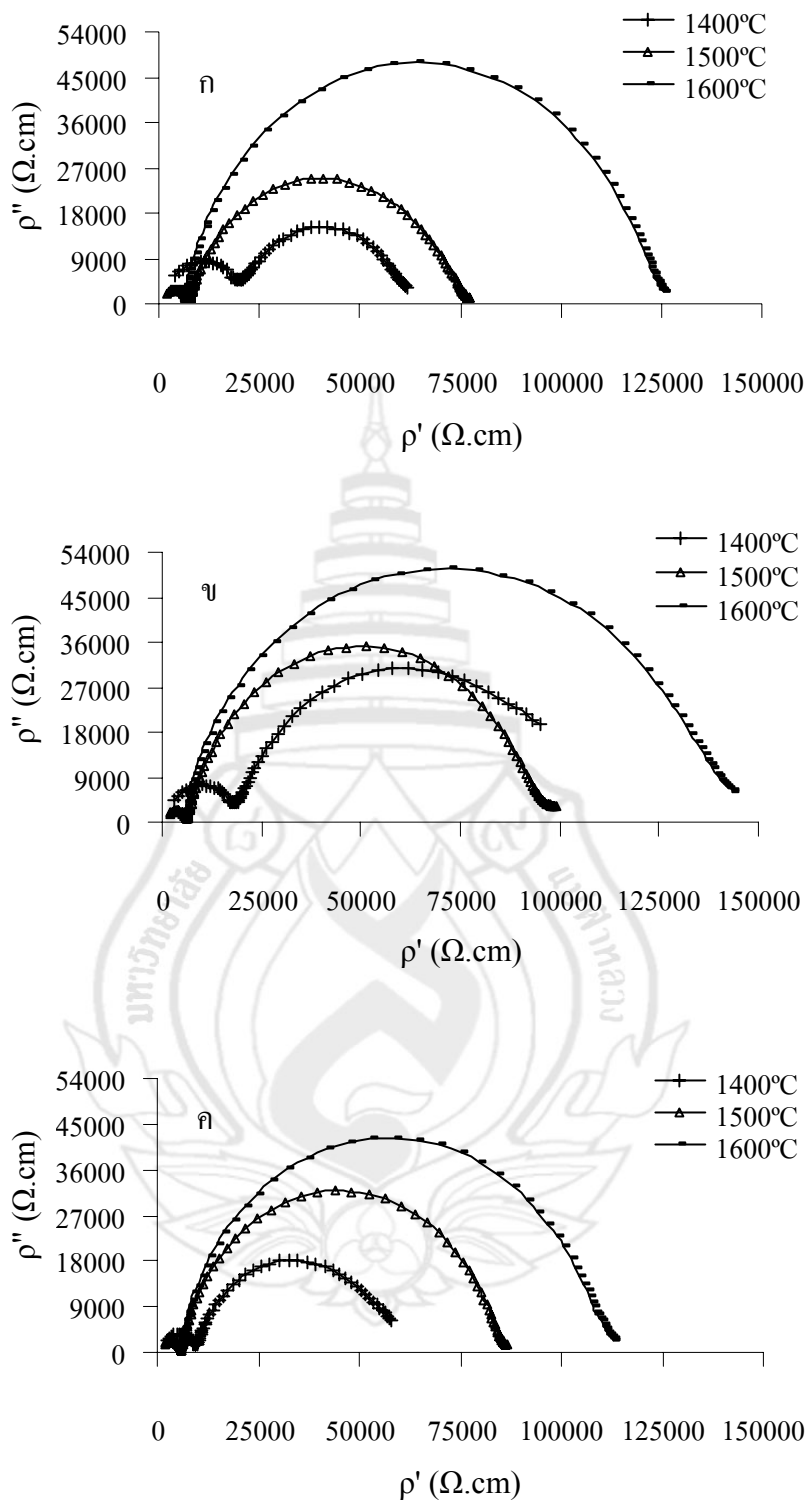


รูปที่ 3.28 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน 20GDC เผาอบสนิทที่ อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 3 ชั่วโมง และ (ค) 5 ชั่วโมง

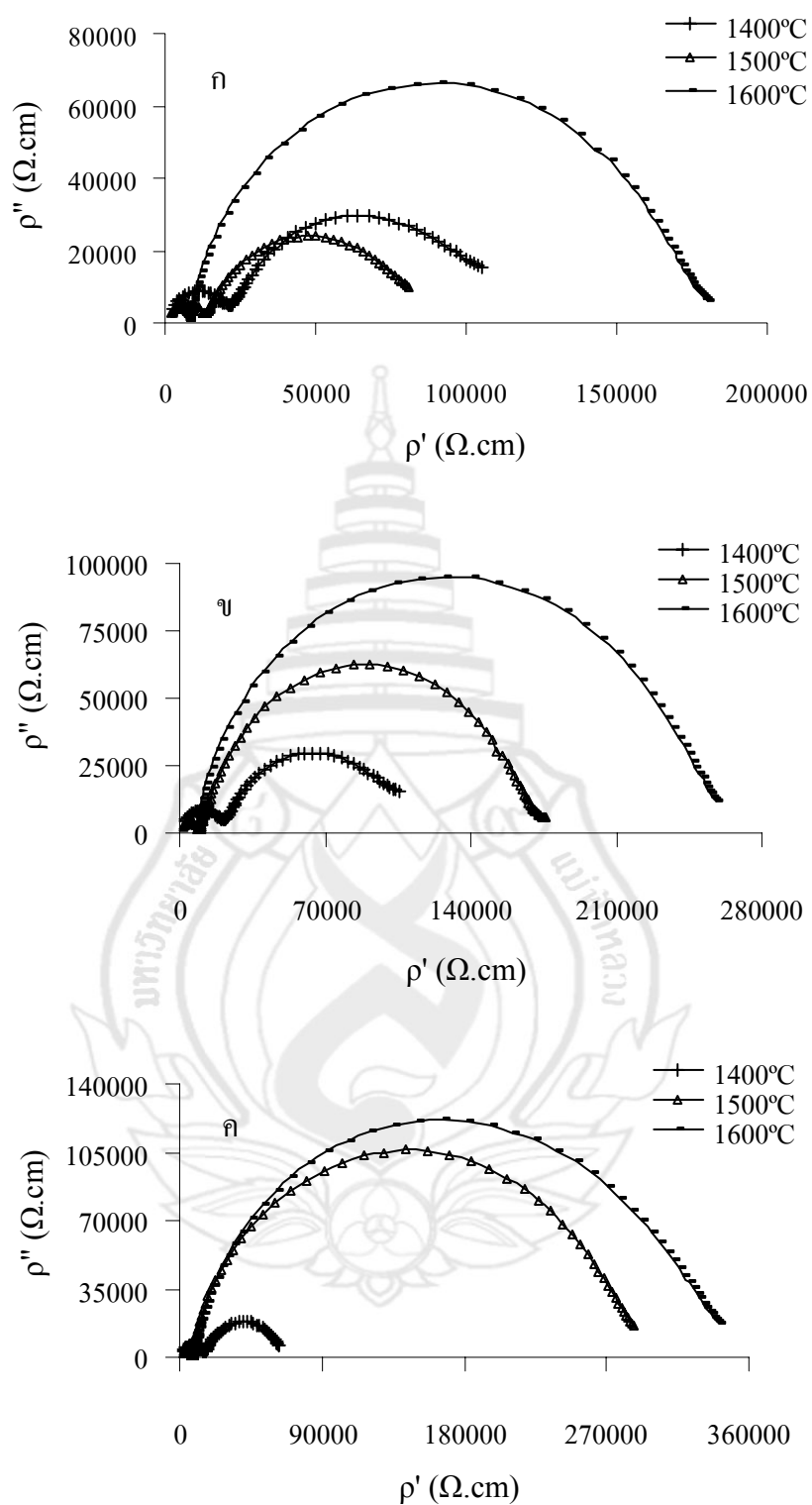
3.2.9 ผลการศึกษาค่าการนำไอออนของซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม

จากการวัดค่าความต้านทานบริเวณภายในเกรนและรอยต่อของเกรนด้วยเทคนิค Impedance spectroscopy โดยวัดที่อุณหภูมิ 350°C ชีงงาน 10GDC 15GDC และ 20GDC เผอบผนิกที่อุณหภูมิ 1400-1600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงได้ในรูปที่ 3.29(ก) 3.30(ก) และ 3.31(ก) ตามลำดับพบว่า ชีงงานซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียมทุกอัตราส่วนมีแนวโน้มของค่าความต้านทานภายในเกรนลดลง เมื่ออุณหภูมิในการเผาอบผนิกเพิ่มขึ้น แต่ความต้านทานภายในบริเวณรอยต่อของเกรนจะมีแนวโน้มสูงขึ้น โดยการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานทั้งสองบริเวณที่เกิดขึ้นเนื่องจากเมื่ออุณหภูมิในการเผาอบผนิกสูงขึ้น ชีงงานจะได้รับพลังงานในการผนิกเป็นเกรนมากขึ้น ปริมาณรูพรุนลดลง ชีงงานมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ซึ่งมีผลทำให้ความต้านทานภายในเกรนของชีงงานดีขึ้น เนื่องจากรูพรุนซึ่งเป็นตัวบ่งชี้การนำไอออนภายในชีงงานลดลง ส่วนความต้านทานบริเวณรอยต่อของเกรนมีแนวโน้มสูงขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผนิก เนื่องจากอุณหภูมิการเผาอบผนิกเพิ่มขึ้น ขนาดของเกรนจะโตขึ้น ทำให้บริเวณรอยต่อของเกรนหนาขึ้น การนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนจึงลดลง มีผลทำให้ความต้านทานบริเวณรอยต่อของเกรนเพิ่มขึ้น (Christie & Berkel, 1996)

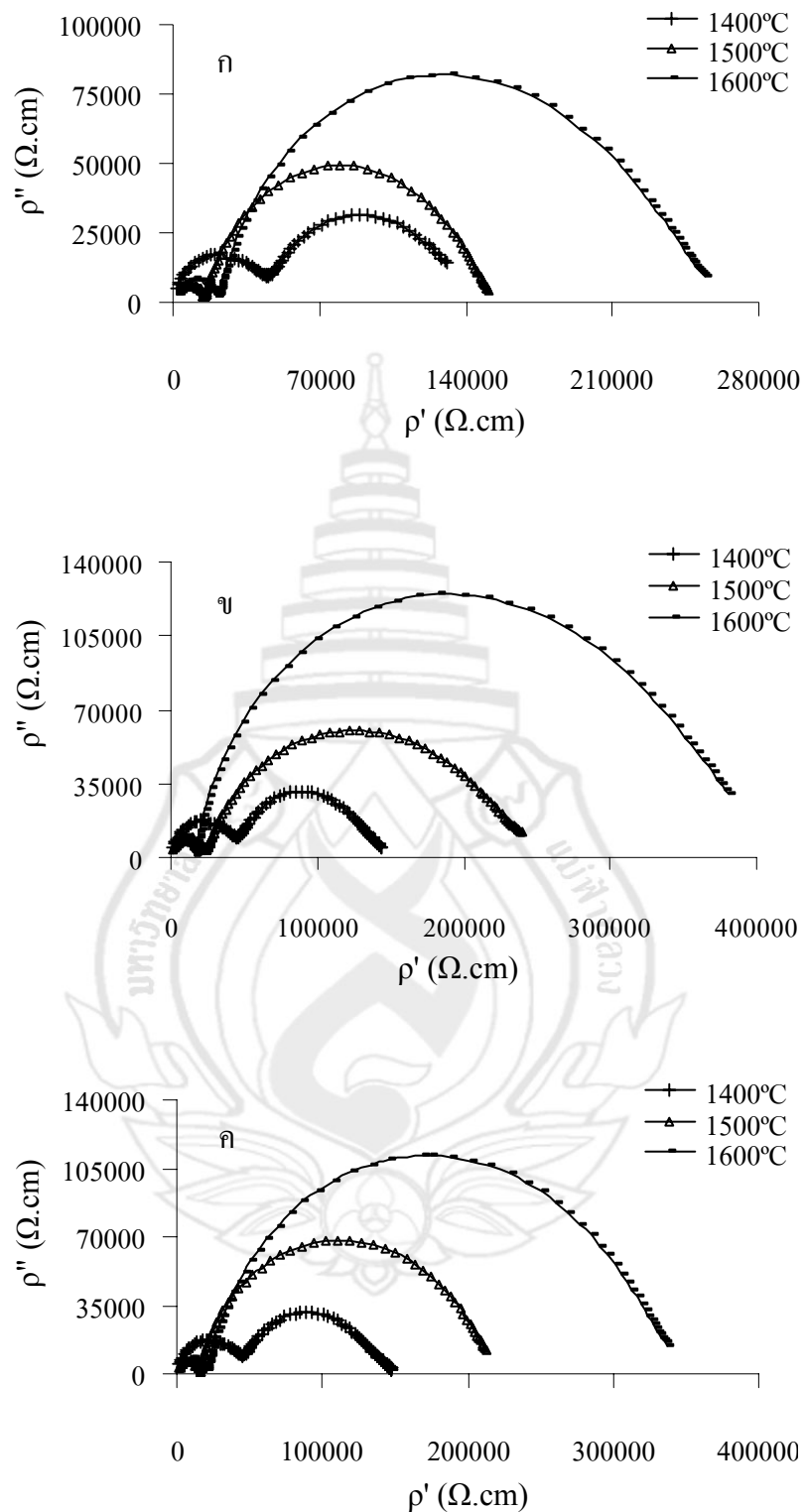
ผลของปริมาณการเจือแกโดลิเนียมในซีเรีย เผอบผนิกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงดังแสดงในรูปที่ 3.32 (ก) พบว่า ปริมาณการเจือแกโดลิเนียมในซีเรียที่เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าความต้านทานภายในเกรนเพิ่มขึ้นและบริเวณรอยต่อของเกรนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นทั้งสองบริเวณ เนื่องจากการเจือแกโดลิเนียมเพิ่มขึ้น ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชีงงานมีแนวโน้มลดลง ปริมาณรูพรุนเพิ่มขึ้น และผลการเจือแกโดลิเนียมในซีเรีย เผอบผนิกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 3 และ 5 ชั่วโมงสามารถแสดงได้ในรูป 3.32 (ข) และ 3.32 (ค) ตามลำดับ โดยผลการทดลองให้แนวโน้มของค่าความต้านทานทั้งสองบริเวณเหมือนกับการเผาอบผนิกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นอกจากนี้ในงานวิจัยของ Steele (Steele, 2000) ได้อธิบายผลของปริมาณการเจือแกโดลิเนียมในซีเรีย ในช่วง 8-12 เปอร์เซ็นต์โดยโมล สามารถให้ค่าการนำไอออนเพิ่มขึ้น แต่การเจือแกโดลิเนียมมากกว่าช่วงนี้ ช่องว่างออกซิเจนจะเกิดมากขึ้น ซึ่งช่องว่างออกซิเจนที่เกิดใกล้กันเป็นจำนวนมาก จะทำให้บริเวณดังกล่าวแสดงความเป็นบวกสูง ทำให้เกิดการดึงดูดออกซิเจนไอออนได้มาก ออกซิเจนไอออนจึงต้องใช้พลังงานมากขึ้น เพื่อที่จะสามารถเคลื่อนที่ผ่านชั้นอิเล็กโตรไลต์ทำให้การนำไอออนลดลง



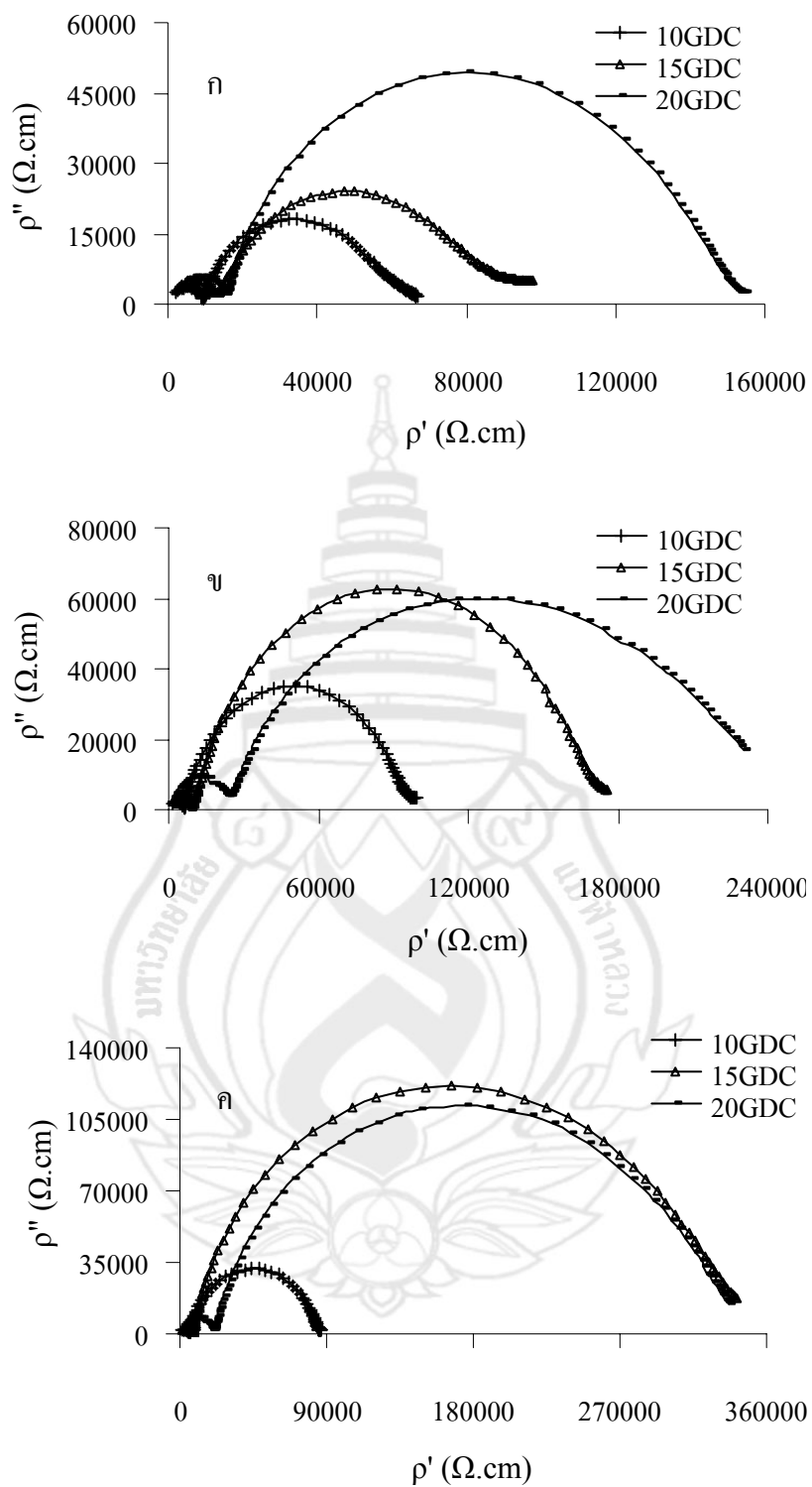
รูปที่ 3.29 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน 10GDC เผาอบสนิทที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 3 ชั่วโมง และ (ค) 5 ชั่วโมง



รูปที่ 3.30 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน 15GDC เผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 3 ชั่วโมง และ (ค) 5 ชั่วโมง



รูปที่ 3.31 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน 20GDC เผาอบผนิกที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 3 ชั่วโมง และ (ค) 5 ชั่วโมง

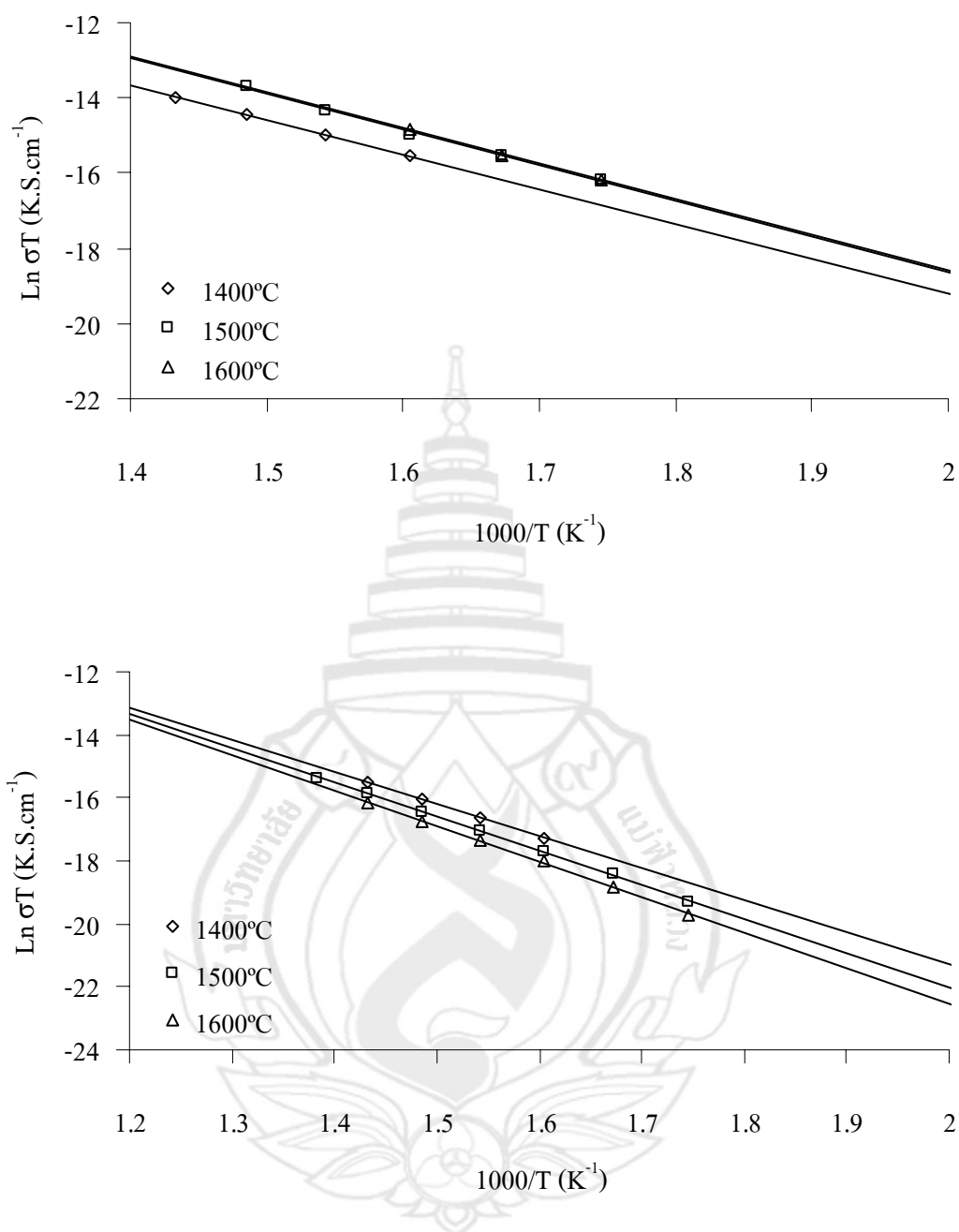


รูปที่ 3.32 กราฟผลของปริมาณแกโดลิเนียมต่อการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานเชิงซ้อนของ
ชิ้นงานหลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 3 ชั่วโมง
(ค) 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.4 ค่าการนำรวมของชิ้นงาน 10GDC 15GDC และ 20GDC เผาอบพูนึกที่อุณหภูมิ และเวลาต่างๆ วัดที่อุณหภูมิ 500°C

การเผาอบพูนึก (°C/ชั่วโมง)	ค่าการนำไอออนรวม ($\times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$)		
	10GDC	15GDC	20GDC
1400°C /1 ชั่วโมง	4.8	4.4	4.2
1400°C /3 ชั่วโมง	4.1	4.0	4.1
1400°C /5 ชั่วโมง	4.6	4.6	4.0
1500°C /1 ชั่วโมง	4.5	4.2	3.9
1500°C /3 ชั่วโมง	4.0	3.8	3.7
1500°C /5 ชั่วโมง	3.9	2.7	2.6
1600°C /1 ชั่วโมง	3.5	2.9	3.3
1600°C /3 ชั่วโมง	3.2	2.8	2.0
1600°C /5 ชั่วโมง	3.7	2.2	2.2

โดยค่าการนำไอออนรวมของชิ้นงาน 10GDC 15GDC และ 20GDC เผาอบพูนึกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ วัดที่อุณหภูมิ 500°C สามารถแสดงได้ในตารางที่ 3.4 พบว่า ค่าการนำไอออนรวมมีแนวโน้มลดลง เมื่อปริมาณการเจือแกโคลิเนียมและอุณหภูมิการเผาอบพูนึกเพิ่มขึ้น ซึ่งสัมพันธ์กับผลของค่าความต้านทานที่อธิบายไว้ข้างต้น โดยชิ้นงาน 10GDC สามารถให้ค่าการนำไอออนรวมมากกว่าชิ้นงาน 15GDC และ 20GDC ที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบพูนึกเดียวกัน ส่วนผลของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าการนำไอออนลดลง แต่เมื่อพิจารณาสมบัติของอิเล็กโตรไลต์ที่ดี ควรมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงมากกว่า 98 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งจากผลการศึกษาค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ ชิ้นงานจะให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่า 98 เปอร์เซ็นต์ หลังการเผาอบพูนึกที่ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ดังนั้นชิ้นงาน 10GDC เผาอบพูนึกที่อุณหภูมิ 1500 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จึงเหมาะในการทำเป็นอิเล็กโตรไลต์ที่ดีได้ โดยสามารถให้ค่าการนำไอออนรวมเท่ากับ $3.9 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$



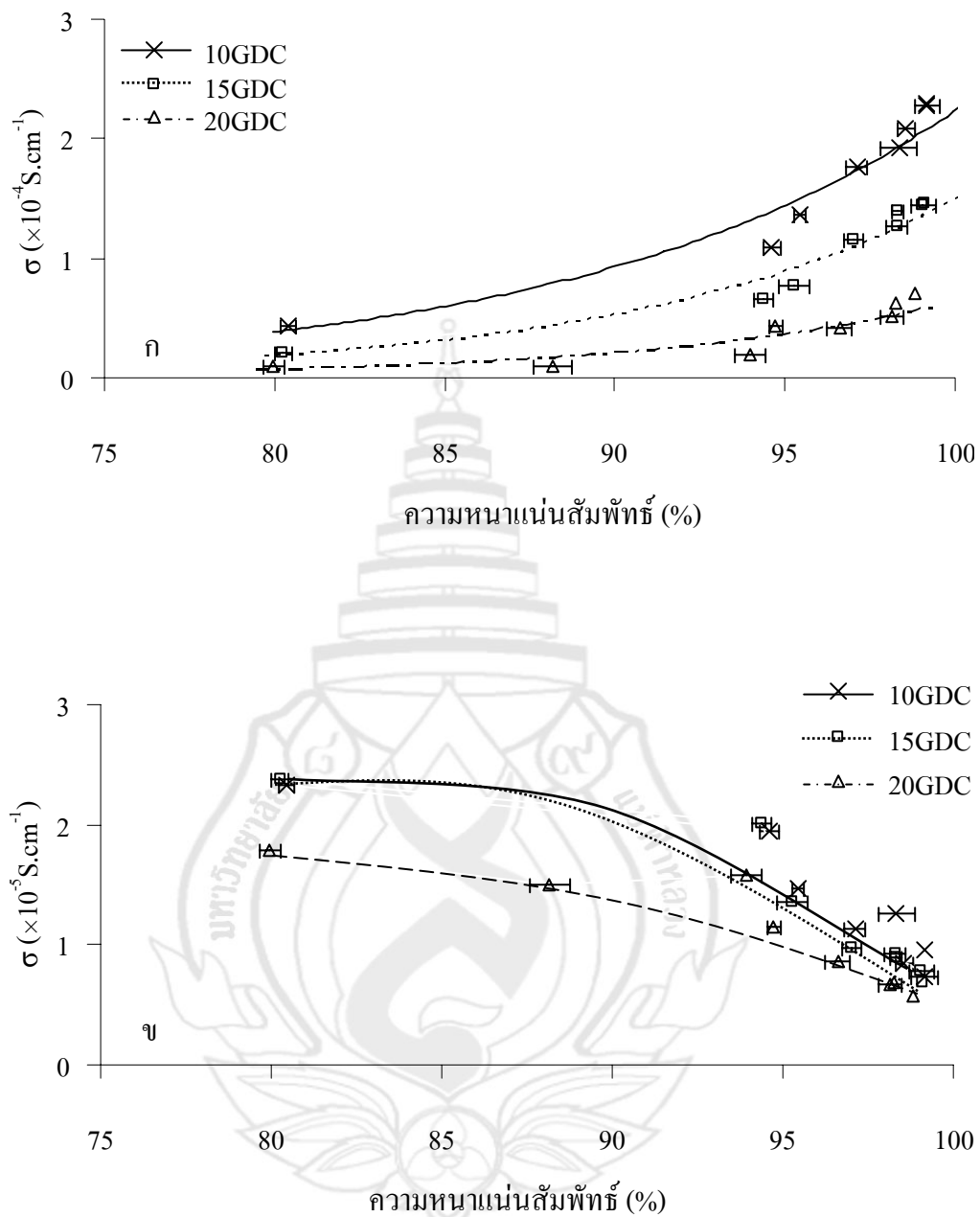
รูปที่ 3.33 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 10GDC อบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

รูปที่ 3.33 แสดงการพล็อตกราฟตามสมการของ Arrhenius ระหว่างค่าการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนกับส่วนกลับของอุณหภูมิของชิ้นงาน 10GDC ซึ่งเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ตามลำดับ ค่าความชันของกราฟตามสมการของ Arrhenius ในสมการที่ 2.14 และ 2.15 คือค่าของพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรน ตามลำดับ สำหรับผลของค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนของทั้งสองบริเวณของชิ้นงาน 10GDC 15GDC และ 20GDC เมื่อเผาอบผกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ สามารถแสดงในตารางที่ 3.5

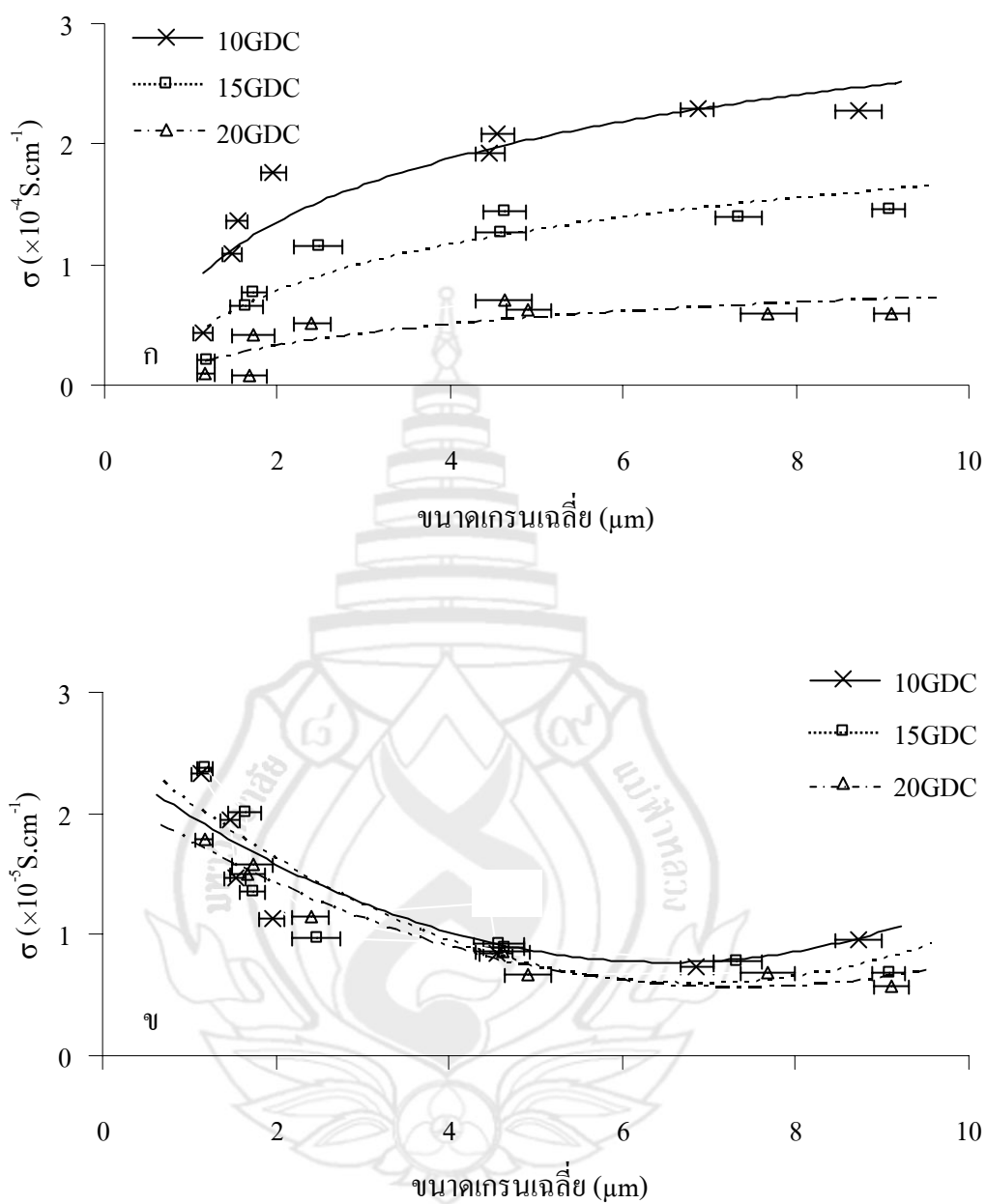
ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนสำหรับชิ้นงาน 10GDC 15GDC และ 20GDC ในจากตารางที่ 3.5 พบว่า ปริมาณการเจือแกโคลิเนียที่เพิ่มขึ้นไม่มีผลทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นทั้งสองบริเวณเปลี่ยนแปลง ส่วนผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผกพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผก ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนมีแนวโน้มลดลง ส่วนค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนจะสูงกว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนประมาณ 0.20 eV ซึ่งพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนโดยเฉลี่ยมีค่าประมาณ 0.79 eV ขณะที่พลังงานกระตุ้นในการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนโดยเฉลี่ยจะมีค่าประมาณ 0.97 eV โดยค่าพลังงานในการนำไอออนทั้งสองบริเวณมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Perez และคณะ (Perez, et al., 2003) ซึ่งได้รายงานค่าพลังงานในการนำไอออนของชิ้นงาน 20GDC หลังการเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนในงานวิจัยของ Perez เท่ากับ 0.83 และ 0.95 eV ตามลำดับ นอกจากนี้งานวิจัยของ Zhang และคณะ (Zhang, et al., 2004) ซึ่งได้รายงานค่าพลังงานในการนำไอออนบริเวณของชิ้นงาน 20GDC หลังการเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงพบว่า ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 20GDC เท่ากับ 0.88 และ 1.02 eV ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองในงานวิจัยนี้กับงานวิจัยของ Perez และ Zhang จะเห็นว่า ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนในงานวิจัยนี้มีค่าน้อยกว่าผลการทดลองของ Perez และ Zhang

ตารางที่ 3.5 ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและรอยต่อของเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-600°C ของชิ้นงาน 10GDC อบผนึกที่สภาวะต่างๆ

การเผาอบผนึก (°C/ชั่วโมง)	ค่าพลังงานกระตุ้น (eV)					
	10GDC		15GDC		20GDC	
	การนำไอออน ภายในเกรน	การนำไอออนบริเวณ รอยต่อของเกรน	การนำไอออน ภายในเกรน	การนำไอออนบริเวณ รอยต่อของเกรน	การนำไอออน ภายในเกรน	การนำไอออนบริเวณ รอยต่อของเกรน
1400°C /1 ชั่วโมง	0.80	0.92	0.80	0.93	0.80	0.93
1400°C /3 ชั่วโมง	0.79	0.94	0.79	0.94	0.80	0.93
1400°C /5 ชั่วโมง	0.80	0.95	0.78	0.94	0.79	0.94
1500°C /1 ชั่วโมง	0.79	0.95	0.77	0.95	0.79	0.94
1500°C /3 ชั่วโมง	0.78	0.95	0.78	0.96	0.80	0.94
1500°C /5 ชั่วโมง	0.78	0.96	0.77	0.96	0.79	0.96
1600°C /1 ชั่วโมง	0.77	0.97	0.77	0.97	0.79	0.98
1600°C /3 ชั่วโมง	0.76	0.97	0.77	0.96	0.78	0.97
1600°C /5 ชั่วโมง	0.76	0.98	0.78	0.98	0.77	0.98

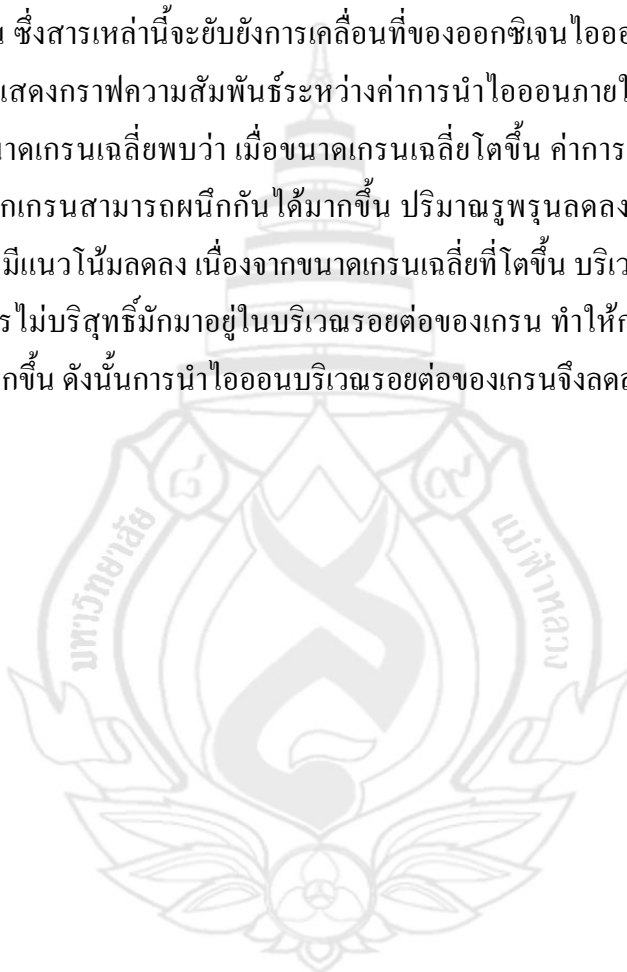


รูปที่ 3.34 กราฟพลของความหนาแน่นสัมพัทธ์ต่อค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน GDC



รูปที่ 3.35 กราฟผลขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน และ (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน GDC

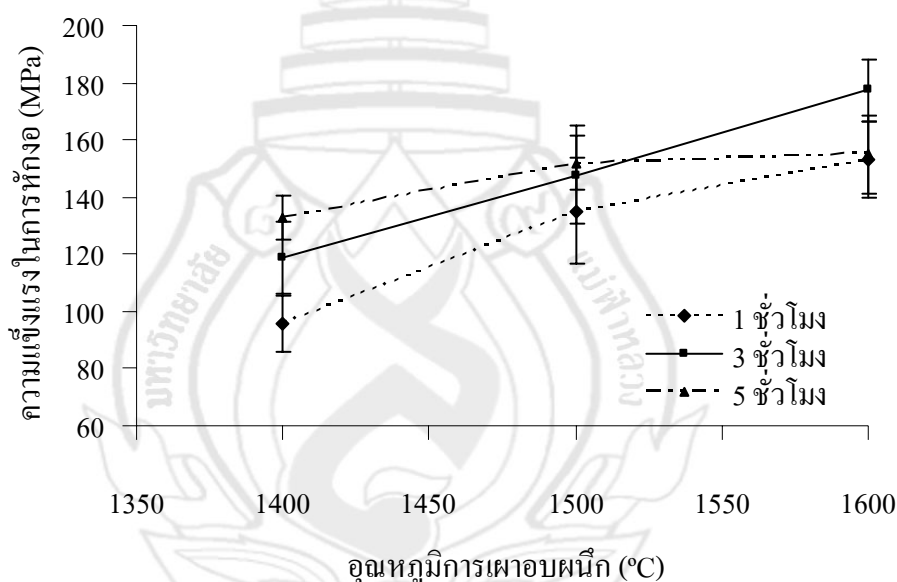
เมื่อพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนกับค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ ดังแสดงในรูปที่ 3.34 จะเห็นว่า ค่าการนำไอออนภายในเกรนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณรูพรุนภายในชิ้นงานลดลง การเคลื่อนที่ของออกซิเจนไอออนจึงสามารถเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น แต่ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่เพิ่มขึ้น มีผลทำให้ค่าการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากเมื่อเกรนเชื่อมติดกันมากขึ้น สิ่งเจือปนหรือสารไม่บริสุทธิ์มักจะเคลื่อนที่มาอยู่ตรงบริเวณรอยต่อของเกรน ซึ่งสารเหล่านี้จะยับยั้งการเคลื่อนที่ของออกซิเจนไอออนบริเวณรอยต่อของเกรน ส่วนรูปที่ 3.35 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนกับขนาดเกรนเฉลี่ยพบว่า เมื่อขนาดเกรนเฉลี่ยโตขึ้น ค่าการนำไอออนภายในเกรนจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกรนสามารถชนกันได้มากขึ้น ปริมาณรูพรุนลดลง แต่การนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากขนาดเกรนเฉลี่ยที่โตขึ้น บริเวณรอยต่อของเกรนจะหนาขึ้น เนื่องจากสารไม่บริสุทธิ์มักมาอยู่ในบริเวณรอยต่อของเกรน ทำให้การเคลื่อนที่ของออกซิเจนไอออนเกิดได้ยากขึ้น ดังนั้นการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนจึงลดลง



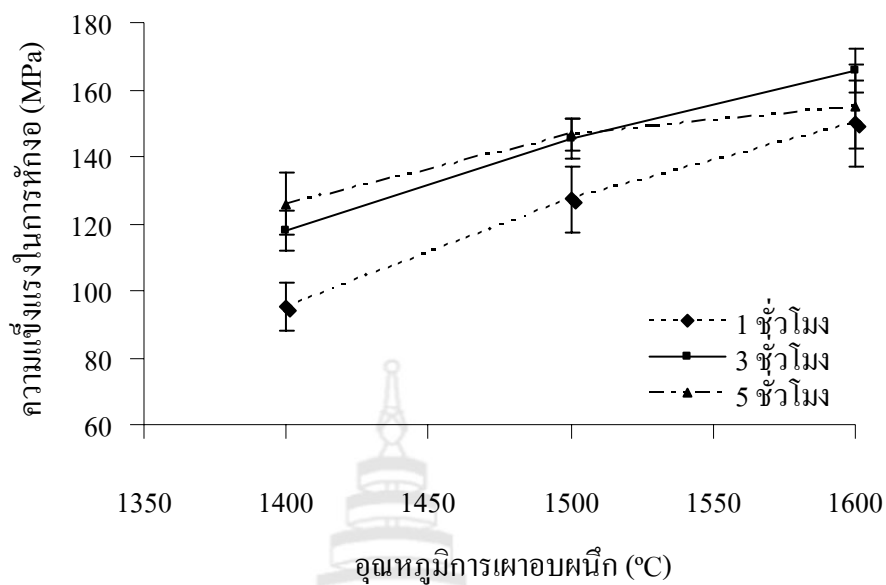
3.2.10 ผลการศึกษสมบัติทางกล

1. ความแข็งแรงในการหักงอ (Flexure strength)

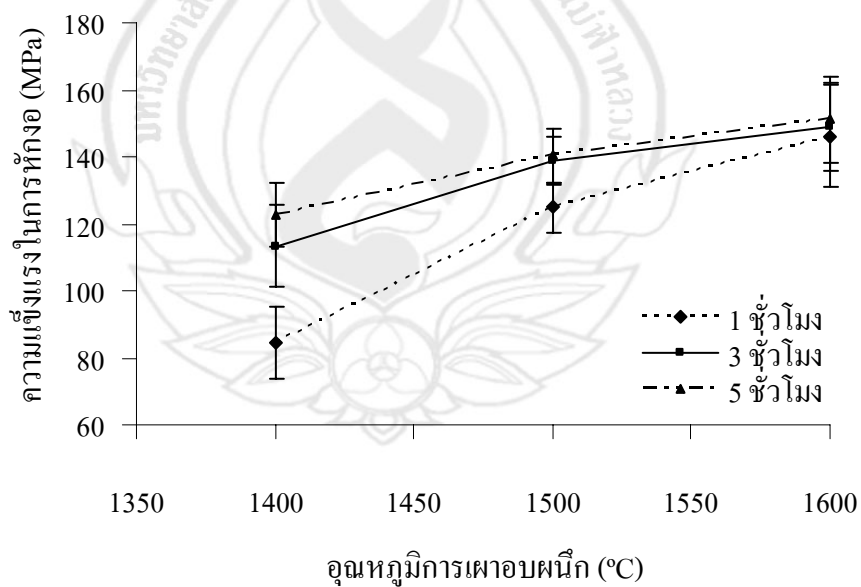
การวัดค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นทดสอบหลังการอบพ่นกโดยใช้เทคนิค Ball-on ring แสดงในรูปที่ 3.36-3.41 ซึ่งกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงในการหักงอกับอุณหภูมิในการเผาอบพ่นกของชิ้นงาน 10GDC 15GDC และ 20GDC แสดงในรูปที่ 3.36-3.38 โดยในแต่ละกราฟจะเป็นการเปรียบเทียบผลของเวลาในการเผาอบพ่นก ส่วนการศึกษาปริมาณการเจือแกโคลิเนียในซีเรียต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอ แสดงในรูปที่ 3.39-3.41 โดยในแต่ละกราฟจะเปรียบเทียบผลของอุณหภูมิในการเผาอบพ่นกที่เวลาในการเผาอบพ่นกต่างกัน



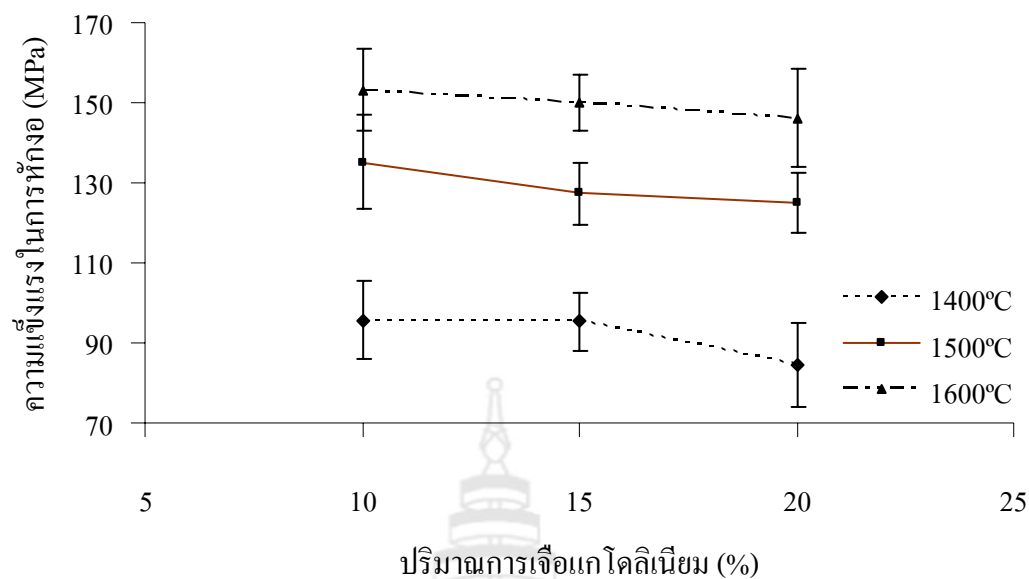
รูปที่ 3.36 กราฟค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงาน 10GDC ที่สภาวะในการเผาอบพ่นกต่างๆ



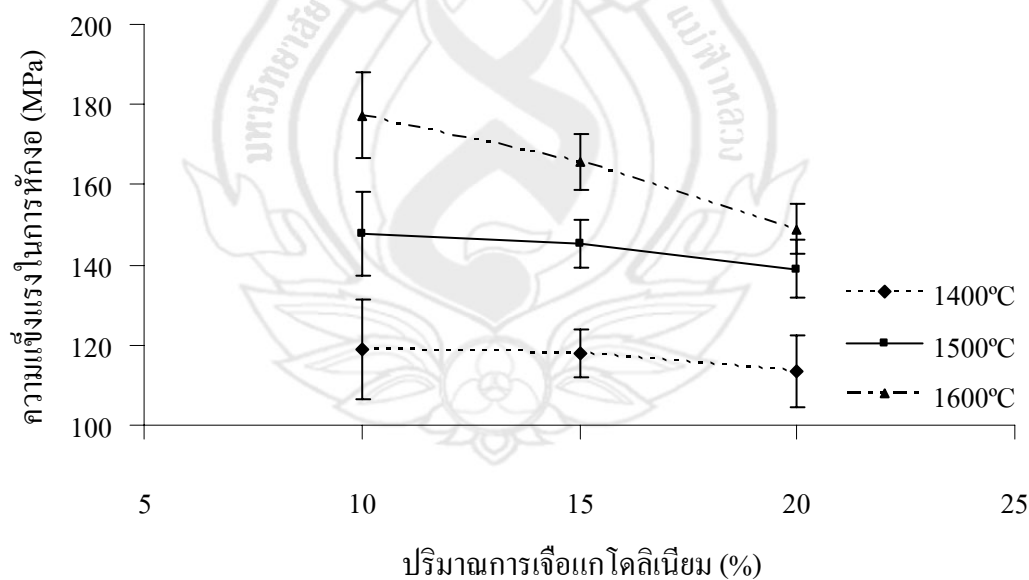
รูปที่ 3.37 กราฟค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงาน 15GDC ที่สภาวะในการเผาอบพ่นึกต่างๆ



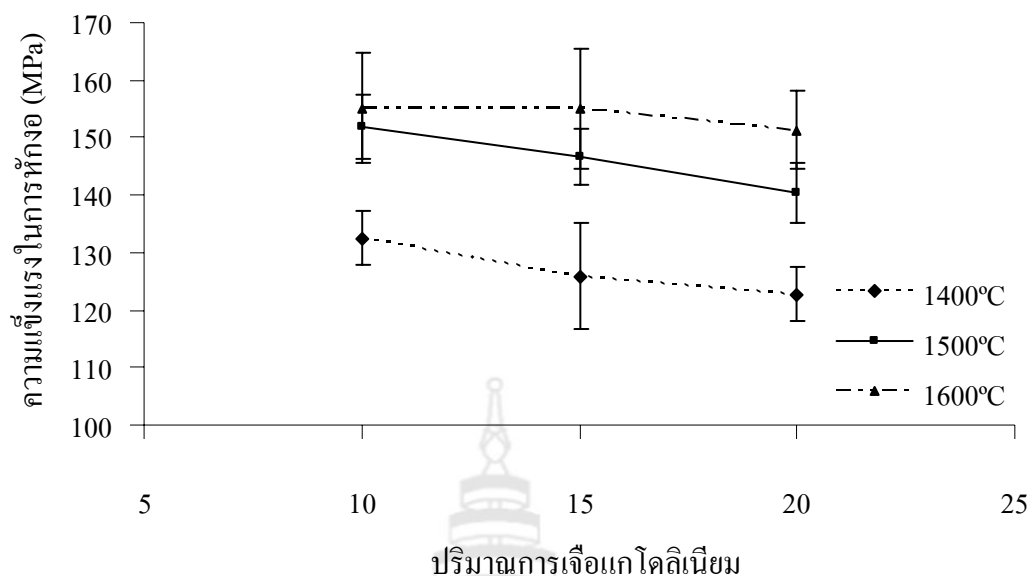
รูปที่ 3.38 กราฟค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงาน 20GDC ที่สภาวะในการเผาอบพ่นึกต่างๆ



รูปที่ 3.39 กราฟผลของปริมาณการเจือแกะโคลิเนียมต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงาน ที่การเผาอบพนักที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 3.40 กราฟผลของปริมาณการเจือแกะโคลิเนียมต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงาน ที่การเผาอบพนักที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 3.41 กราฟผลของปริมาณการเจือแกะโคลิเนียมต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงาน ที่การเผาอบพ่นที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

การศึกษาค่าความแข็งแรงในการหักงอ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบพ่นจาก 1400°C เป็น 1500°C และ 1600°C ที่เวลาการเผาอบพ่นครั้งที่ 1 ชั่วโมง ในรูปที่ 3.36 พบว่า ชิ้นงาน 10GDC เผาอบพ่นที่อุณหภูมิ 1400°C ชิ้นงานมีค่าความแข็งแรงในการหักงอเท่ากับ 95.55 MPa เมื่ออุณหภูมิในการอบพ่นเพิ่มขึ้นเป็น 1500°C ค่าความแข็งแรงในการหักงอจะสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว เป็น 135.18 MPa และเมื่อเผาอบพ่นที่อุณหภูมิ 1600°C ค่าความแข็งแรงในการหักงอจะเพิ่มขึ้น เป็น 153.18 MPa จากผลการทดลองจะเห็นว่า แนวโน้มของค่าความแข็งแรงในการหักงอของ ชิ้นงานจะเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิการเผาอบพ่นเพิ่มขึ้น สามารถอธิบายได้ว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาอบ พ่นเพิ่มขึ้น อนุภาคมีการพ่นกันเป็นเกรนมากขึ้น รูปพรุนที่เป็นสาเหตุของการลดค่าความแข็งแรง ในการหักงอถูกกำจัดออกไปในขั้นตอนนี้ ซึ่งจากผลการทดลองค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์สามารถ ยืนยันการลดลงของปริมาณรูปพรุนได้คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์จะเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิการเผา อบพ่นเพิ่มขึ้น ส่วนผลการศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาอบพ่นต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอ ของชิ้นงาน 15GDC และ 20GDC ให้แนวโน้มในทิศทางเดียวกันกับชิ้นงาน 10GDC คือ ค่าความ แข็งแรงในการหักงอจะเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิการเผาอบพ่นเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.37 และ 3.38 ตามลำดับ

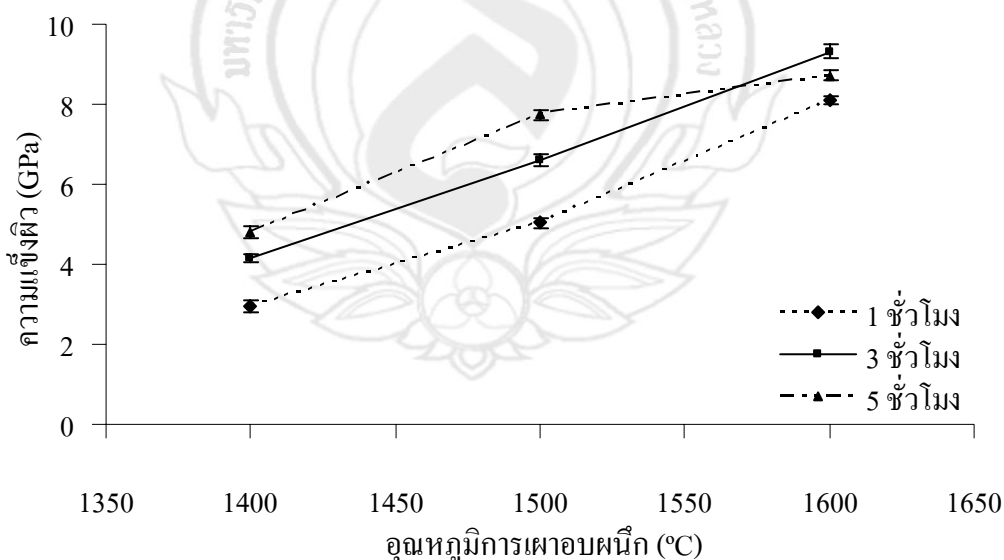
จากกราฟที่ 3.36-3.38 ยังสามารถอธิบายผลของเวลาในการเผาอบผืนที่อุณหภูมิคงที่ของชิ้นงาน 10GDC 15GDC และ 20GDC ตัวอย่างรูปที่ 3.36 ชิ้นงาน 10GDC พบว่า อุณหภูมิการเผาอบผืนคงที่ 1400°C เมื่อเพิ่มเวลาในการเผาอบผืนจาก 1 ชั่วโมงเป็น 3 และ 5 ชั่วโมง ชิ้นงานมีค่าความแข็งแรงในการหักงอเท่ากับ 95.55 MPa 118.73 MPa และ 132.50 MPa ตามลำดับ จะเห็นว่าเวลาในการเผาอบผืนที่เพิ่มขึ้นชิ้นงานจะมีค่าความแข็งแรงในการหักงอเพิ่มขึ้น ซึ่งให้ผลเหมือนกันสำหรับการเผาอบผืนที่อุณหภูมิคงที่ 1500°C โดยแสดงค่าความแข็งแรงในการหักงอเท่ากับ 135.18 147.73 และ 151.99 MPa เมื่อเวลาในการเผาอบผืนเพิ่มขึ้นจาก 1 ชั่วโมง เป็น 3 และ 5 ชั่วโมง ตามลำดับ แต่พบว่าที่การเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1600°C เวลาในการเผาอบผืนจาก 1 ถึง 3 ชั่วโมง แนวโน้มของค่าความแข็งแรงในการหักงอจะเพิ่มขึ้นกับเวลาในการเผาอบผืนคือ จาก 153.18 MPa เป็น 177.25 MPa แต่เมื่อเพิ่มเวลาการเผาอบผืนที่ 5 ชั่วโมง ผลของค่าความแข็งแรงในการหักงอลดลงเหลือเท่ากับ 155.12 MPa สามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงของค่าความแข็งแรงในการหักงอที่ลดลงได้คือ ชิ้นงานหลังการเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานโตขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งขนาดเกรนที่โตขึ้นมีผลทำให้จำนวนรอยต่อของเกรนซึ่งเป็นตัวยับยั้งการเคลื่อนที่ของความบกพร่องแบบเส้นดิสโลเคชัน (Dislocation line defect) มีจำนวนลดลง ชิ้นงานจึงให้ค่าความแข็งแรงในการหักงอลดลง ผลของเวลาในการเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1400-1600°C สำหรับชิ้นงาน 15GDC และ 20GDC ให้ค่าแนวโน้มเหมือนกันกับชิ้นงาน 10GDC ซึ่งแสดงในรูปที่ 3.37 และ 3.38ตามลำดับ โดยจากงานวิจัยของ Bellon และคณะ (Bellon, Sammes & Stanifort, 1998) ซึ่งศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาอบผืนต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม จากผลการทดลองพบว่า ที่เวลาการเผาอบผืนคงที่ 10 ชั่วโมง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผืนจาก 1400°C เป็น 1600°C ชิ้นงานหลังการเผาให้ค่าความแข็งแรงในการหักงอจะเท่ากับ 180 MPa และ 220 MPa ตามลำดับผลงานวิจัยของ Bellon ให้ค่าแนวโน้มเหมือนกับงานวิจัยนี้คือ การเผาอบผืนที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นมีผลทำให้ค่าความแข็งแรงในการหักงอเพิ่มขึ้น โดยงานวิจัยของ Bellon จะให้ค่าความแข็งแรงในการหักงอสูงกว่าในงานวิจัยนี้เล็กน้อย เนื่องจากในงานวิจัยของ Bellon ใช้ผงออกไซด์ที่มีขนาดเล็กกว่า ดังนั้นการผืนเป็นเกรนจึงสามารถเกิดได้ดีกว่า

จากรูปที่ 3.39-3.41 แสดงผลของปริมาณการเจือแกโดลิเนียมในซีเรียต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอที่เวลาการเผาอบที่ 1 3 และ 5 ชั่วโมงตามลำดับพบว่า ชิ้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียมเพิ่มขึ้น มีผลทำให้ค่าความแข็งแรงในการหักงอลดลง ดังแสดงได้จากรูปที่ 3.39 โดยจะเห็นว่า ที่เวลาการเผาอบผืนคงที่ 1 ชั่วโมง การเผาอบผืนทุกอุณหภูมิให้แนวโน้มของค่าความแข็งแรงในการหักงอลดลง เมื่อปริมาณการเจือแกโดลิเนียมเพิ่มขึ้น ตัวอย่างชิ้นงาน 10GDC หลังการเผาอบ

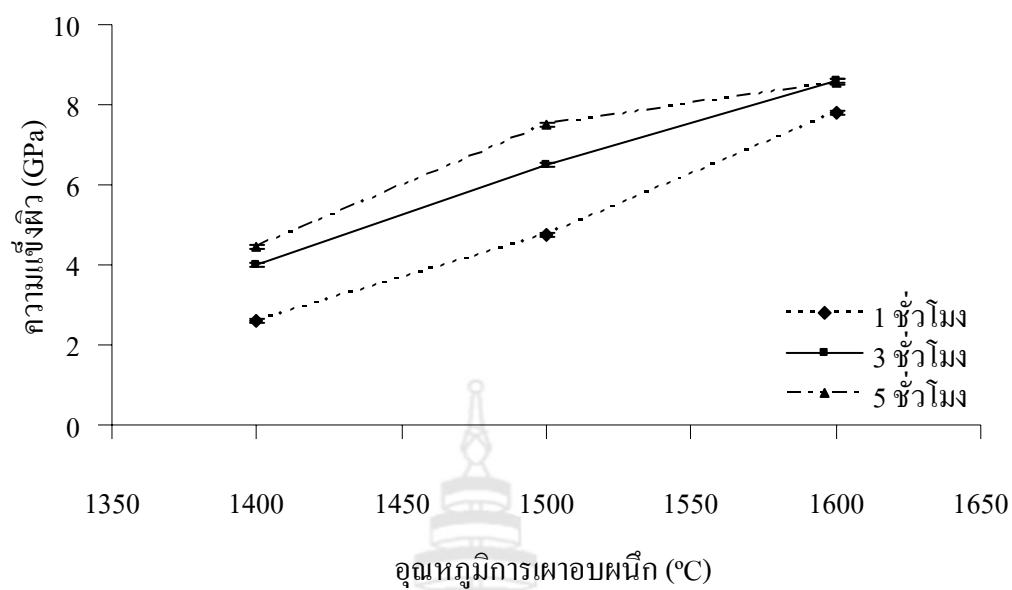
ผืนที่อุณหภูมิ 1400°C ให้ค่าความแข็งแรงในการหักงอเท่ากับ 95.59 MPa ส่วนชิ้นงาน 15GDC ซึ่งมีปริมาณการเจือแกโคลิเนียที่เพิ่มขึ้นให้ค่าความแข็งแรงในการหักงอลดลงเท่ากับ 95.29 MPa และชิ้นงาน 20GDC ให้ค่าความแข็งแรงในการหักงอลดลงเหลือเท่ากับ 84.55 MPa สำหรับอุณหภูมิการเผาอบผืนที่ 1500°C และ 1600°C แสดงแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงค่าความแข็งแรงในการหักงอคล้ายกับการเผาอบผืนที่ 1400°C จากรูปที่ 4.40 และ 4.41 ยังสามารถแสดงกราฟของผลการเจือแกโคลิเนียในซีเรียที่เวลาการเผาอบผืนที่ 3 และ 5 ชั่วโมง ตามลำดับ โดยพบว่า ผลของค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงานลดลง เมื่อปริมาณการเจือแกโคลิเนียเพิ่มขึ้น เนื่องจากชิ้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโคลิเนียเพิ่มขึ้น มีผลให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ลดลง ปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้น และยังพบว่า ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานจะใหญ่ขึ้น ซึ่งทั้ง 2 สาเหตุมีผลทำให้ค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงานลดลง (Sato, Yugami & Hashida, 2004)

2. ความแข็งผิว (Hardness)

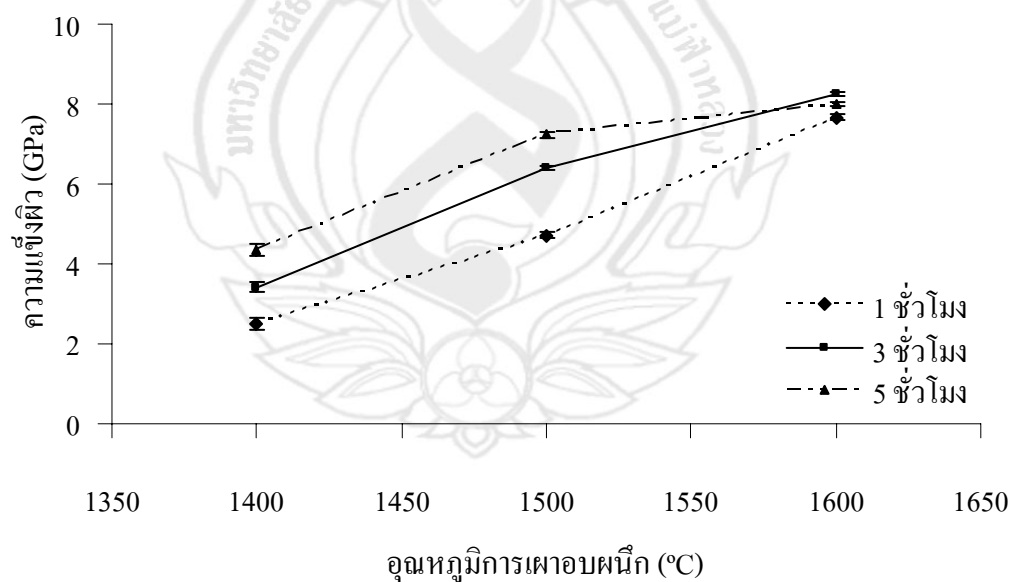
จากการศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผืนต่อค่าความแข็งผิวของชิ้นงาน 10GDC 15GDC และ 20GDC สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 3.48-3.50 ตามลำดับ และผลการศึกษาผลของปริมาณการเจือแกโคลิเนียในซีเรียต่อค่าความแข็งผิวที่อุณหภูมิการเผาอบผืนต่างๆ สามารถแสดงได้จากรูปที่ 3.51-3.53 ตามลำดับ



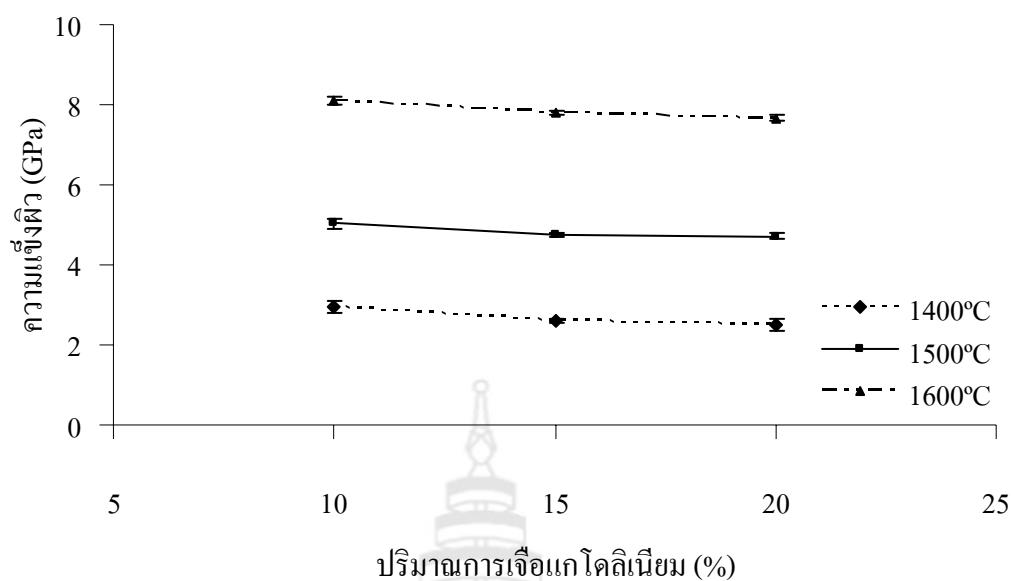
รูปที่ 3.42 กราฟค่าความแข็งผิวของชิ้นงาน 10GDC กับอุณหภูมิการเผาอบผืนต่างๆ เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง



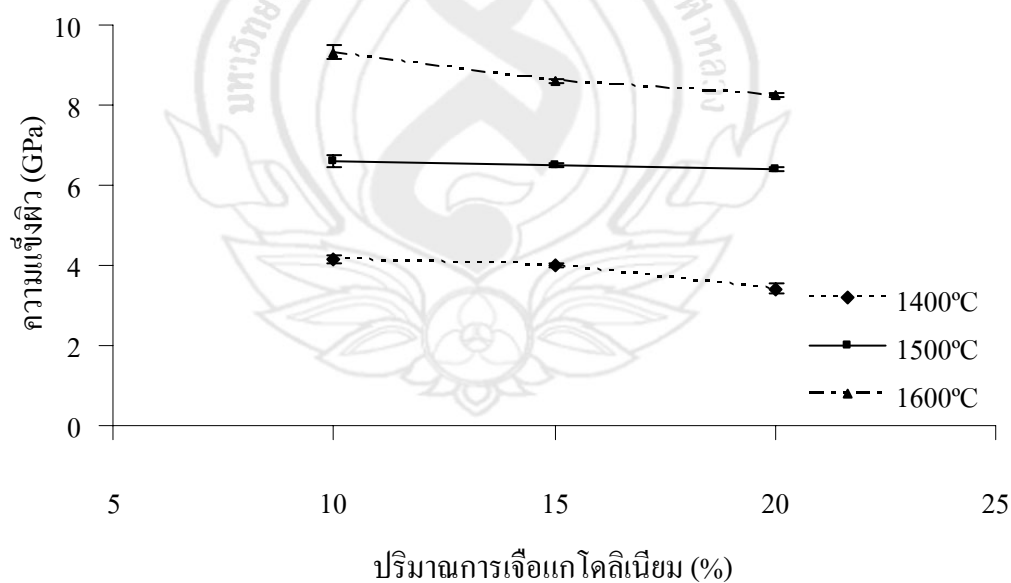
รูปที่ 3.43 กราฟค่าความแข็งผิวของชิ้นงาน 15GDC กับอุณหภูมิการเผาอบชนิดต่างๆ เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง



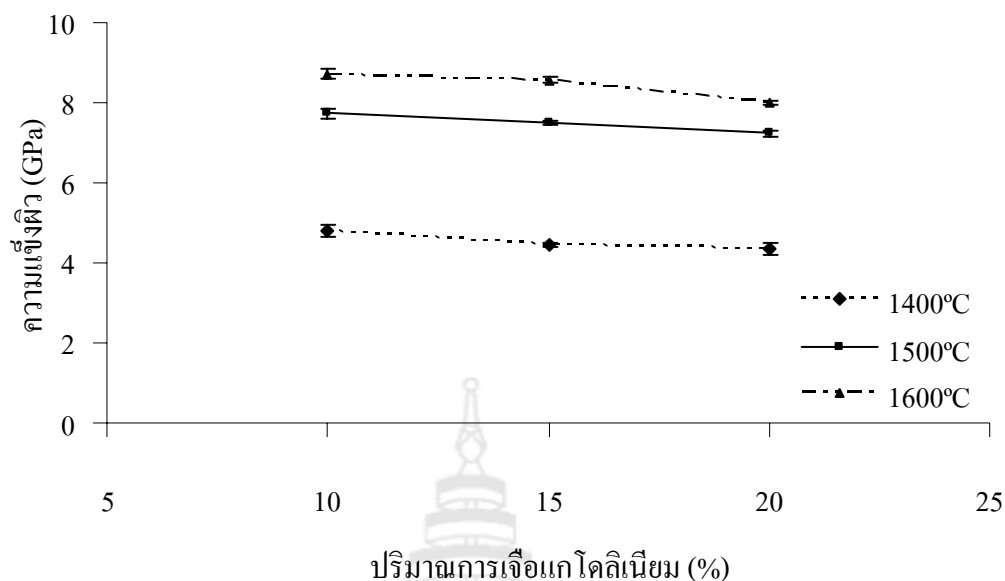
รูปที่ 3.44 กราฟค่าความแข็งผิวของชิ้นงาน 20GDC กับอุณหภูมิการเผาอบชนิดต่างๆ เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง



รูปที่ 3.45 กราฟค่าความแข็งแรงของชิ้นงาน 10GDC 15GDC และ 20GDC ด้วยการเผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 3.46 กราฟค่าความแข็งแรงของชิ้นงาน 10GDC 15GDC และ 20GDC ด้วยการเผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



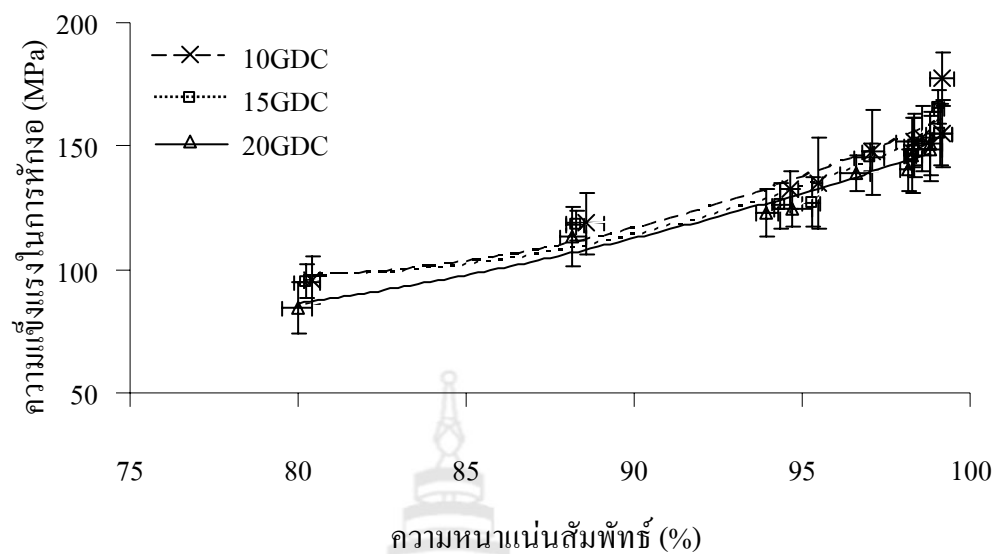
รูปที่ 3.47 กราฟค่าความแข็งแรงของชิ้นงาน 10GDC 15GDC และ 20GDC กับกราฟการเผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

จากรูปที่ 3.42 แสดงค่าความแข็งแรงของชิ้นงาน 10GDC พบว่า หลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ค่าความแข็งแรงของชิ้นงานมีค่าเท่ากับ 2.94 GPa เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบเป็น 1500°C ชิ้นงานมีค่าความแข็งแรงเพิ่มขึ้นเป็น 5.03 GPa และค่าความแข็งแรงยังสูงขึ้นเป็น 8.10 GPa เมื่อเผาอบที่ 1600°C ซึ่งการเผาอบที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ที่เวลาการเผาอบคงที่ 3 และ 5 ชั่วโมง ให้แนวโน้มของค่าความแข็งแรงสูงขึ้นเช่นกัน ซึ่งจากผลการทดลองของ Zhang และคณะ (Zhang & Ma, 2004) ได้ศึกษาสมบัติทางกลของชิ้นงาน GDC เผาอบที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วง 1000-1600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่า การเผาอบที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ชิ้นงานจะมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าความแข็งแรงของชิ้นงาน GDC สูงขึ้น โดยงานวิจัยของ Ma และคณะ (Ma, et al., 2004) แสดงค่าความแข็งแรงของชิ้นงาน GDC หลังการเผาอบในช่วง 8.25-9.75 GPa ซึ่งให้ค่าความแข็งแรงใกล้เคียงกับงานวิจัยนี้ สำหรับชิ้นงาน 15GDC และ 20GDC ให้แนวโน้มของค่าความแข็งแรงคล้ายกับชิ้นงาน 10GDC ดังแสดงในรูปที่ 3.43 และ 3.44

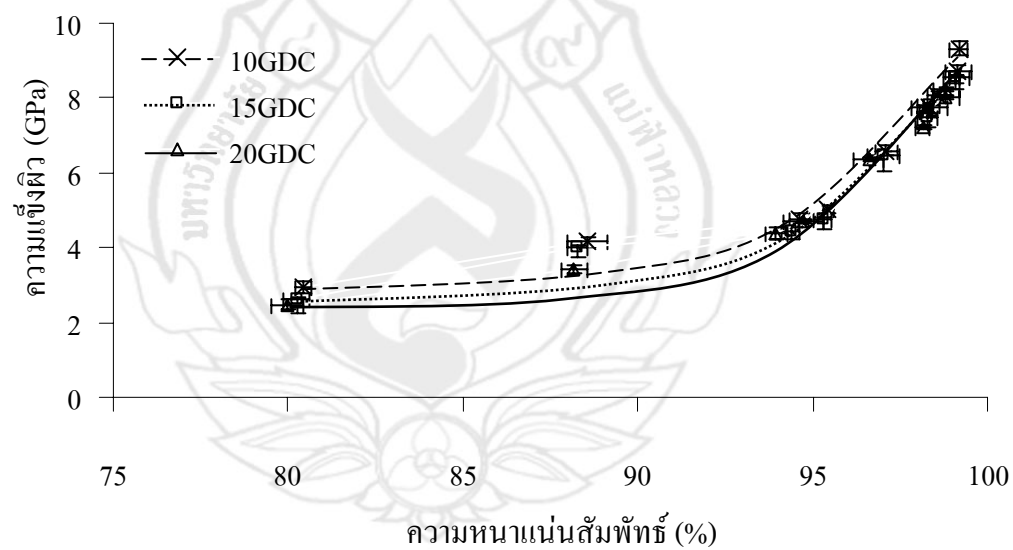
ส่วนผลของเวลาในการเผาอบผงึกพบว่า การเผาอบผงึกที่อุณหภูมิคงที่ ค่าความแข็งผิวจะเพิ่มขึ้น เมื่อเวลาการเผาอบผงึกเพิ่มขึ้น ตัวอย่างการเผาอบผงึกที่อุณหภูมิคงที่ 1400°C เผาอบผงึกเป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง (รูปที่ 3.42) สามารถแสดงค่าความแข็งผิวเท่ากับ 2.94 4.15 และ 4.78 GPa ตามลำดับ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงค่าความแข็งผิวจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อเพิ่มเวลาในการเผาอบผงึก ชีงงานเกิดการผุกร่อนกันของเกรนดีขึ้น ทำให้ปริมาณรูพรุนลดลง โดยผลของเวลาในการเผาอบผงึกต่อค่าความแข็งผิวของชีงงาน 15GDC และ 20GDC ให้แนวโน้มเดียวกับชีงงาน 10GDC ดังแสดงในรูปที่ 3.43 และ 3.44

ส่วนผลของปริมาณการเจือแกโคลิเนียในซีเรียต่อค่าความแข็งผิวที่อุณหภูมิการเผาอบผงึกช่วง 1400-1600°C ที่เวลาเผาอบผงึกต่างๆ แสดงในรูปที่ 3.45 3.46 และ 3.47 พบว่า ปริมาณการเจือแกโคลิเนียที่เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าความแข็งผิวของชีงงานลดลง ดังตัวอย่างชีงงานที่เผาอบผงึกที่ 1400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะเห็นว่า ชีงงาน 10GDC ให้ค่าความแข็งผิวเท่ากับ 2.95 GPa เมื่อปริมาณการเจือแกโคลิเนียเพิ่มขึ้นสำหรับชีงงาน 15GDC ให้ค่าความแข็งผิวจะลดลงเหลือเท่ากับ 2.60 GPa และค่าความแข็งผิวจะลดลงเหลือเท่ากับ 2.48 GPa สำหรับชีงงาน 20GDC ซึ่งจะเห็นได้ว่า แนวโน้มของค่าความแข็งผิวจะลดลงเมื่อปริมาณการเจือแกโคลิเนียในซีเรียเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเจือแกโคลิเนียเพิ่มขึ้น จะเกิดช่องว่างของออกซิเจนมากขึ้น ซึ่งมีผลทำให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชีงงานลดลง นอกจากนี้ยังมีผลทำให้ขนาดเกรนเฉลี่ยใหญ่ขึ้น ซึ่งทั้งสองสาเหตุมีผลทำให้ค่าความแข็งผิวลดลง ดังนั้นผลของอุณหภูมิ เวลาในการเผาอบผงึกและปริมาณการเจือแกโคลิเนียมีผลต่อค่าความแข็งผิวของชีงงาน ซึ่งผลของอุณหภูมิและเวลาที่เพิ่มขึ้นกับปริมาณการเจือแกโคลิเนียที่น้อยเป็นปัจจัยที่ทำให้ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชีงงานดีขึ้นคือ ทำให้ปริมาณรูพรุนลดลง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ดีขึ้น และขนาดเกรนเฉลี่ยที่ลดลง

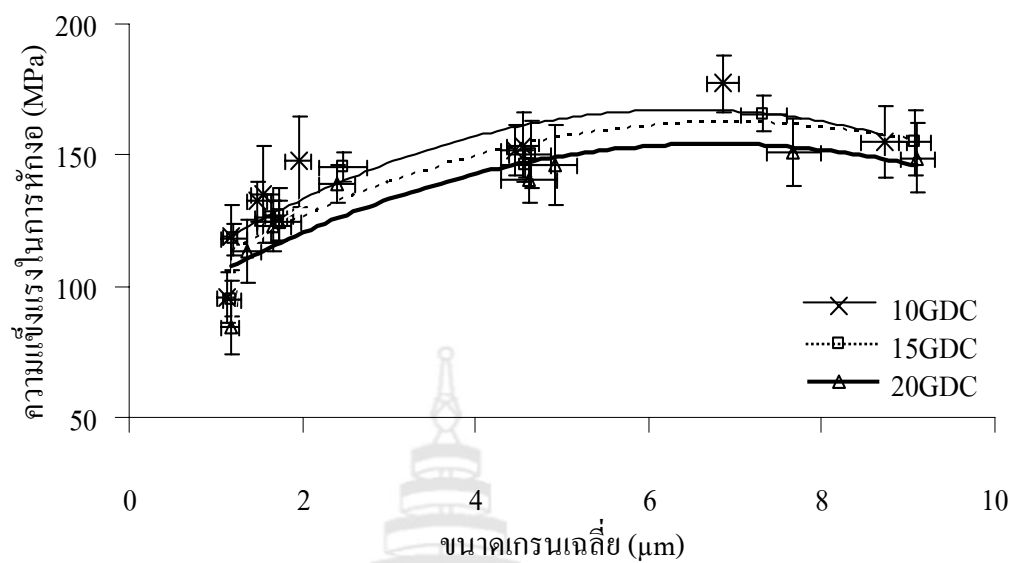
รูปที่ 3.48 และ 5.49 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงในการหักงอและค่าความแข็งผิวกับค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ โดยจะเห็นว่า ชีงงานที่มีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่เพิ่มขึ้น จะมีแนวโน้มของค่าความแข็งแรงในการหักงอและความแข็งผิวที่เพิ่มขึ้น ส่วนผลของขนาดเกรนเฉลี่ยที่โตขึ้น (ไม่เกิน 8 μm) จะให้ค่าความแข็งแรงในการหักงอและความแข็งผิวเพิ่มขึ้น แต่ขนาดเกรนเฉลี่ยที่มากกว่า 8 μm ค่าความแข็งแรงในการหักงอและความแข็งผิวมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 3.50 และ 3.51



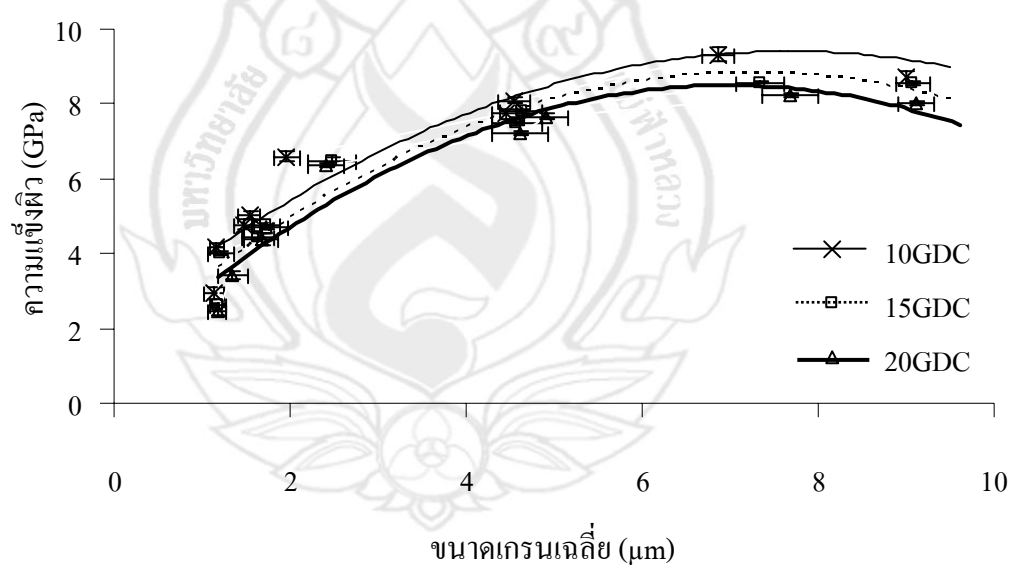
รูปที่ 3.48 กราฟผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงาน GDC



รูปที่ 3.49 กราฟผลของความหนาแน่นสัมพัทธ์ต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงาน GDC



รูปที่ 3.50 กราฟผลของความหนาแน่นสัมพัทธ์ต่อค่าความแข็งผิวของชิ้นงาน GDC



รูปที่ 3.51 กราฟผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าความแข็งแรงผิวของชิ้นงาน GDC

จากการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม ในปริมาณเพิ่มขึ้นพบว่า ชิ้นงานแสดงค่าความแน่นสัมพัทธ์ลดลง ขนาดเกรนเฉลี่ยโตขึ้น ซึ่งสาเหตุดังกล่าวจะมีผลทำให้ค่าการนำไอออนภายในเกรนเพิ่มขึ้น แต่ค่าการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนมีแนวโน้มลดลง ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคที่เกิดขึ้นหลังการเจือแกโดลิเนียมยังมีผลต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอและค่าความแข็งแรงผิวของชิ้นงาน GDC คือ ค่าความแข็งแรงในการหักงอและค่าความแข็งแรงผิวลดลง เมื่อปริมาณการเจือแกโดลิเนียมเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดรูพรุนมากขึ้น ความหนาแน่นสัมพัทธ์ต่ำ และขนาดเกรนเฉลี่ยโตขึ้น ส่วนผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผงของชิ้นงาน GDC พบว่า การเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผง ชิ้นงานจะให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น ทำให้การนำไอออนภายในเกรนดีขึ้น แต่การนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนจะลดลง นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผงยังมีผลทำให้ค่าความแข็งแรงในการหักงอและค่าความแข็งแรงผิวสูงขึ้น ยกเว้นการเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ค่าความแข็งแรงในการหักงอและค่าความแข็งแรงของชิ้นงาน GDC จะมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากผลของขนาดเกรนเฉลี่ยที่โตขึ้น ปริมาณรอยต่อของเกรนซึ่งเป็นตัวบ่งชี้การเคลื่อนที่ของความบกพร่องแบบเส้นดิสโลเคชันมีจำนวนลดลง โดยชิ้นงาน 10GDC เผาอบผงตั้งแต่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง สามารถให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่า 98 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเหมาะในการทำเป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ สามารถให้ค่าการนำไอออนรวมเท่ากับ $3.9 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ และชิ้นงาน 10GDC เผาอบผงที่อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สามารถให้ค่าความแข็งแรงในการหักงอและค่าความแข็งแรงสูงสุดเท่ากับ 177.25 MPa และ 9.32 GPa ตามลำดับ

บทที่ 4

วิธีการดำเนินงานวิจัยและผลการทดลองขั้นตอนที่ 2

ในการศึกษาผลการสื่อสารแกโดลิเนียมในซีเรีย (GDC) ในบทที่ 3 ชิ้นงาน 10GDC แสดงสมบัติการนำไอออนและสมบัติทางกลดีที่สุด ในบทนี้ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะพัฒนาค่าการนำไอออนของอิเล็กโตรไลต์ โดยการเชื่อมแกโดลิเนียมและซามาเรียลงในซีเรีย (SGDC) เนื่องจากการทบทวนเอกสารเกี่ยวกับความสามารถของการนำไอออนของ GDC และ SDC พบว่า SDC มีการนำไอออนในเกรนได้ดีกว่า GDC แต่การนำไอออนที่รอยต่อของเกรนของ GDC จะเกิดได้ดีกว่า SDC (Coll, et al., 2003) ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะนำข้อเด่นของสารทั้งสองชนิดมาใช้ร่วมกัน ซึ่งจากผลการทดลองในบทที่ 3 พบว่า ชิ้นงาน 10GDC สามารถให้สมบัติการนำไอออนและสมบัติทางกลดีที่สุด ดังนั้นงานวิจัยในขั้นตอนที่ 2 นี้ จึงเลือกศึกษาสารซีเรียที่เชื่อมด้วยแกโดลิเนียมและซามาเรียในอัตราส่วนรวมกันเท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

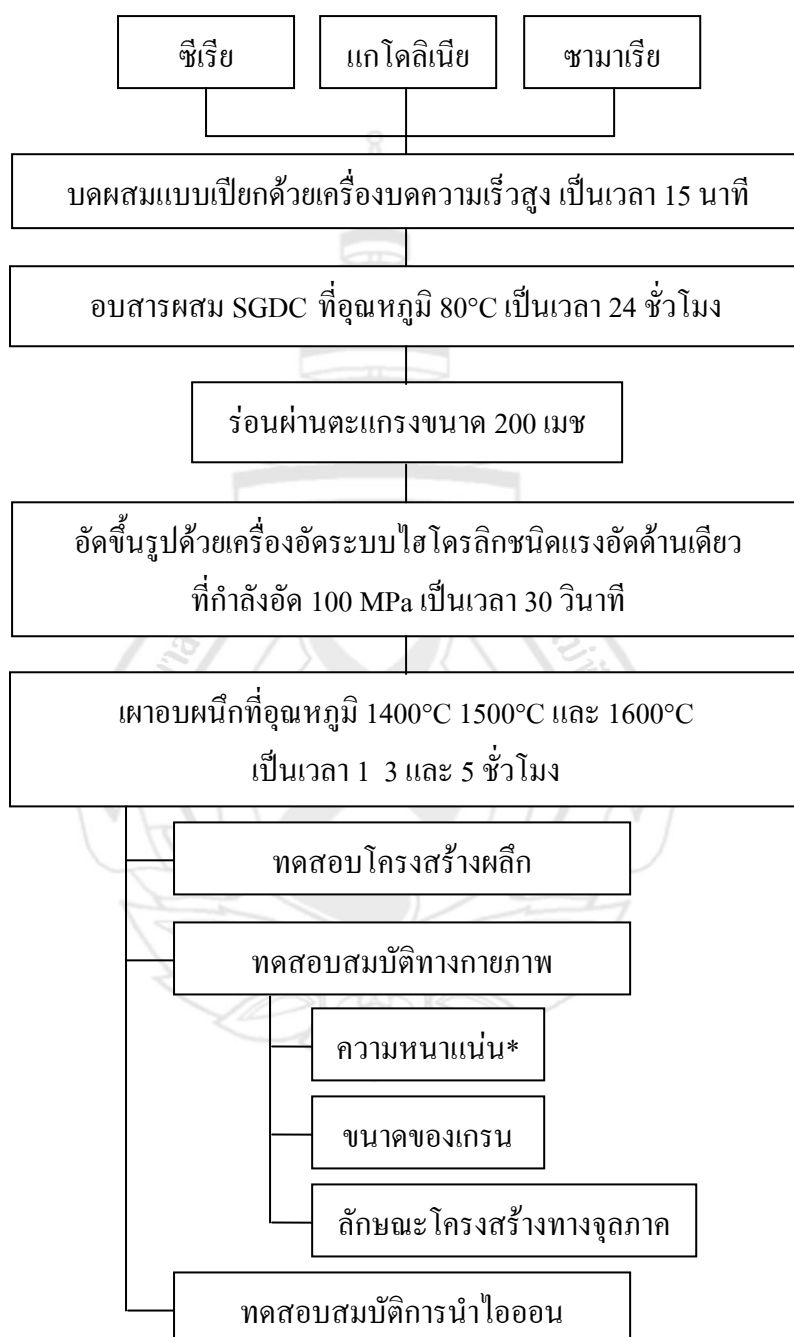
4.1 วิธีดำเนินงานวิจัย

ในการเตรียมชิ้นงาน SGDC จะเลือกใช้อัตราส่วนของสารซีเรีย แกโดลิเนียม และซามาเรียปริมาณต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 อัตราส่วนผสมเปอร์เซ็นต์โดยโมลระหว่างซีเรีย แกโดลิเนียม และซามาเรีย

ซีเรีย	แกโดลิเนียม	ซามาเรีย	รหัสย่อ
90	10	0	10GDC (อ้างอิงจากบทที่ 3)
90	2.5	7.5	2.5SGDC
90	5	5	5SGDC
90	7.5	2.5	7.5SGDC

ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงาน SGDC สามารถแสดงได้ในรูปที่ 4.1 ซึ่งรายละเอียดในแต่ละขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานและจำนวนชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบเหมือนกับการทดลองขั้นตอนที่ 1 ในบทที่ 3



รูปที่ 4.1 ขั้นตอนการเตรียมสาร SGDC

*ในการหาค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน SGDC สามารถหาได้จากการนำค่าความหนาแน่นรวมจากการวัดขนาดแล้วคำนวณหาค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ได้ในสมการที่ 4.1 โดยค่าความหนาแน่นเชิงทฤษฎี (Theoretical density) สามารถหาได้จากสมการที่ 4.2

$$D_{\text{Rel}} (\%) = \frac{D_{\text{B}}}{D_{\text{th}}} \times 100 \quad \dots(4.1)$$

เมื่อ D_{Rel} คือ ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (Relative density)

D_{th} คือ ความหนาแน่นตามทฤษฎี (Theoretical density) (g/cm^3)

$$D_{\text{th}} = 4[(1-x-y) M_{\text{Ce}} + xM_{\text{Gd}} + yM_{\text{Sm}} + (2 - (\frac{x+y}{2})) M_{\text{O}}] / a^3 N_{\text{A}} \quad \dots(4.2)$$

เมื่อ M_{Ce} คือ น้ำหนักอะตอมของธาตุซีเรียม (g/mol)

M_{Gd} คือ น้ำหนักอะตอมของธาตุแกโดลิเนียม (g/mol)

M_{Sm} คือ น้ำหนักอะตอมของธาตุซามาเรียม (g/mol)

M_{O} คือ น้ำหนักอะตอมของธาตุออกซิเจน (g/mol)

x คือ ปริมาณของสารที่เจือลงในโครงสร้างของซีเรีย (mol)

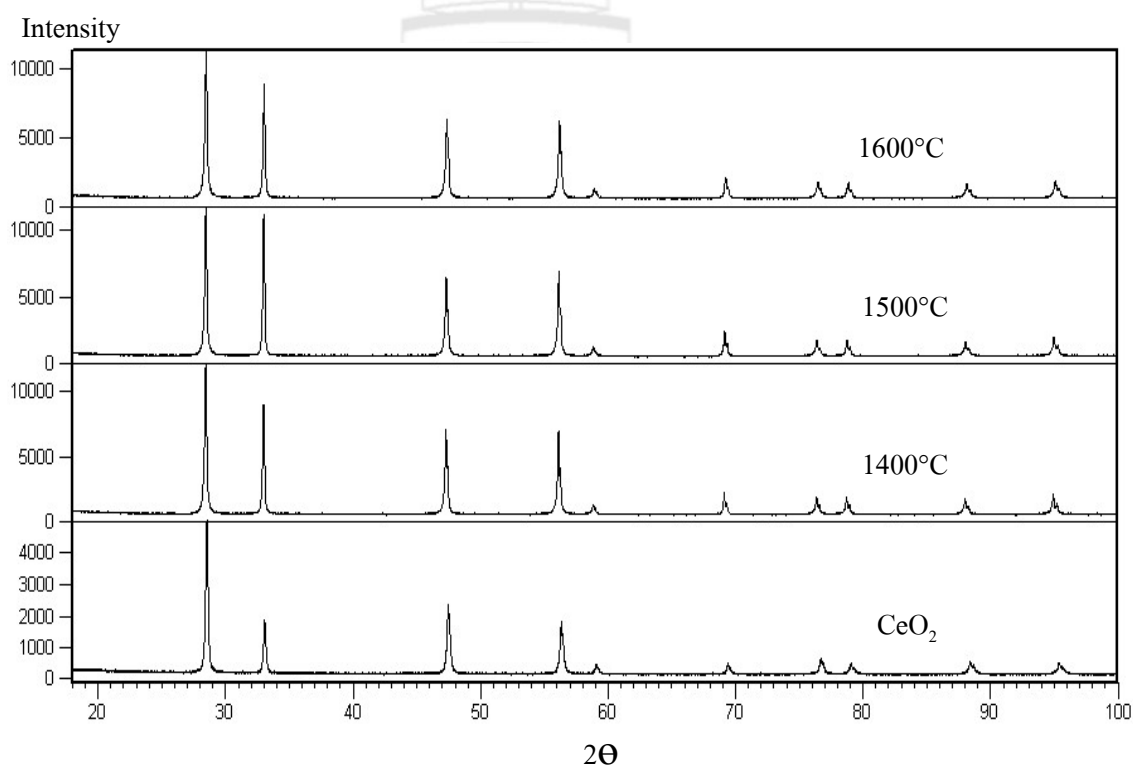
a คือ แลตทิซพารามิเตอร์

N_{A} คือ เลขอาโวกาโดร มีค่าเท่ากับ 6.02×10^{23}

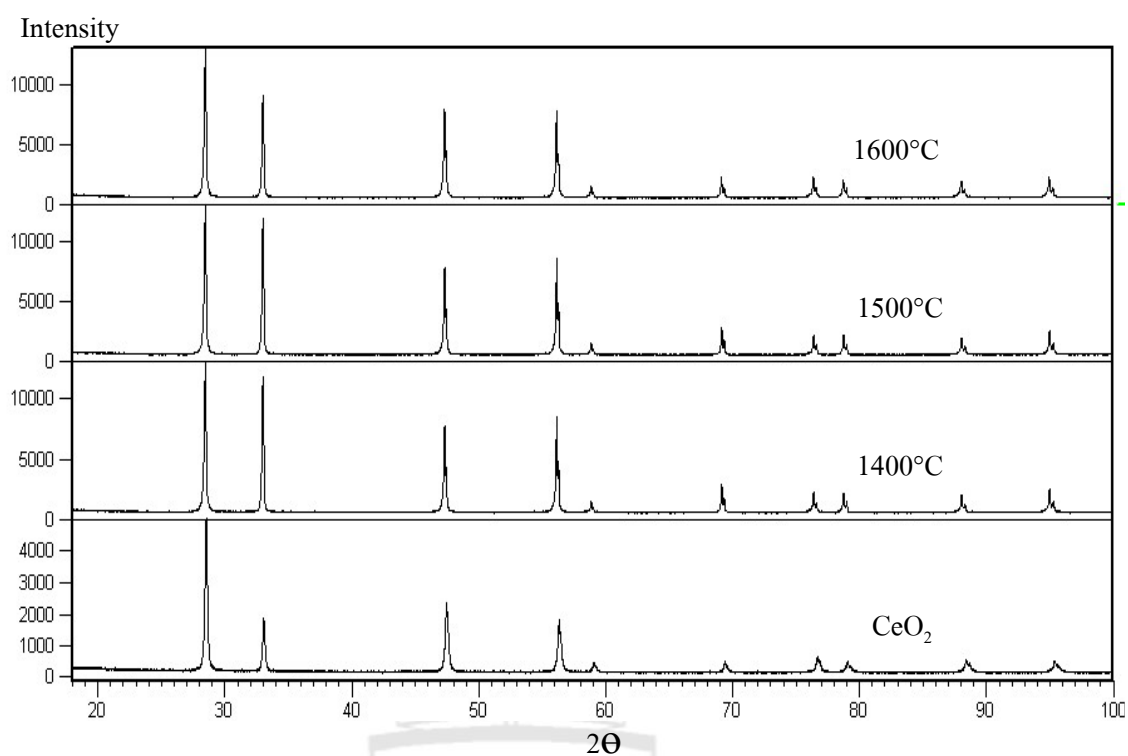
4.2 ผลการทดลอง

4.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

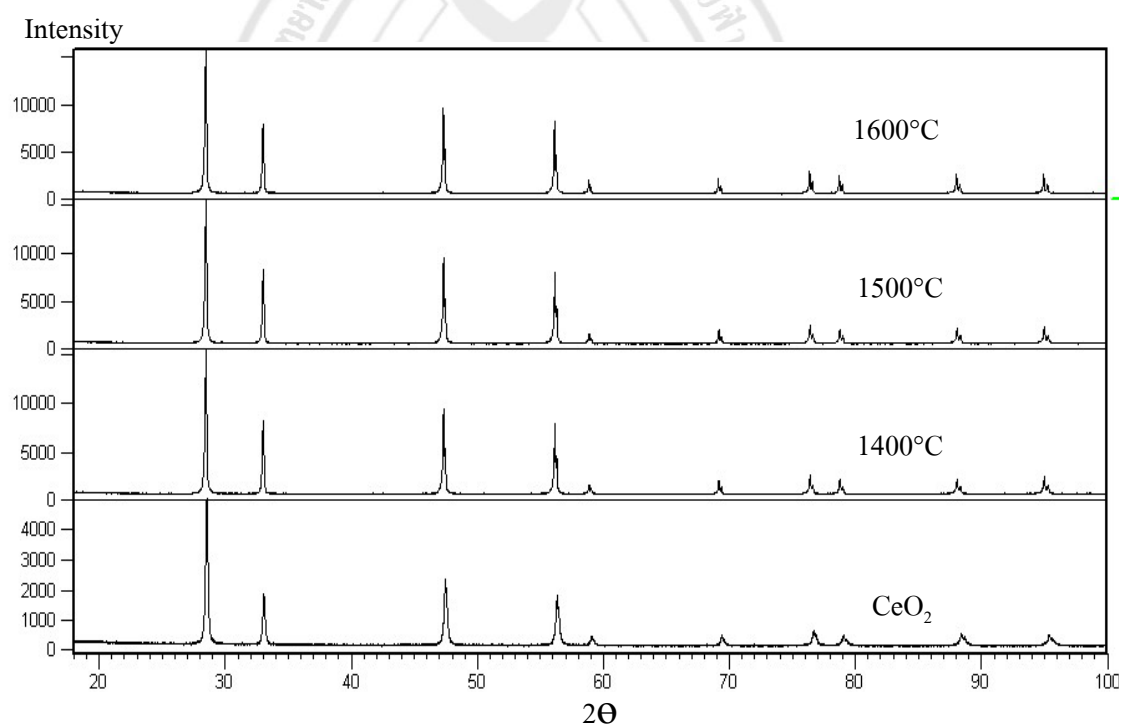
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชิ้นทดสอบ 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC เผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แสดงได้ในรูปที่ 4.2-4.4 ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกพบว่า การเผาอบที่อุณหภูมิ 1400-1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทุกตัวอย่างแสดงโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกฟลูออไรต์ของซีเรีย และไม่พบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของสารประกอบอื่นในชิ้นงาน SGDC ดังนั้นจึงสามารถอธิบายได้ว่า ที่อุณหภูมิอบเผานี้ 1400-1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ชิ้นงานทุกอัตราส่วนไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ SGDC และไม่มีสารประกอบอื่นเกิดขึ้น



รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชิ้นงาน 2.5SGDC หลังเผาอบที่อุณหภูมิ (ก) 1400°C (ข) 1500°C และ (ค) 1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชิ้นงาน 5SGDC หลังเผาอบพูนที่อุณหภูมิ (ก) 1400°C (ข) 1500°C และ (ค) 1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชิ้นงาน 7.5SGDC หลังเผาอบพูนที่อุณหภูมิ (ก) 1400°C (ข) 1500°C และ (ค) 1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

4.2.2 ผลการศึกษาค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน SGDC หลังการเผาอบผกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

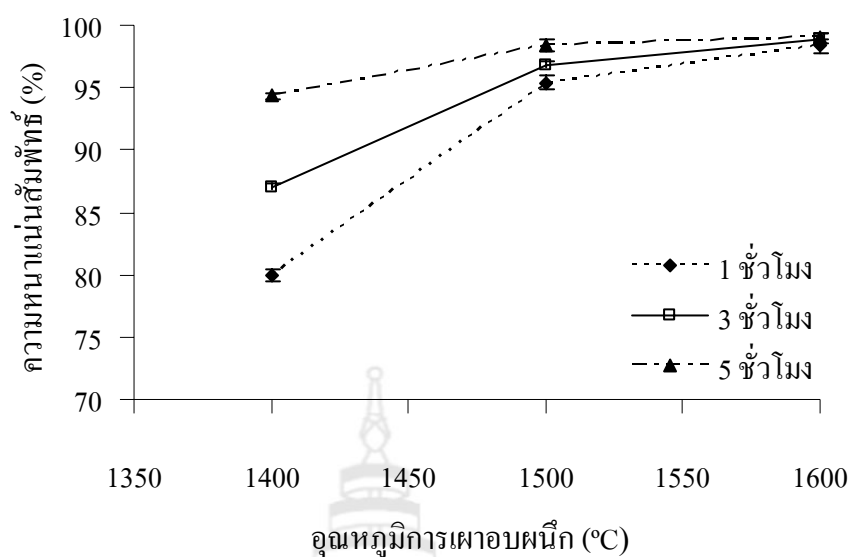
ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เทียบกับความหนาแน่นตามทฤษฎี หลังเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง ของชิ้นงาน 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC สามารถแสดงได้ในตารางที่ 4.2

เมื่อนำค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน 10GDC 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC มาพล็อตกราฟกับอุณหภูมิการเผาอบผกที่ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง ดังแสดงในรูป 4.5-4.7 สามารถอธิบายได้ว่า ที่เวลาในการเผาอบผกเดียวกัน การเชื่อมขามาเรียในซีเรียทุกอัตราส่วนแสดงแนวโน้มของค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิการเผาอบผกเพิ่มขึ้น ตัวอย่าง 2.5SGDC เผาอบผกเป็นเวลาคงที่ 5 ชั่วโมง (รูปที่ 4.5) พบว่า การเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400°C ชิ้นงานจะมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ประมาณ 94.31 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งยังถือว่ามีความหนาแน่นต่ำสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้เป็นอิเล็กทรอนิกส์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผกเป็น 1500°C ชิ้นงานแสดงค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เป็น 98.34 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1600°C ชิ้นงานมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ประมาณ 98.99 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งจะเห็นได้ว่า ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เริ่มคงที่ จะเพิ่มขึ้นอีกเพียงเล็กน้อย โดยชิ้นงานซีเรียที่เชื่อมด้วยขามาเรียในทุกอัตราส่วนแสดงแนวโน้มผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์คล้ายกัน

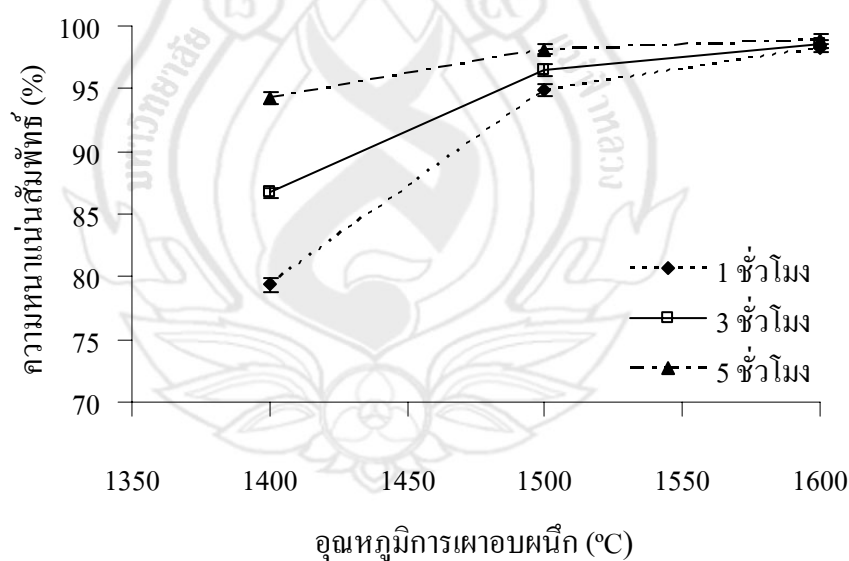
จากกราฟในรูปที่ 4.5-4.7 ยังสามารถอธิบายผลของเวลาในการเผาอบผกที่มีต่อค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ได้ โดยจะเห็นว่าชิ้นงาน 2.5SGDC เผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400°C (รูปที่ 4.5) พบว่า การเผาอบผกเป็นเวลาคงที่ 1 ชั่วโมง ชิ้นงานจะมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ประมาณ 79.90 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเพิ่มเวลาการเผาอบผกเพิ่มขึ้นเป็น 3 ชั่วโมง ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเป็น 87.07 เปอร์เซ็นต์ และค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์จะเพิ่มขึ้นเป็น 94.01 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเผาอบผกเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากผลของเวลาในการเผาอบผกเมื่อเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400°C จะเห็นการเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานซีเรียที่เชื่อมด้วยขามาเรียในทุกอัตราส่วนอย่างชัดเจน แต่การเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1500°C และ 1600°C ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์จะมีค่าเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย โดยเฉพาะการเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1600°C ชิ้นงานซีเรียที่เชื่อมด้วยขามาเรียในทุกอัตราส่วน จะให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ใกล้เคียงกันในช่วง 98.34-98.56 เปอร์เซ็นต์ สำหรับเวลาการเผาอบผกในช่วง 1-5 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.2 ความหนาแน่นรวมและความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC เผอบผืนที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

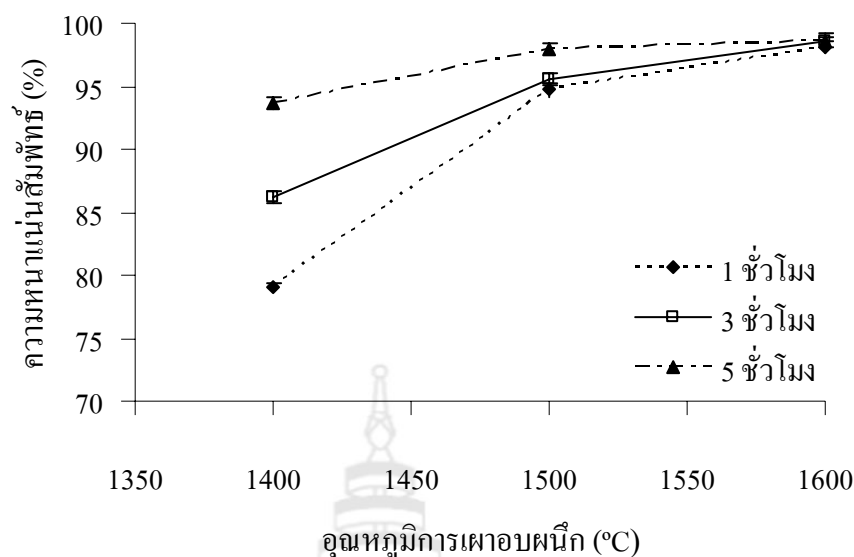
การเผาอบ ผืน (°C/ ชั่วโมง)	2.5SGDC		5SGDC		7.5SGDC	
	ความหนาแน่น					
	ความหนาแน่นรวม (กรัม/ซม. ³)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (เปอร์เซ็นต์)	ความหนาแน่นรวม (กรัม/ซม. ³)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (เปอร์เซ็นต์)	ความหนาแน่นรวม (กรัม/ซม. ³)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (เปอร์เซ็นต์)
1400/1	5.48±0.03	79.90±0.48	5.68±0.05	79.36±0.55	5.91±0.03	79.04±0.39
1400/3	5.96±0.02	87.08±0.29	6.21±0.03	86.73±0.39	6.44±0.04	86.21±0.48
1400/5	6.46±0.03	94.31±0.31	6.74±0.03	94.23±0.44	6.99±0.02	93.65±0.27
1500/1	6.55±0.05	95.40±0.58	6.79±0.04	94.95±0.47	7.08±0.05	94.74±0.56
1500/3	6.64±0.02	96.83±0.27	6.91±0.05	96.53±0.49	7.14±0.03	95.55±0.42
1500/5	6.75±0.04	98.34±0.47	7.02±0.03	98.10±0.39	7.33±0.03	97.96±0.37
1600/1	6.75±0.04	98.34±0.53	7.04±0.03	98.27±0.35	7.34±0.05	98.11±0.51
1600/3	6.79±0.05	98.94±0.49	7.06±0.03	98.51±0.33	7.36±0.03	98.50±0.41
1600/5	6.80±0.03	98.99±0.38	7.08±0.05	98.85±0.57	7.37±0.03	98.56±0.37



รูปที่ 4.5 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เทียบกับค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 2.5SGDC กับการเผาอบสนิทที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง

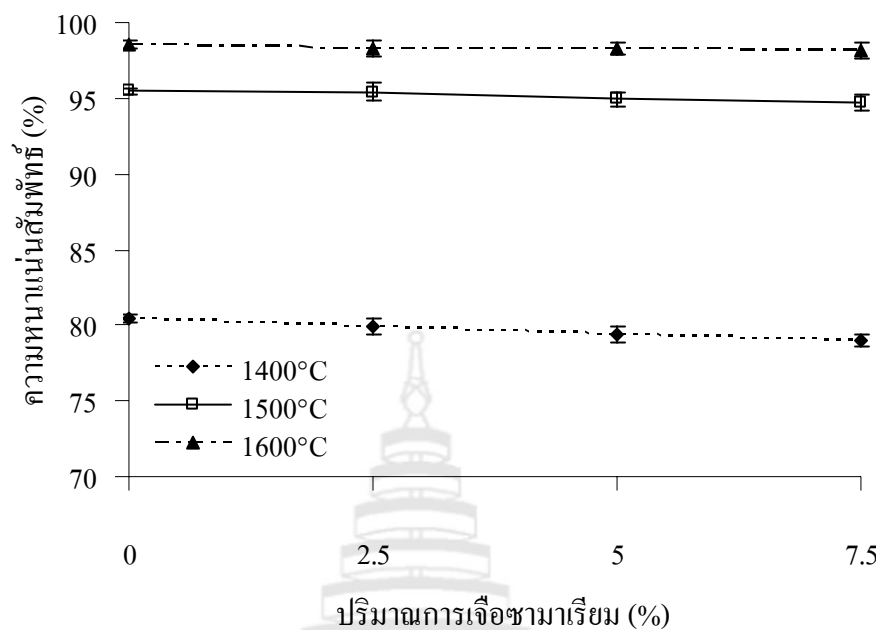


รูปที่ 4.6 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เทียบกับค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 5SGDC กับการเผาอบสนิทที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง

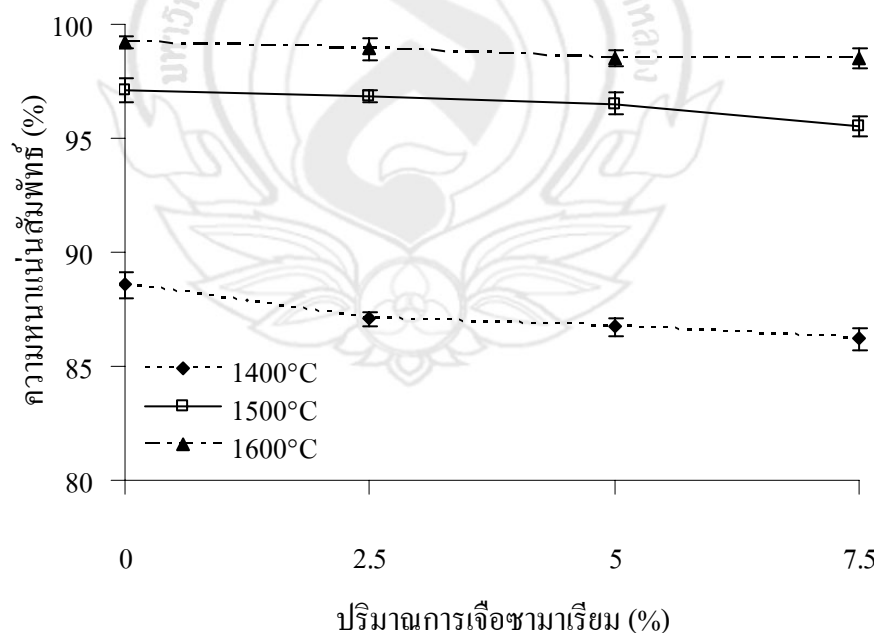


รูปที่ 4.7 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เทียบกับค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ 7.5SGD กับการเผาอบที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง

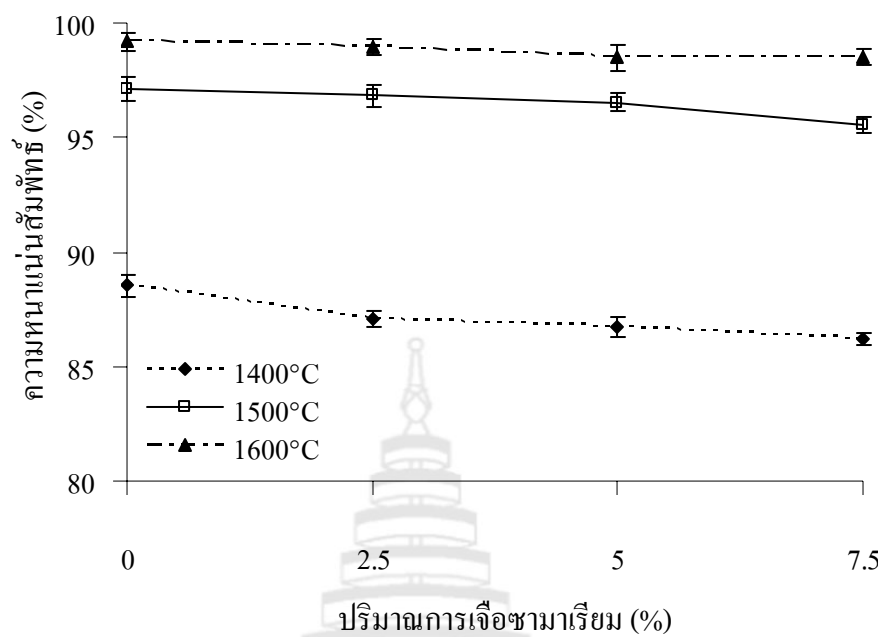
ผลการศึกษาปริมาณการเจือจามาเรียในซีเรียต่อค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ สามารถแสดงได้ในรูปที่ 4.8-4.10 โดยแต่ละรูปแสดงการเผาอบที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C ที่เวลาการเผาอบต่างกัน จากผลการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบเหมือนกัน เมื่อเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน GDC และ SGDC จะเห็นว่าชิ้นงาน GDC จะให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงกว่าเล็กน้อย และชิ้นงานที่เจือด้วยจามาเรียเพิ่มขึ้นจะมีแนวโน้มของค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ลดลงอีกเล็กน้อย ตัวอย่างการเผาอบที่ 1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในรูปที่ 4.8 จะเห็นว่า ชิ้นงาน GDC มีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เท่ากับ 99.16% เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือจามาเรียจาก 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล เป็น 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และ 7.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล แนวโน้มค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์จะลดลงจาก 98.99%, 98.85%, และ 98.56% ตามลำดับ



รูปที่ 4.8 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เทียบกับค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC กับการเผออบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.9 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เทียบกับค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน 2.5SGDC 5 SGDC และ 7.5SGDC กับการเผออบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



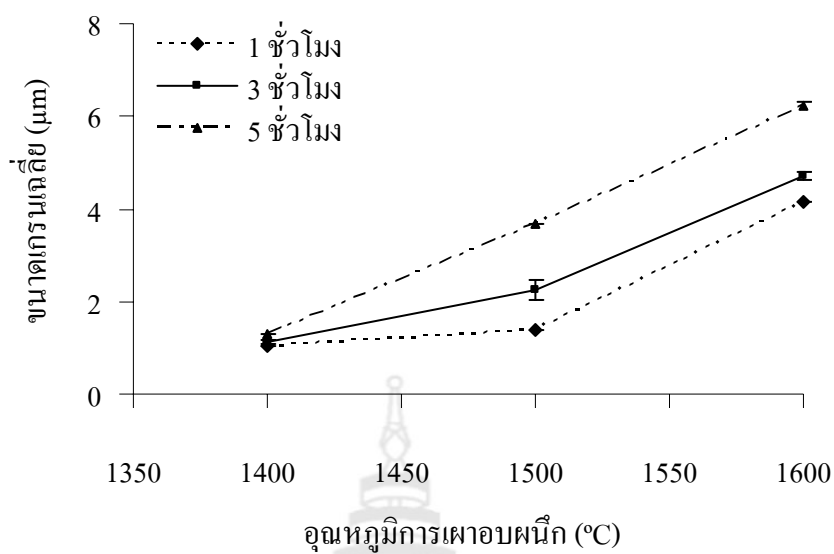
รูปที่ 4.10 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เทียบกับค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน 2.5SGDC 5 SGDC และ 7.5SGDC กับ การเผออบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

4.2.3 ผลการศึกษาขนาดเกรนของชิ้นงาน SGDC หลังการเผาอบผืนที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

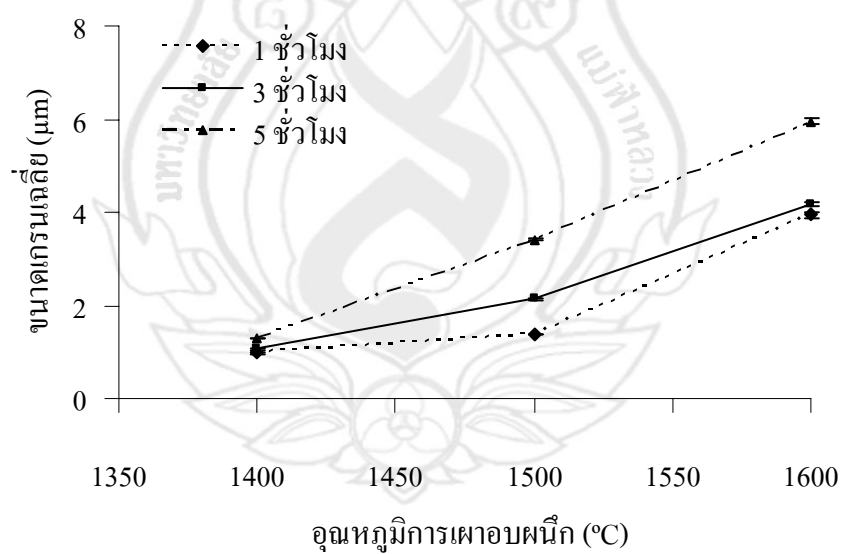
การศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาอบผืนต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงาน 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC สามารถแสดงในรูปที่ 4.11 4.12 และ 4.13 ตามลำดับ โดยผลของอุณหภูมิในการเผาอบผืนที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดเกรนเฉลี่ยพบว่า เมื่ออุณหภูมิการเผาอบผืนเพิ่มขึ้น มีผลทำให้ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานเพิ่มขึ้น ตัวอย่างชิ้นงาน 2.5SGDC เผาอบผืนที่อุณหภูมิช่วง 1400°C - 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในรูปที่ 4.11 จะเห็นได้ว่า การเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1400°C ชิ้นงานมีขนาดเกรนเฉลี่ยค่อนข้างเล็กประมาณ $1.30\text{ }\mu\text{m}$ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผืนเป็น 1500°C ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานจะเพิ่มขึ้นเป็น $3.66\text{ }\mu\text{m}$ และเมื่อเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1600°C ขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเป็น $6.24\text{ }\mu\text{m}$ ซึ่งผลการทดลองนี้ให้ผลคล้ายคลึงกับงานวิจัยของ Sameshima และคณะ (Sameshima, Higashi & Hirata, 2000) ที่ศึกษาการเผาอบผืนและการเติบโตของเกรนในชิ้นงานซีเรียที่เจือด้วยซามาเรีย ซึ่งได้อธิบายว่า อุณหภูมิการเผาอบผืนที่เพิ่มขึ้น มีผลให้พื้นที่ผิวของอนุภาคลดลง ทำให้เกรนผืนกันมากขึ้น ชิ้นงานจึงมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น

จากกราฟที่ 4.11-4.13 ยังสามารถอธิบายผลของเวลาในการเผาอบผืนที่มีต่อพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงขนาดของเกรนเฉลี่ย ตัวอย่างชิ้นงาน 2.5SGDC ในรูปที่ 4.11 จะเห็นว่า ที่อุณหภูมิการเผาอบผืน 1400°C เมื่อเวลาการเผาอบผืนเพิ่มขึ้นเป็น 3 และ 5 ชั่วโมง มีผลต่อขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานเล็กน้อย ขนาดเกรนเฉลี่ยของ 2.5SGDC เผาอบผืนที่อุณหภูมิดังกล่าวจะให้ขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ในช่วง 1.07 - $1.38\text{ }\mu\text{m}$ แต่การเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1500°C และ 1600°C การเพิ่มเวลาในการเผาอบผืนมีผลทำให้ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิการเผาอบผืนเพิ่มขึ้น ทำให้อนุภาคมีพลังงานในการผืนกันเป็นเกรนมากขึ้น ดังนั้นเวลาในการเผาอบผืนที่เพิ่มขึ้น ทำให้เกรนเล็กภายในชิ้นงานเกิดการเคลื่อนที่ผืนกันเป็นเกรนที่มีขนาดใหญ่ และเกรนสามารถเกิดการเติบโตได้มากขึ้น เมื่อเพิ่มเวลาในการเผาอบผืนมากขึ้น

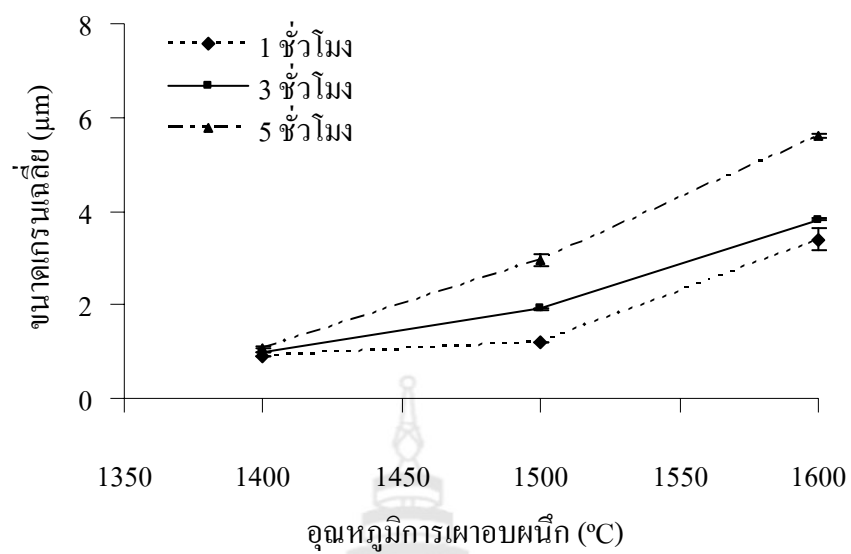
ผลของปริมาณการเจือซามาเรียใน GDC ต่อกลไกการเปลี่ยนแปลงขนาดของเกรนเฉลี่ยแสดงในรูปที่ 4.14-4.16 จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิการเผาอบผืนที่ 1400°C - 1500°C ปริมาณการเจือซามาเรียที่เพิ่มมีผลให้ขนาดของเกรนเฉลี่ยลดลงน้อยมาก แต่การเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1600°C จะเห็นการเปลี่ยนแปลงขนาดของเกรนเฉลี่ยจะลดลงชัดเจน เมื่อเปรียบเทียบกับขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงาน 10GDC กับชิ้นงาน 7.5SGDC จะให้ผลของขนาดเกรนเฉลี่ยแตกต่างกันประมาณ $3.13\text{ }\mu\text{m}$



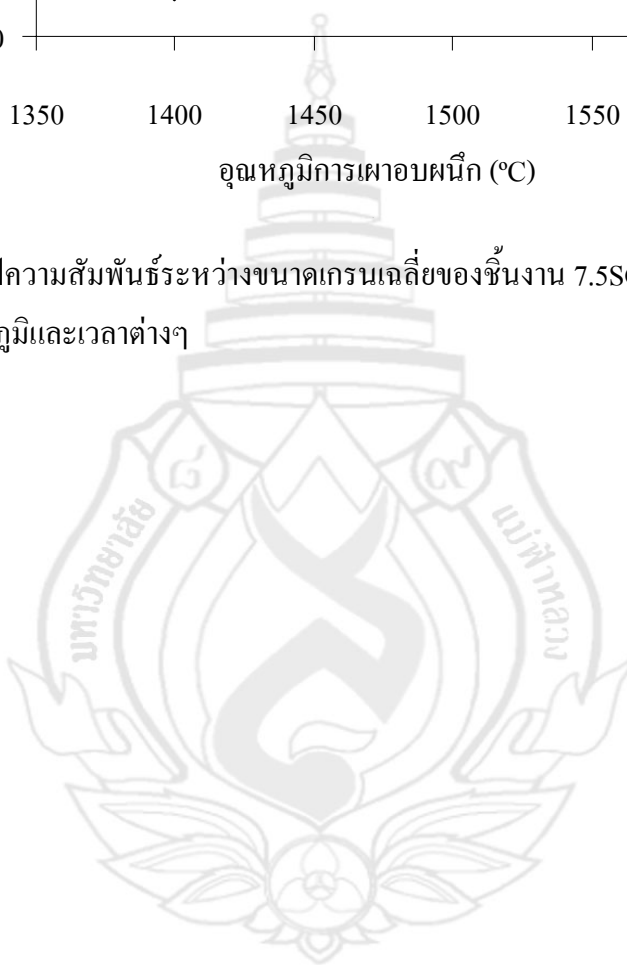
รูปที่ 4.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของ 2.5SGDC กับอุณหภูมิการเผาอบที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

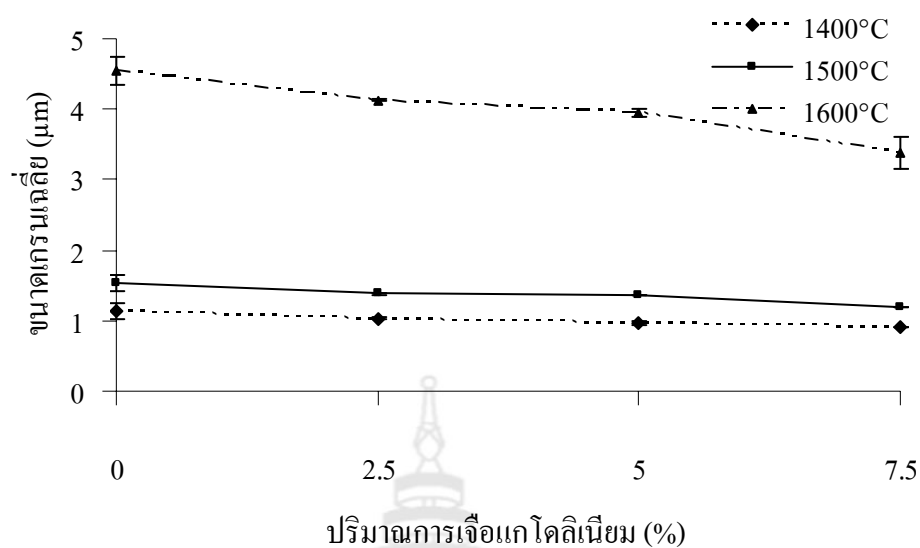


รูปที่ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของ 5SGDC กับอุณหภูมิการเผาอบที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

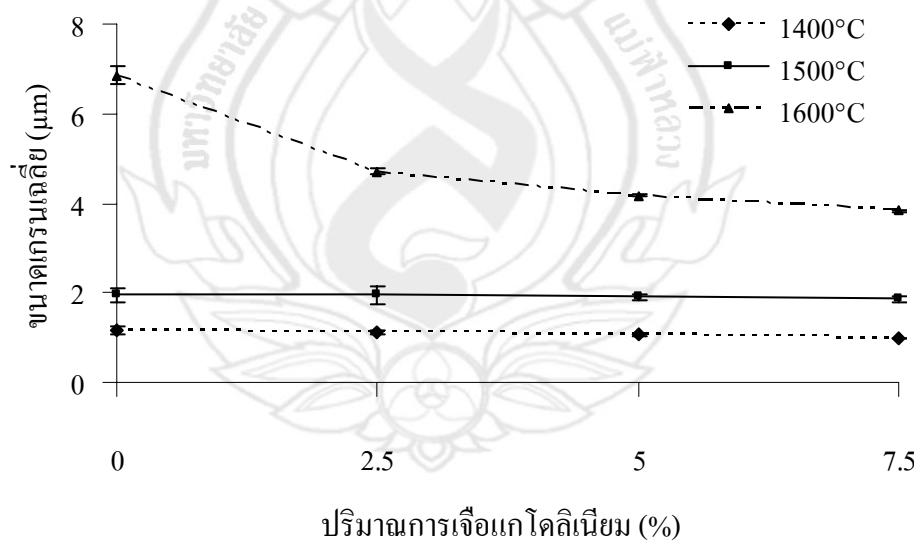


รูปที่ 4.13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงาน 7.5SGDC กับการเผาอบที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

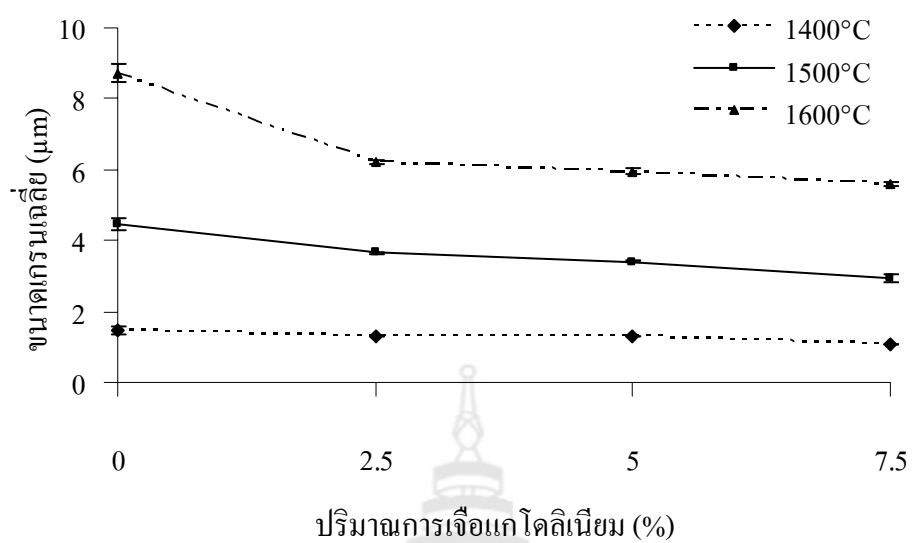




รูปที่ 4.14 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงาน 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC กับการเผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.15 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงาน 10GDC 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC กับการเผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

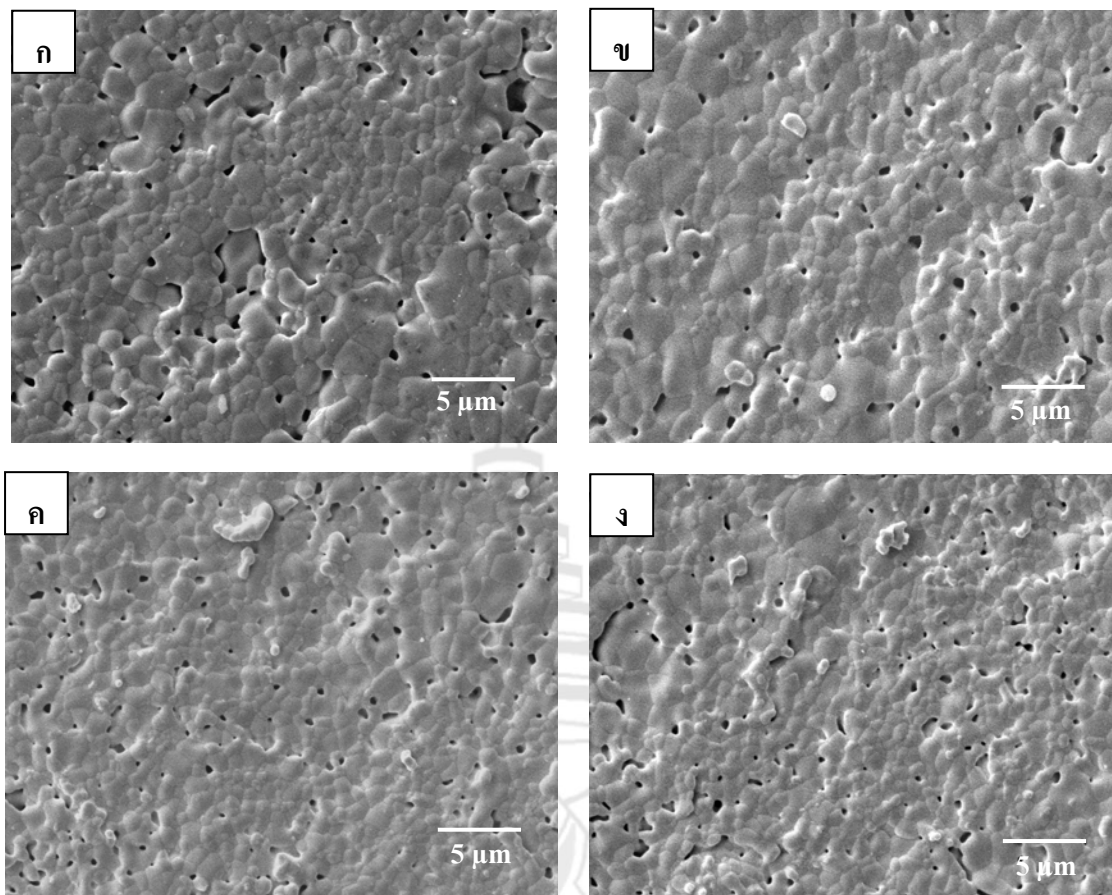


รูปที่ 4.16 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงาน 10GDC 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC กับการเผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

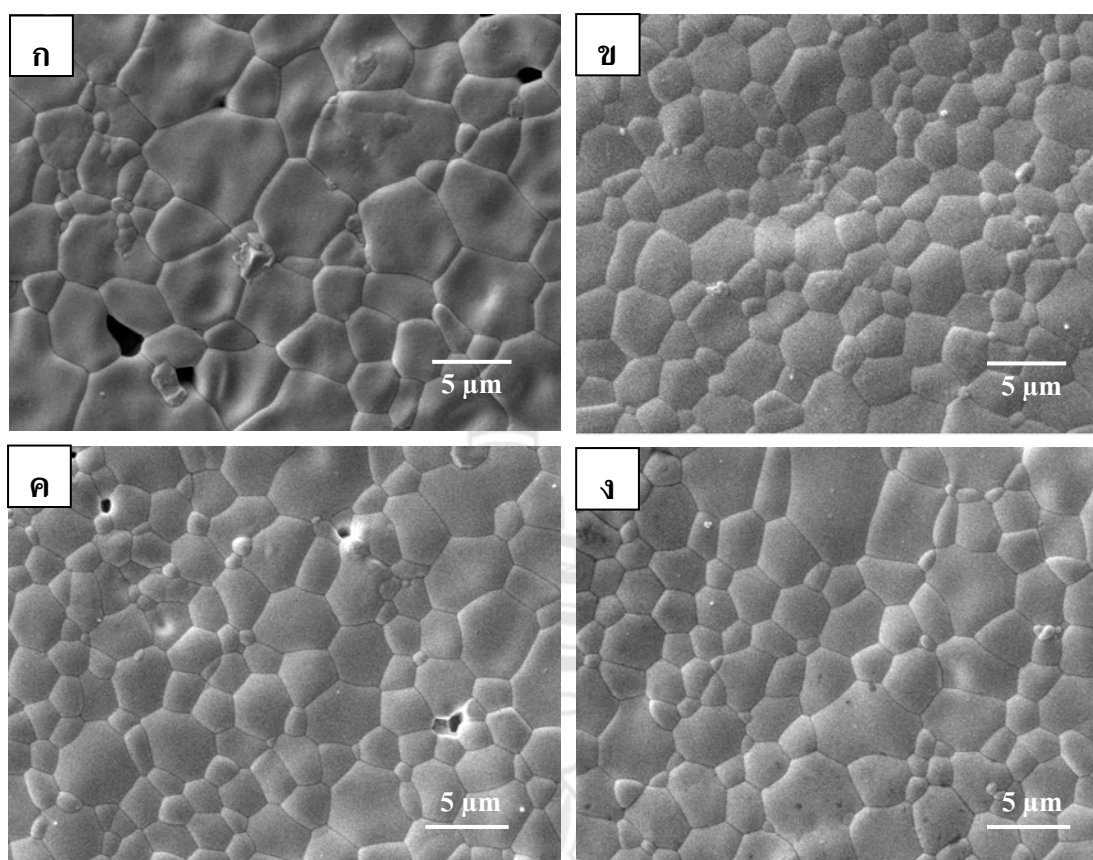
4.2.4 ผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน SGDC หลังการเผาอบ
 ผนึกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

รูปที่ 4.17-4.19 แสดงลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน 10GDC 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่า การเผาอบผนึกที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ชิ้นงานจะเกิดการผนึกเป็นเกรนได้มากขึ้น ตัวอย่างชิ้นงาน 2.5SGDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C ในรูปที่ 4.17 จะเห็นว่า อนุภาคเริ่มเกิดการผนึกเป็นเกรน แต่กลไกการเกิดยังไม่สมบูรณ์ จึงพบรูพรุนจำนวนมากบริเวณรอยต่อของเกรน ซึ่งมีผลทำให้ชิ้นงานแสดงค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ต่ำ เมื่อเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C ในรูปที่ 4.18 จะเห็นว่า อนุภาคมีการผนึกกันของเกรนมากขึ้น ปริมาตรรูพรุนบริเวณรอยต่อของเกรนลดลง ขนาดของเกรนจะโตขึ้น และที่การเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600°C ในรูปที่ 4.19 เกรนจะผนึกกันได้ดี แทบจะไม่มีรูพรุนเหลืออยู่ แต่พบว่าขนาดเกรนโตขึ้น จากงานวิจัยของ Inaba และคณะ (Inaba, et al., 1999) ซึ่งได้ศึกษาปริมาณการเจือสารที่มีประจุต่ำกว่าในซีเรียรายงานว่า ปริมาณการเจือสารที่มีประจุต่ำกว่าในซีเรีย มีผลทำให้ขนาดเกรนลดลง เนื่องจากสารที่มีประจุต่ำกว่าจะแสดงความเป็นประจุลบเด่นกว่าซีเรียมีไอออน ส่วนช่องว่างออกซิเจนจะเกิดขึ้นจะแสดงความเป็นประจุบวก ซึ่งช่องว่างออกซิเจนมักจะอยู่ตามบริเวณรอยต่อของเกรน ทำให้เกิดการดึงดูดสารที่แสดงความเป็นลบด้วยแรงดึงดูดไฟฟ้า เกิดเป็นชั้นใหม่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อของเกรน ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นจะลดการเคลื่อนที่ของรอยต่อของเกรน ทำให้การเติบโตของเกรนระหว่างการเผาอบผนึกเกิดช้าลง

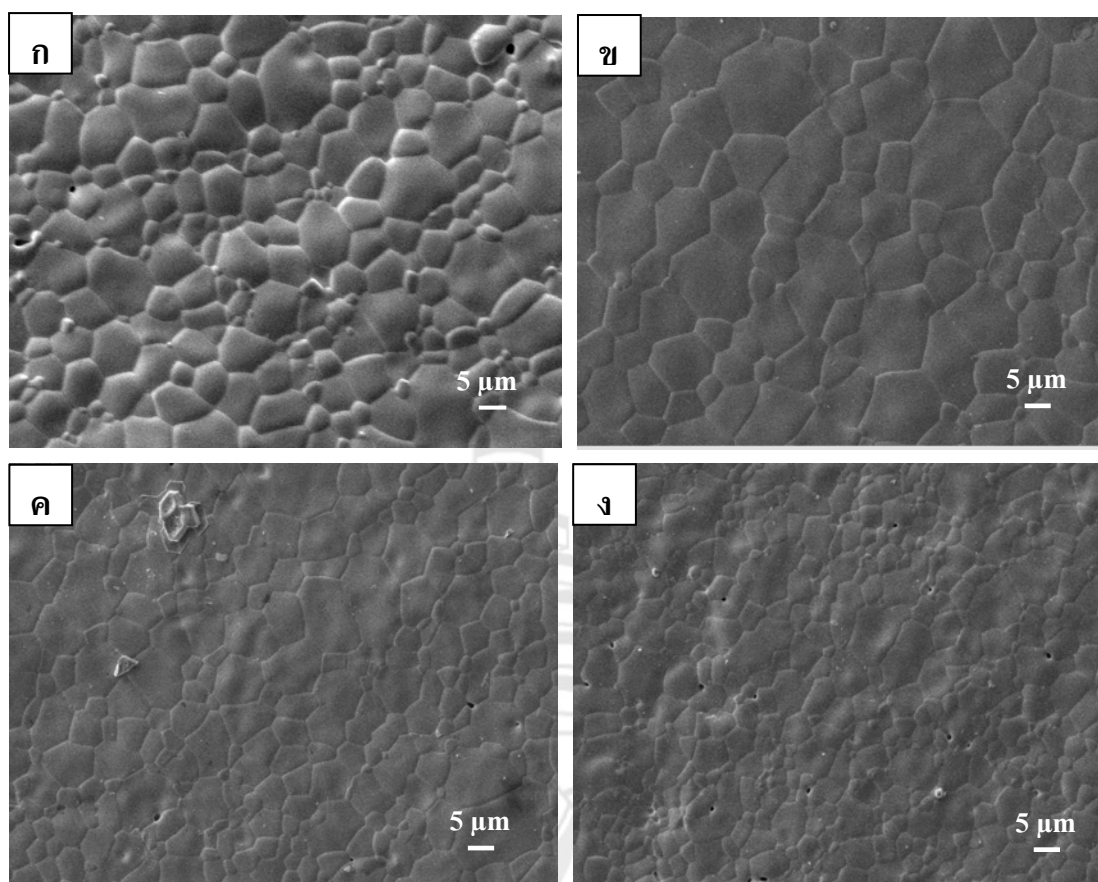
ผลการศึกษาเวลาในการเผาอบผนึกต่อลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคแสดงในรูป 4.20-4.22 ตัวอย่างชิ้นงาน 2.5SGDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C ในรูปที่ 4.20 จะเห็นว่า การเผาอบผนึกที่เวลา 1 ชั่วโมง อนุภาคเกิดการผนึกเป็นเกรนได้ดี แต่ยังพบปริมาณรูพรุนบริเวณรอยต่อของเกรน เมื่อเพิ่มเวลาในการเผาอบผนึกเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เกรนมีการผนึกกันมากขึ้น ปริมาตรรูพรุนลดลงบริเวณของเกรนลดลง เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อย และเมื่อเผาอบผนึกเป็นเวลา 5 ชั่วโมง รูพรุนบริเวณเหลือน้อยมาก แต่ขนาดของเกรนโตขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการเผาอบผนึกที่เวลาเพิ่มขึ้น ทำให้เกรนสามารถผนึกกันเป็นเกรนใหญ่ ซึ่งผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน 15GDC และ 20GDC ให้แนวโน้มของพฤติกรรมการเกิดเกรนภายในชิ้นงานที่คล้ายกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.21 และ 4.22 ตามลำดับ



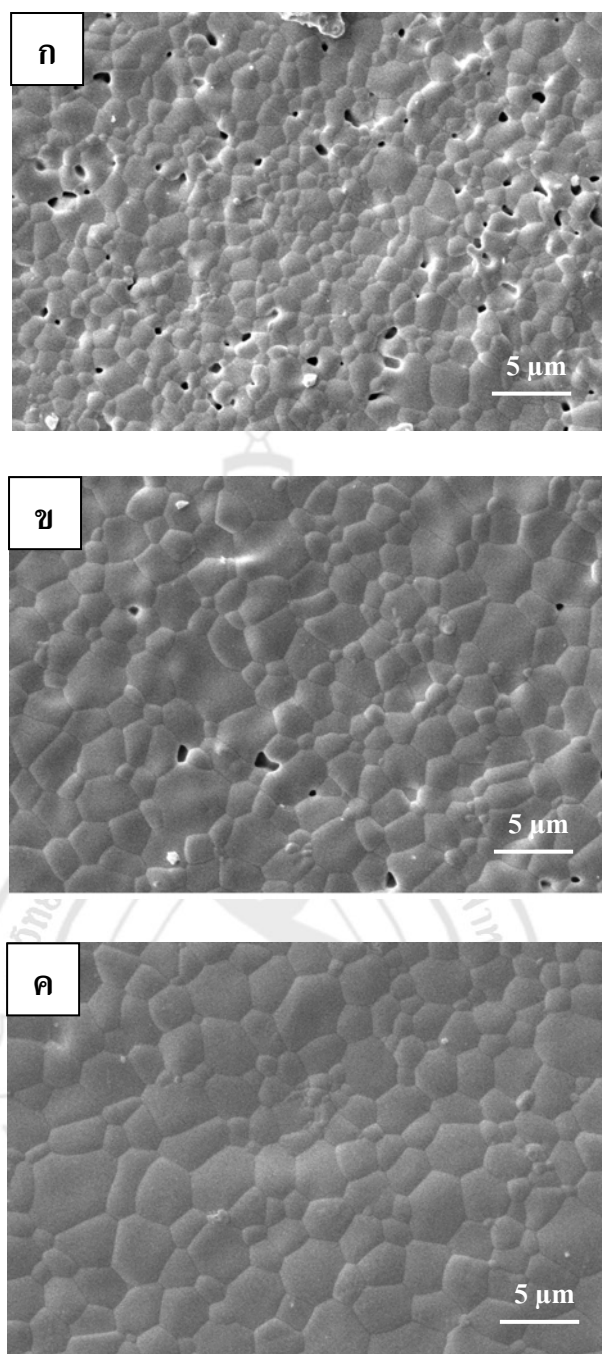
รูปที่ 4.17 โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม (ก) 10GDC (ข) 2.5SGDC (ค) 5SGDC และ (ง) 7.5SGDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



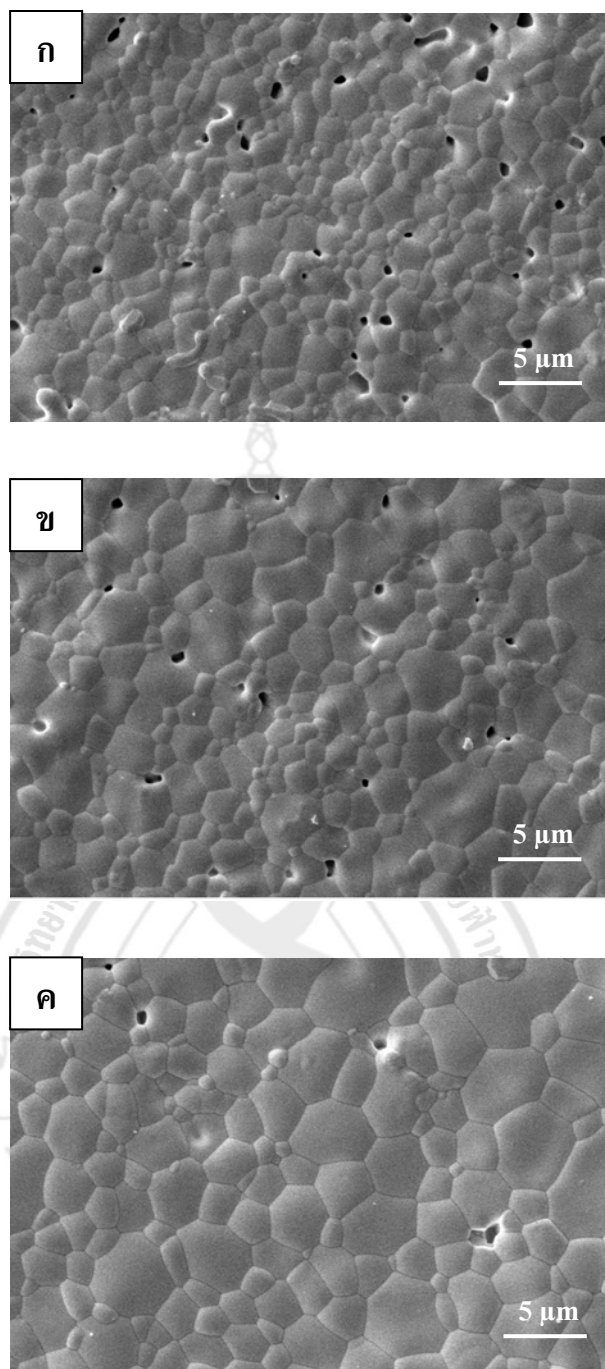
รูปที่ 4.18 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม (ก) 10GDC (ข) 2.5SGDC (ค) 5SGDC และ (ง) 7.5SGDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



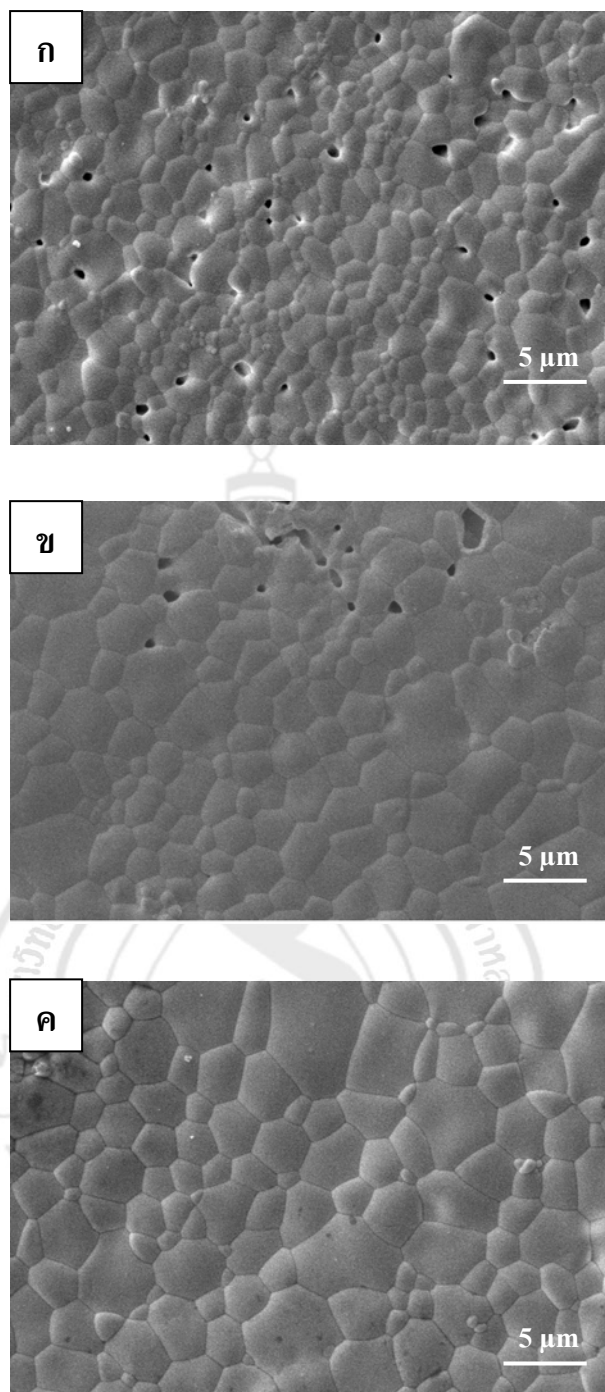
รูปที่ 4.19 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียม (ก) 10GDC (ข) 2.5SGDC (ค) 5SGDC และ (ง) 7.5SGDC เผาอบสัณที่อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



รูปที่ 4.20 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน 2.5SGDC เผาอบผนึกที่ อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 3 ชั่วโมง และ (ค) 5 ชั่วโมง



รูปที่ 4.21 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน 5SGDC เผาอบพ่นิกที่ อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 3 ชั่วโมง และ (ค) 5 ชั่วโมง

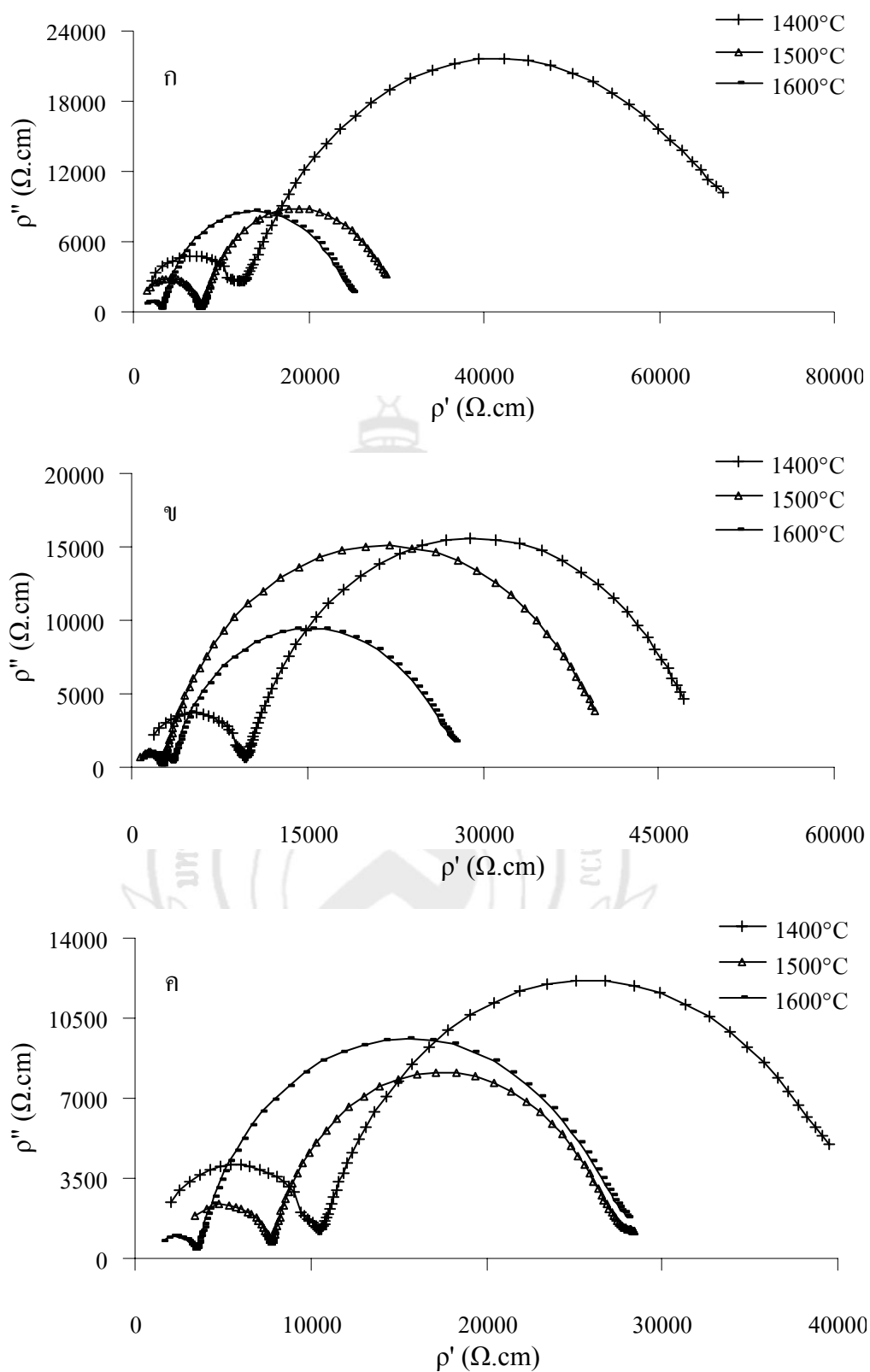


รูปที่ 4.22 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน 7.5SGDC เผาอบพ่นิกที่ อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 3 ชั่วโมง และ (ค) 5 ชั่วโมง

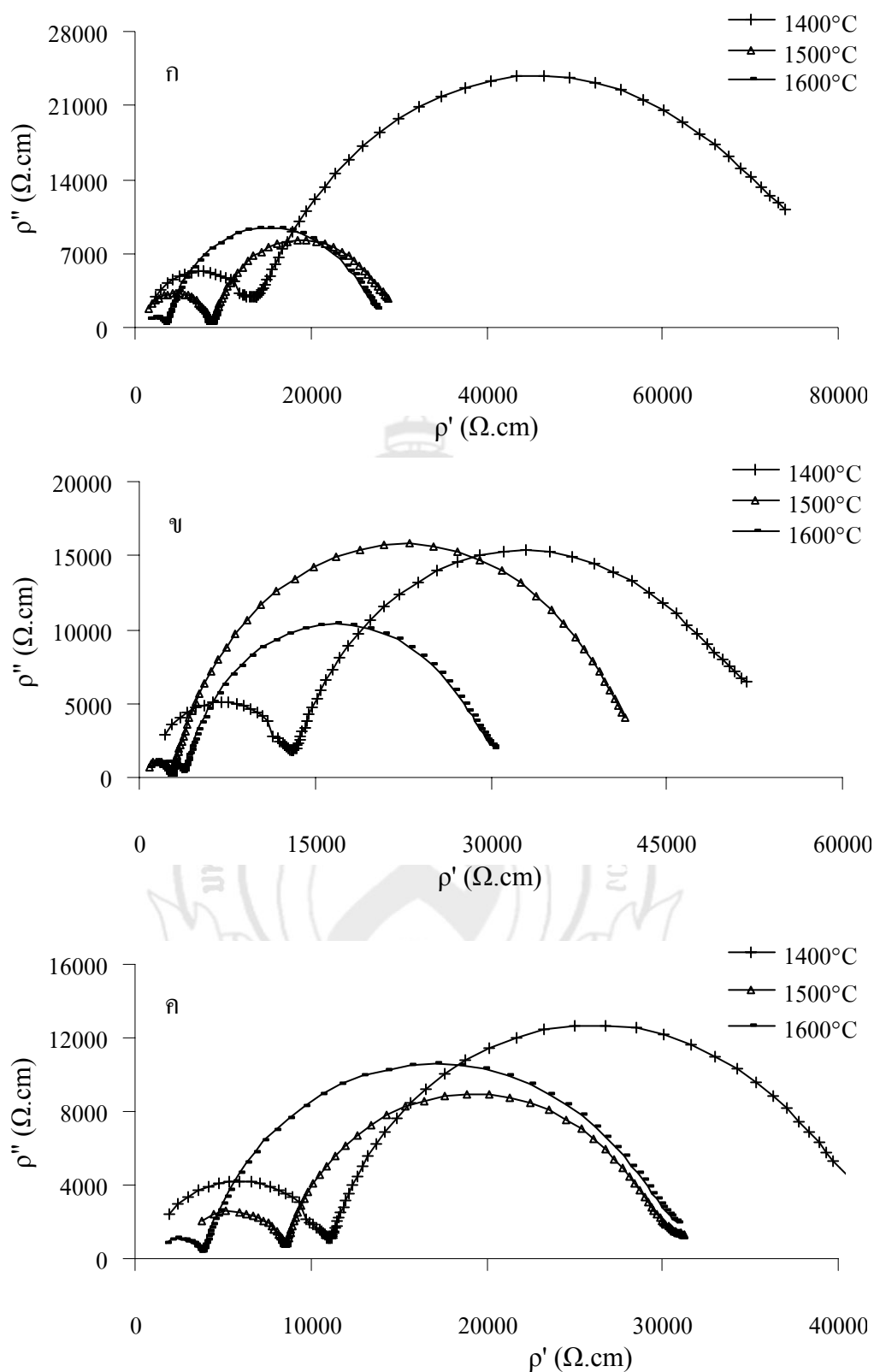
4.2.5 ผลการศึกษาสมบัติการนำไอออนของชิ้นงาน SGDC หลังการเผาอบผกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

ผลการศึกษาค่าความต้านทานบริเวณภายในเกรนและรอยต่อของเกรนด้วยเทคนิค Impedance spectroscopy โดยวัดที่อุณหภูมิ 350°C ชิ้นงาน 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC เผาอบผกที่อุณหภูมิต่างๆเป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง แสดงได้ในรูปที่ 4.23-4.25 จากผลการทดลองพบว่า ค่าความต้านทานภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนมีแนวโน้มลดลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผก เนื่องจากการเผาอบผกที่อุณหภูมิต่ำ ชิ้นงานมีความหนาแน่นต่ำ รูพรุนจำนวนมาก จะขัดขวางการนำไอออน ชิ้นงานจึงให้ค่าความต้านทานทั้งสองบริเวณสูง ความสามารถในการนำไอออนต่ำ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผกสูงขึ้น เกรนสามารถผกกันมากขึ้น รูพรุนซึ่งเป็นตัวขัดขวางการนำไอออนถูกกำจัดออกไป ทำให้ค่าความต้านทานภายในเกรนและรอยต่อของเกรนจึงมีแนวโน้มลดลง ความสามารถในการนำไอออนของชิ้นงานดีขึ้น ตัวอย่างชิ้นงาน 2.5SGDC เผาอบผกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผกจาก 1400°C เป็น 1500°C ในรูปที่ 4.23ก จะเห็นว่า ค่าการความต้านทานภายในเกรนและรอยต่อของเกรนจะลดลงอย่างชัดเจน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 1600°C ค่าความต้านทานทั้งสองบริเวณจะลดลงอีกเล็กน้อย ซึ่งการเผาอบผกเป็น 3 และ 5 ชั่วโมง ให้แนวโน้มของค่าความต้านทานทั้งสองบริเวณคล้ายกับการเผาอบผกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.23ข และ 4.23ค ตามลำดับ

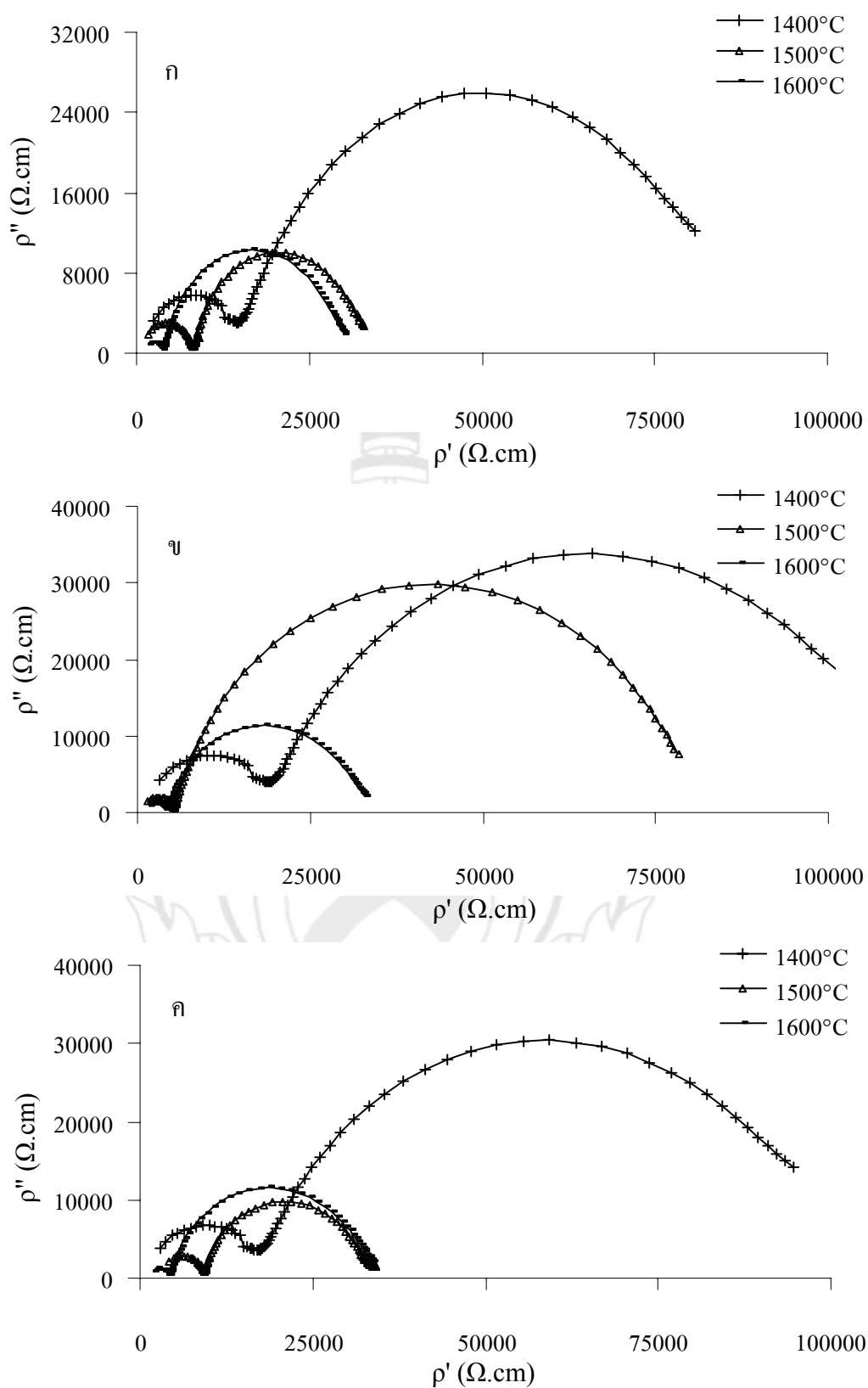
รูปที่ 4.26 แสดงผลของปริมาณการเจือซามาเรียใน GDC เผาอบผกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง พบว่า ปริมาณการเจือแกโคลิเนียมที่ 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ชิ้นงานแสดงค่าความต้านทานภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนน้อยกว่าชิ้นงาน 10GDC ซึ่งอาจเนื่องจากซามาเรียสามารถทำปฏิกิริยากับสารไม่บริสุทธิ์ซึ่งมักอยู่บริเวณรอยต่อของเกรนแล้วทำให้บริเวณรอยต่อของเกรนสะอาดขึ้น ดังนั้นค่าความต้านทานบริเวณรอยต่อจึงลดลง การนำไอออนบริเวณดีขึ้น แต่ปริมาณการเจือซามาเรียที่มากกว่า 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล จะเห็นว่า ค่าความต้านทานภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเจือซามาเรียเพิ่มขึ้น มีผลทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ลดลง ปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้น



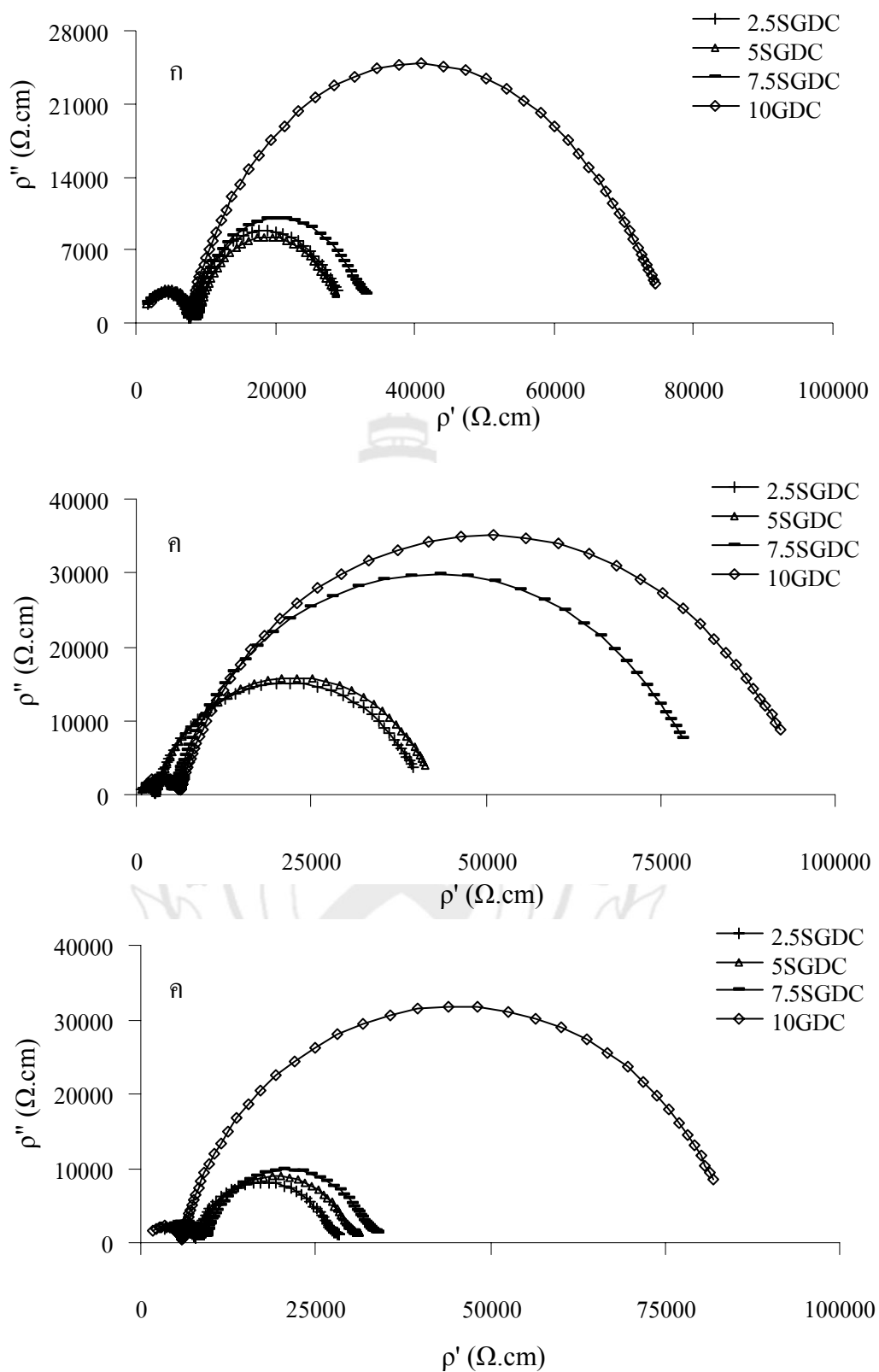
รูปที่ 4.23 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน 2.5 SGDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 3 ชั่วโมง และ (ค) 5 ชั่วโมง



รูปที่ 4.24 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน 5 SGDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 3 ชั่วโมง และ (ค) 5 ชั่วโมง



รูปที่ 4.25 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน 7.5 SGDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 3 ชั่วโมง และ (ค) 5 ชั่วโมง



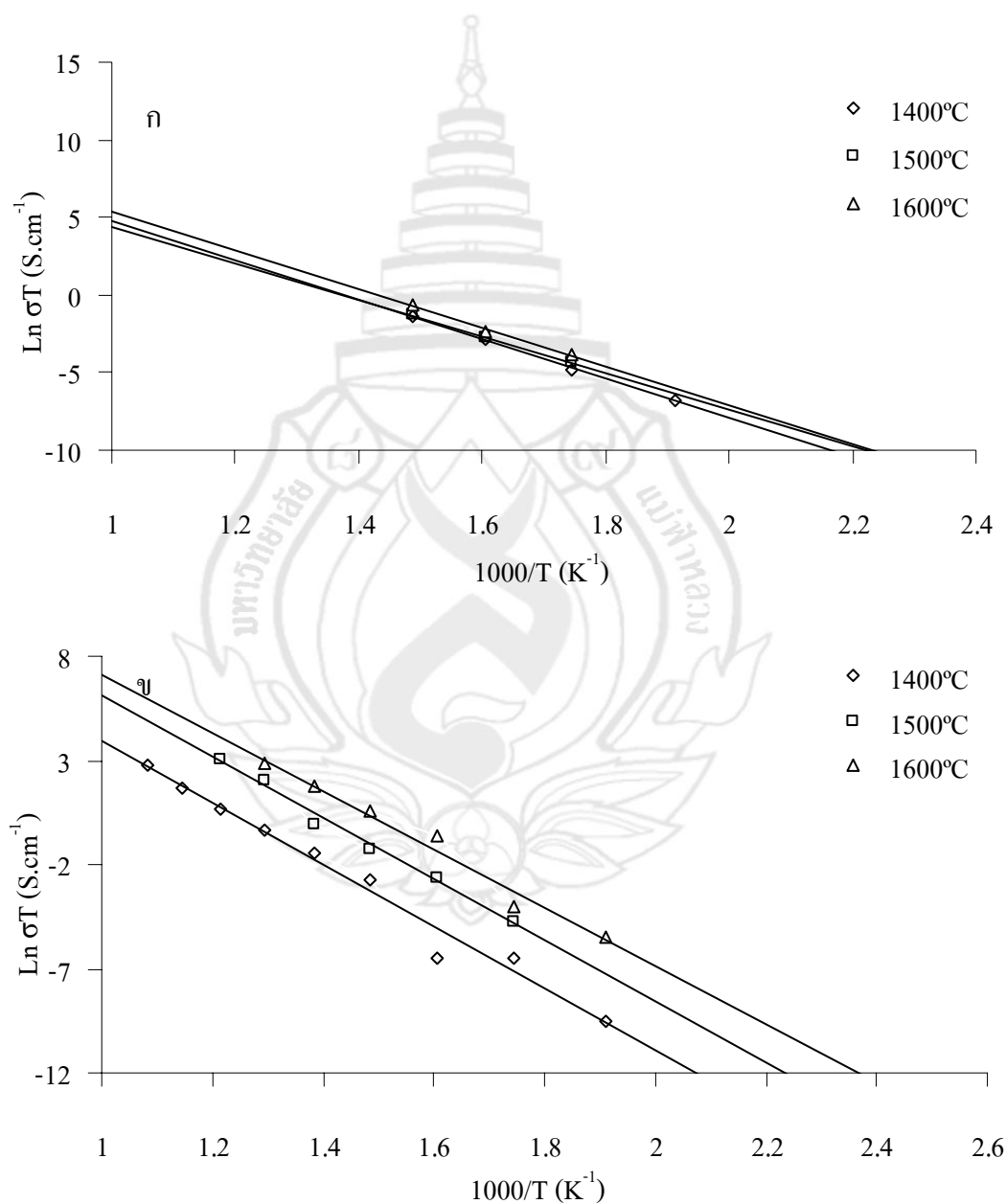
รูปที่ 4.26 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน 2.5SGDC 5SGDC 7.5SGDC และ 10GDC เผาอบผงที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 3 ชั่วโมง (ค) 5 ชั่วโมง

ค่าการนำไอออนรวมของชิ้นงาน 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC เผาอบผกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ วัดที่อุณหภูมิ 500°C สามารถแสดงได้ในตารางที่ 4.3 พบว่า ค่าการนำไอออนรวมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณการเจือจางที่ 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และจะลดลงเมื่อปริมาณการเจือจางเริ่มมากกว่า 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ส่วนการศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาอบผกต่อค่าการนำไอออนรวมพบว่า เมื่ออุณหภูมิการเผาอบผกเพิ่มขึ้น ชิ้นงาน SGDC ทุกอัตราส่วนให้ค่าการนำไอออนรวมเพิ่มขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไอออนรวมระหว่างชิ้นงาน 10GDC กับชิ้นงาน SGDC ในทุกอัตราส่วน จะเห็นว่า ชิ้นงาน SGDC สามารถให้ค่าการนำไอออนรวมมากกว่าชิ้นงาน 10GDC โดยชิ้นงาน 2.5SGDC เผาอบผกที่อุณหภูมิ 1600 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง สามารถให้ค่าการนำไอออนรวมสูงสุดเท่ากับ $8.5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$

ตารางที่ 4.3 ค่าการนำไอออนรวมของชิ้นงาน 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC เผาอบผกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ วัดที่อุณหภูมิ 500°C

การเผาอบผก (°C/ชั่วโมง)	ค่าการนำไอออนรวม ($\times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$)			
	10GDC	2.5SGDC	5SGDC	7.5SGDC
1400°C /1 ชั่วโมง	4.8	4.4	4.4	4.2
1400°C /3 ชั่วโมง	4.1	4.3	4.3	4.1
1400°C /5 ชั่วโมง	4.6	4.6	4.6	4.0
1500°C /1 ชั่วโมง	4.5	7.5	7.3	7.4
1500°C /3 ชั่วโมง	3.9	7.0	7.2	7.2
1500°C /5 ชั่วโมง	4.0	7.8	7.6	7.3
1600°C /1 ชั่วโมง	3.5	8.2	7.5	7.1
1600°C /3 ชั่วโมง	3.2	8.3	7.8	7.7
1600°C /5 ชั่วโมง	3.7	8.5	8.0	7.9

รูปที่ 4.27 แสดงการพล็อตกราฟตามสมการของ Arrhenius ระหว่างค่าของการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนกับส่วนกลับของอุณหภูมิของชิ้นงาน 7.5SGDC เผาอบพนักที่อุณหภูมิ 1400-1600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยค่าความชันของกราฟตามสมการของ Arrhenius คือ ค่าของพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรน ซึ่งค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนของทั้งสองบริเวณของชิ้นงาน 2.5SGDC 5SGDC และ 7.5SGDC ที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบพนักต่างๆ แสดงในตารางที่ 4.4



รูปที่ 4.27 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 7.5SGDC อบพนักที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.4 ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและรอยต่อของเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-600°C ของชิ้นงาน 2.5SGDC อบผนึกที่สภาวะต่างๆ

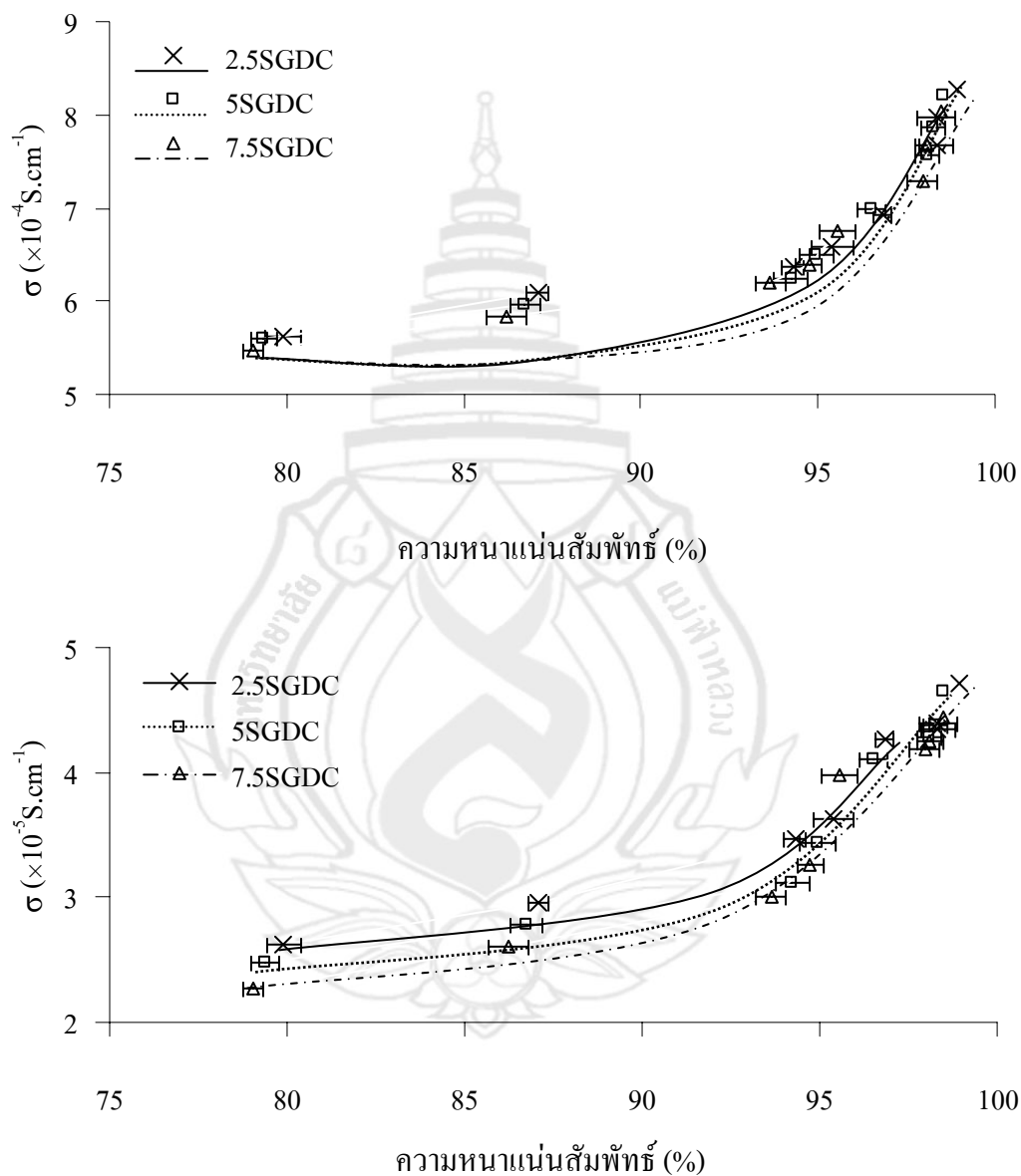
การเผาอบผนึก (°C/ชั่วโมง)	ค่าพลังงานกระตุ้น (eV)					
	2.5SGDC		5SGDC		7.5SGDC	
	การนำไอออน ภายในเกรน	การนำไอออนบริเวณ รอยต่อของเกรน	การนำไอออน ภายในเกรน	การนำไอออนบริเวณ รอยต่อของเกรน	การนำไอออน ภายในเกรน	การนำไอออนบริเวณ รอยต่อของเกรน
1400°C /1 ชั่วโมง	0.81	0.98	0.82	0.98	0.83	0.99
1400°C /3 ชั่วโมง	0.81	0.97	0.81	0.97	0.82	0.98
1400°C /5 ชั่วโมง	0.78	0.95	0.79	0.97	0.79	0.98
1500°C /1 ชั่วโมง	0.78	0.94	0.78	0.97	0.79	0.98
1500°C /3 ชั่วโมง	0.78	0.94	0.78	0.96	0.79	0.97
1500°C /5 ชั่วโมง	0.77	0.94	0.78	0.96	0.79	0.97
1600°C /1 ชั่วโมง	0.77	0.94	0.77	0.96	0.78	0.97
1600°C /3 ชั่วโมง	0.76	0.93	0.77	0.96	0.77	0.97
1600°C /5 ชั่วโมง	0.76	0.92	0.76	0.96	0.75	0.97

จากตารางที่ 4.4 แสดงค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 2.5SGDC พบว่า เมื่ออุณหภูมิการเผาอบเพิ่มขึ้น ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนมีแนวโน้มลดลง ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสามารถอธิบายได้คือ เมื่ออุณหภูมิในการเผาอบเพิ่มขึ้น การพ่นิกของเกรนภายในชิ้นงานมากขึ้น ปริมาตรพูนลดลง ทำให้พลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนและรอยต่อของเกรนลดลง ชิ้นงานจึงแสดงความสามารถในการนำไอออนทั้งสองบริเวณดีขึ้น โดยค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนจะสูงกว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนประมาณ 0.17 eV โดยค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนโดยเฉลี่ยมีค่าประมาณ 0.78 eV ขณะที่บริเวณรอยต่อของเกรนจะมีค่าประมาณ 0.94 eV ส่วนผลของเวลาในการเผาอบพ่นิกพบว่า ที่อุณหภูมิการเผาอบพ่นิกเดียวกัน เวลาในการเผาอบพ่นิกเพิ่มขึ้น มีผลทำให้ค่าพลังงานในการนำไอออนทั้งสองบริเวณเปลี่ยนแปลงน้อยมาก จนแทบไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง

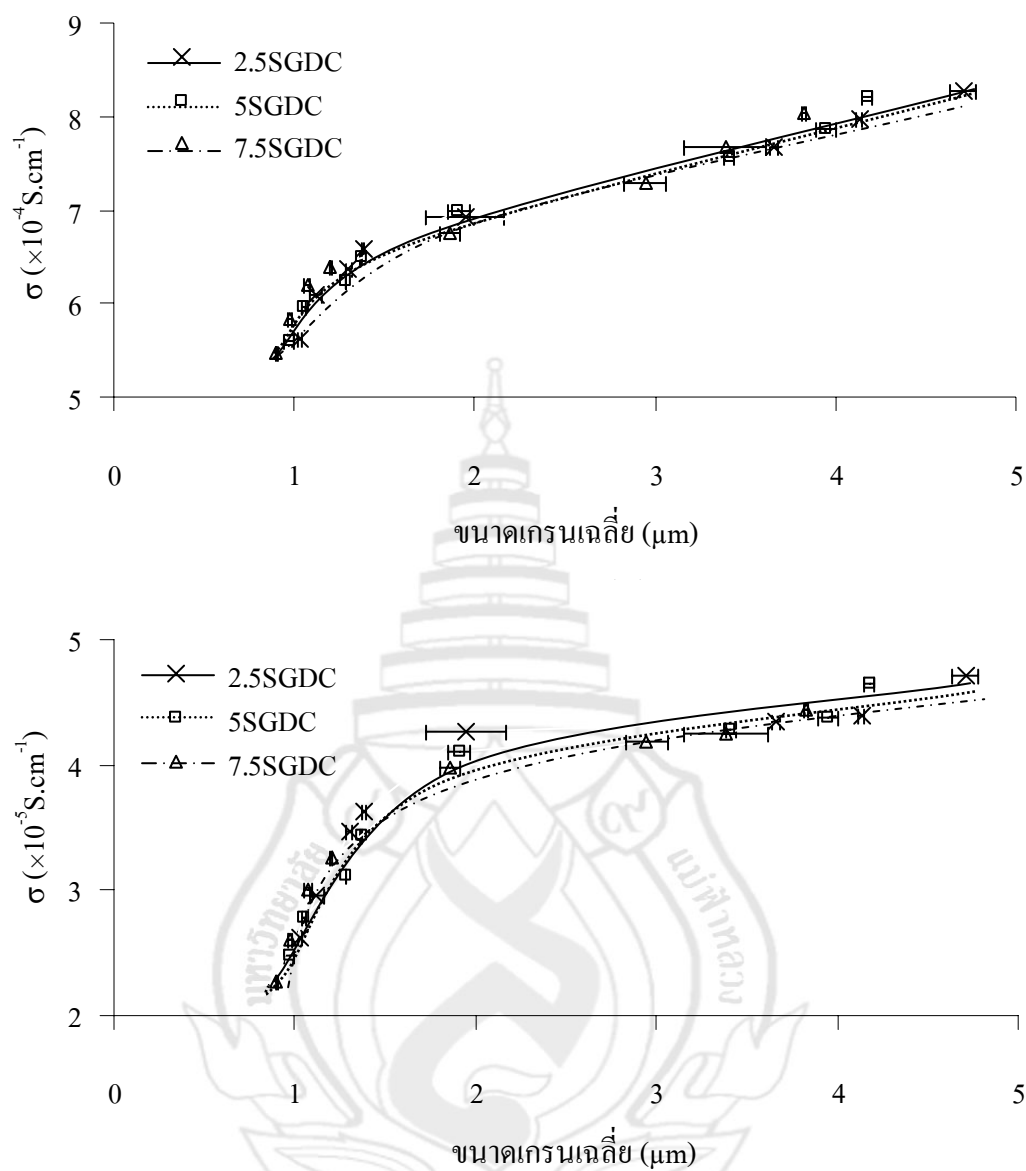
ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 5SGDC (ตารางที่ 4.4) พบว่า ผลของอุณหภูมิการเผาอบพ่นิกที่เพิ่มขึ้นทำให้พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและรอยต่อของเกรนมีแนวโน้มลดลง ในขณะที่เวลาในการเผาอบพ่นิกที่เพิ่มขึ้น ไม่มีผลกับค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนทั้งสองบริเวณภายในชิ้นงาน โดยค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนโดยเฉลี่ยมีค่าประมาณ 0.78 eV ขณะที่พลังงานกระตุ้นของการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนจะมีค่าประมาณ 0.96 eV ซึ่งค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนจะสูงกว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนประมาณ 0.18 eV

ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 7.5SGDC (ตารางที่ 4.4) พบว่า ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนและรอยต่อของเกรนมีแนวโน้มลดลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบพ่นิก โดยค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนจะต่ำกว่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนประมาณ 0.18 eV ซึ่งค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนจะมีค่าเฉลี่ยประมาณ 0.79 eV ส่วนค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนจะมีค่าเฉลี่ยประมาณ 0.97 eV จากงานวิจัยของ Sha และคณะ (Sha, et al., 2006) ซึ่งได้รายงานค่าพลังงานในการนำไอออนบริเวณภายในเกรนและรอยต่อของเกรนของชิ้นงานซีเรียที่เจือด้วยยิทเทรียและซามาเรีย (SYDC) พบว่า ชิ้นงาน SYDC เผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1600°C สามารถให้ค่าพลังงานกระตุ้นภายในเกรนต่ำสุดเท่ากับ 0.82 eV ส่วนชิ้นงาน YSDC เผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1600°C สามารถให้ค่าพลังงานกระตุ้น

ในการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนต่ำสุดเท่ากับ 1.02 eV เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองของ Sha กับงานวิจัยนี้จะเห็นว่า ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนทั้งสองบริเวณมีค่ามากกว่า ผลการศึกษาในงานวิจัยนี้ ดังนั้นแสดงว่าชิ้นงาน SGDC ในงานวิจัยนี้มีความสามารถในการนำไอออนดีกว่าชิ้นงาน YSDC



รูปที่ 4.28 กราฟผลของความหนาแน่นสัมพัทธ์ต่อค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน SGDC



รูปที่ 4.29 กราฟพลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน SGDC

เมื่อพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนกับค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.28 จะเห็นว่า ค่าการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น เนื่องจากชิ้นงานมีปริมาณรูพรุนลดลง ซึ่งรูพรุนมักจะเป็นตัวขัดขวางการเคลื่อนที่ของออกซิเจนไอออน ดังนั้นเมื่อปริมาณรูพรุนลดลง ออกซิเจนไอออนจึงสามารถเคลื่อนที่ผ่านทั้งบริเวณภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนได้ง่ายขึ้น ส่วนรูปที่ 4.29 แสดงความสัมพันธ์ของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรน โดยขนาดเกรนเฉลี่ยที่โตขึ้นในช่วงไม่เกิน $5\ \mu\text{m}$ ทำให้ค่าการนำไอออนทั้งสองบริเวณมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

จากผลการทดลองในบทนี้สามารถแสดงผลการเจอปริมาณซามาเรียใน 10GDC ต่อค่าการนำไอออนรวมได้ว่า การเจอซามาเรียที่ 2.5 เปอร์เซนต์โดยโมลสามารถให้ค่าการนำไอออนรวมมากกว่าชิ้นงาน 10GDC แต่เมื่อปริมาณของซามาเรียเพิ่มขึ้นดังแสดงในชิ้นงาน 5SGDC และ 7.5SGDC จะเห็นว่า ค่าการนำไอออนรวมมีแนวโน้มลดลง อาจเนื่องจากการเกิดช่องว่างออกซิเจนจำนวนเพิ่มขึ้น ซึ่งบริเวณที่ช่องว่างออกซิเจนอยู่ใกล้กันมากจะทำให้บริเวณนั้นแสดงความเป็นบวมมาก ดังนั้นในการเคลื่อนที่ของออกซิเจนไอออนจึงต้องใช้พลังงานมากขึ้น เพื่อที่จะเอาชนะแรงดึงดูดระหว่างประจุดังกล่าว ทำให้ความสามารถในการนำไอออนลดลง ส่วนการศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนึกพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการอบผนึก ชิ้นงานแสดงค่าการนำไอออนรวมเพิ่มขึ้น เนื่องจากชิ้นงานมีการผนึกกันเป็นเกรนได้ดีขึ้น ทำให้ปริมาณรูพรุนที่เป็นตัวขัดขวางการนำไอออนลดลง ซึ่งในขั้นตอนนี้ชิ้นงาน 2.5SGDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงสามารถให้ค่าการนำไอออนดีที่สุด

บทที่ 5

วิธีการดำเนินงานวิจัยและผลการทดลองขั้นตอนที่ 3

จากการทดลองเจือจามาเรียใน 10GDC (SGDC) ในบทที่ 4 พบว่า ชี้นงานซีเรียที่เจือด้วยจามาเรียม 2.5 เปอร์เซนต์โดยโมล (2.5SGDC) สามารถแสดงสมบัติการนำไอออนสูงสุด ดังนั้นจึงได้เลือกชี้นงาน 2.5SGDC มาศึกษาวิจัยต่อไปในบทนี้ โดยจะเติมเฟอร์ริกออกไซด์ในชี้นงาน 2.5SGDC (F-2.5SGDC) เพื่อช่วยลดอุณหภูมิการเผาอบพนัก และศึกษาสมบัติการนำไอออนของชี้นงาน F-2.5SGDC หลังการเผาอบพนักที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

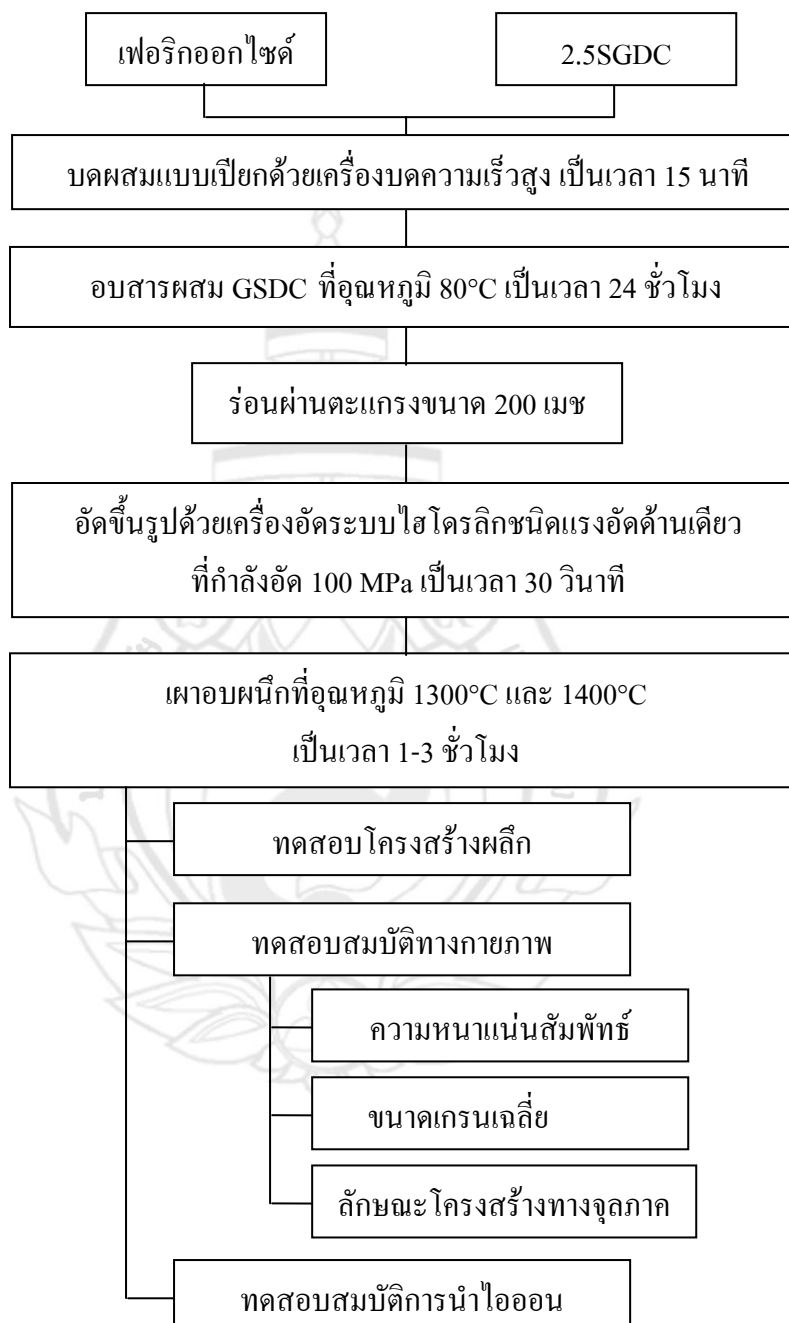
5.1 วิธีดำเนินงานวิจัย

ในการเตรียมชี้นงานจะเติมเฟอร์ริกออกไซด์ (Fe_2O_3) ที่อัตราส่วน 0.1 0.25 0.5 และ 1 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ใน 2.5SGDC (F-2.5SGDC) ดังแสดงในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 อัตราส่วนผสมเปอร์เซนต์โดยโมลระหว่างซีเรีย แกโดลิเนียม และจามาเรียม

เฟอร์ริกออกไซด์ (เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก)	2.5SGDC (เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก)	รหัสย่อ
0.10	99.90	0.1F-2.5SGDC
0.25	99.75	0.25F-2.5SGDC
0.50	99.50	0.5F-2.5SGDC
1.00	99.00	1F-2.5SGDC

ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงาน F-2.5SGDC สามารถแสดงได้ในรูปที่ 5.1 ซึ่งรายละเอียดในแต่ละขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานและจำนวนชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบเหมือนกับการทดลองในขั้นตอนที่ 1

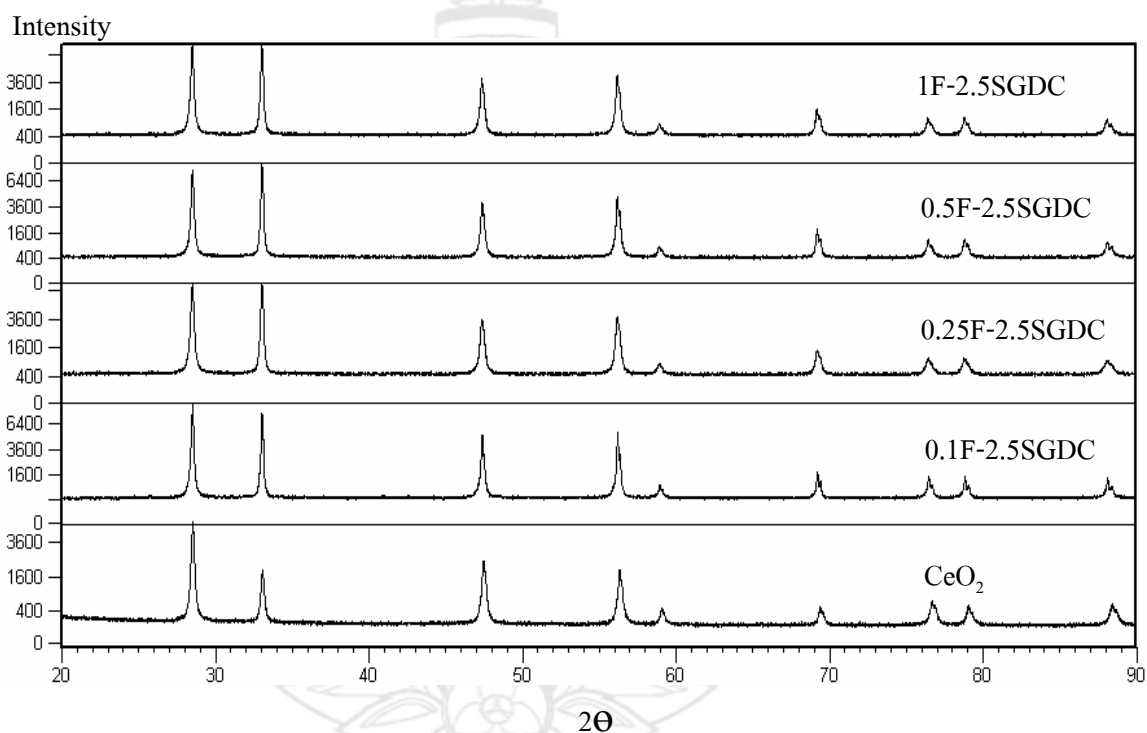


รูปที่ 5.1 ขั้นตอนการเตรียมสารประกอบ F-2.5SGDC

5.2 ผลการทดลอง

5.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชิ้นงาน 2.5GSDC ที่เติมเฟอร์ริกออกไซด์ เผาอบผนังที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1-3 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 5.2-5.5 จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกพบว่า การเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1300-1400°C ที่เวลาการเผาอบผนังต่างๆ จะเห็นว่า ตำแหน่งที่เกิดของชิ้นงานทุกอัตราส่วนแสดงโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกฟลูออไรต์ของซีเรีย โดยไม่พบเฟสใหม่ของสารประกอบอื่น



รูปที่ 5.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชิ้นงาน 2.5GSDC ที่เติมเฟอร์ริกออกไซด์ เผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

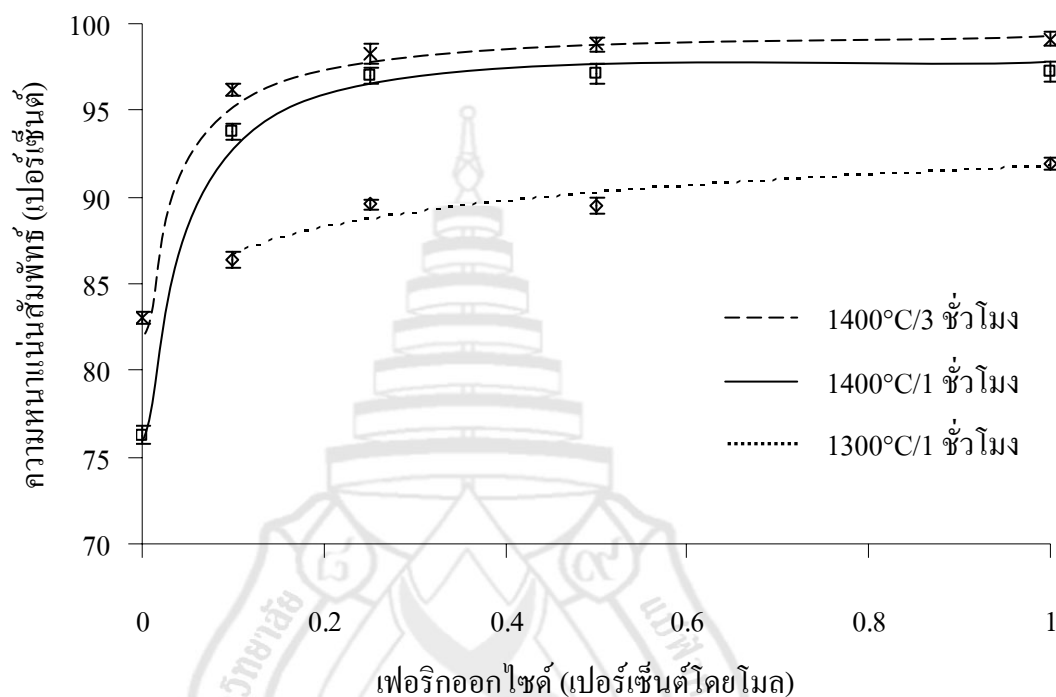
5.2.2 ผลการศึกษาค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน F-2.5SGDC เผาอบผืนที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เทียบกับความหนาแน่นตามทฤษฎี ซึ่งคำนวณจากสมการ 4.2 หลังเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1400°C 1500°C และ 1600°C เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง ของชิ้นงาน 0.1F-2.5SGDC 0.25F-2.5SGDC และ 0.5F-2.5SGDC สามารถแสดงได้ในตารางที่ 5.2

ตารางที่ 5.2 ความหนาแน่นรวมและความหนาแน่นสัมพัทธ์เผาอบผืนที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ ของชิ้นงาน 2.5SGDC และ 2.5SGDC ที่เติมเฟอริกออกไซด์

การเผาอบผืน ชั่วโมง	ชิ้นงาน	ความหนาแน่น	
		ความหนาแน่นรวม (กรัม/ซม. ³)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (เปอร์เซ็นต์)
1300/1	0.1F-2.5SGDC	6.21±0.05	86.36±0.48
	0.25 F-2.5SGDC	6.44±0.03	89.57±0.31
	0.5F-2.5SGDC	6.44±0.04	89.50±0.44
	1F-2.5SGDC	6.61±0.03	91.90±0.33
1400/1	2.5SGDC	5.48±0.05	76.26±0.53
	0.1F-2.5SGDC	6.74±0.05	93.80±0.47
	0.25 F-2.5SGDC	6.98±0.06	97.04±0.59
	0.5F-2.5SGDC	6.98±0.04	97.14±0.42
	1F-2.5SGDC	6.99±0.06	97.24±0.35
1400/3	2.5SGDC	5.97±0.03	83.01±0.34
	0.1F-2.5SGDC	6.92±0.04	96.19±0.35
	0.25 F-2.5SGDC	7.06±0.06	98.24±0.57
	0.5F-2.5SGDC	7.10±0.04	98.80±0.39
	1F-2.5SGDC	7.12±0.04	99.09±0.41

จากค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน 2.5SGDC และ ชิ้นงาน 2.5GSDC ที่เติมเฟอริกออกไซด์ แสดงในตารางที่ 5.2 สามารถนำมาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเผาอบผนึกกับค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ โดยกราฟแต่ละเส้นในรูปที่ 5.3 เป็นผลจากเวลาในการเผาอบผนึกที่ 3 และ 5 ชั่วโมง



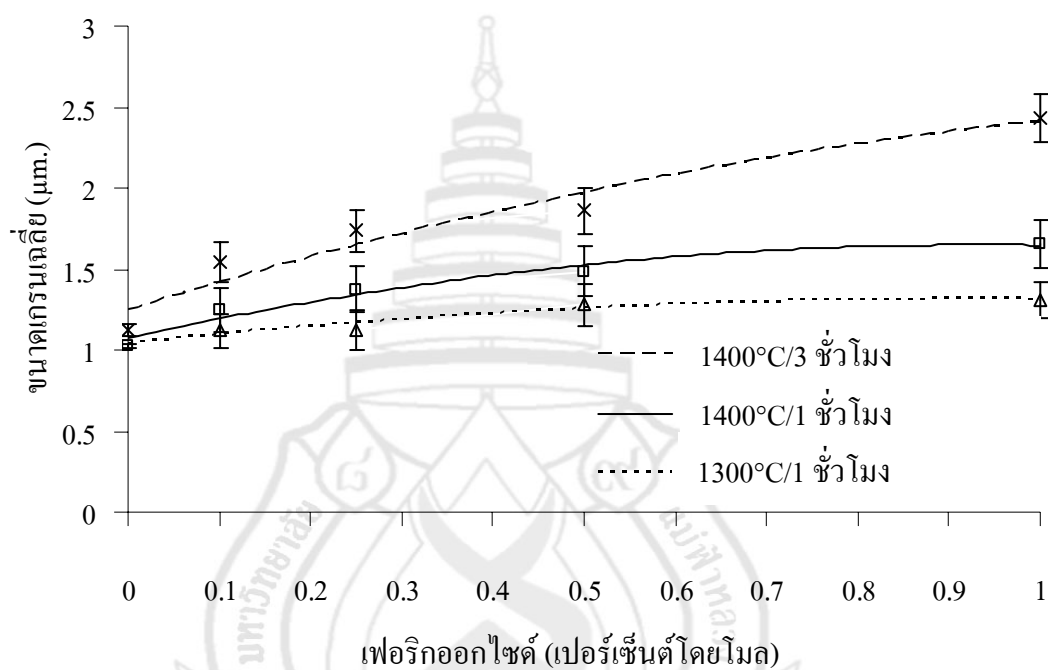
รูปที่ 5.3 กราฟค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน 2.5SGDC และ ชิ้นงาน 2.5GSDC ที่เติมเฟอริกออกไซด์ เมื่อเผาอบผนึกที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนึกต่าง ๆ

จากกราฟในรูปที่ 5.3 สามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผงได้ว่าการเผาอบผงเป็นเวลาครั้งที่ 1 ชั่วโมง การเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผงจาก 1300°C เป็น 1400°C มีผลทำให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานสูงขึ้น ตัวอย่างชิ้นงาน 0.5F-2.5SGDC จะเห็นว่า การเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผงดังกล่าวทำให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้นจาก 89.50 เปอร์เซ็นต์เป็น 97.14 เปอร์เซ็นต์ ส่วนเวลาการเผาอบผงที่เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในทุกอัตราส่วนเพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยจะเห็นว่า ชิ้นงาน 0.5GSDC เผาอบผงที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เท่ากับ 97.14 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเพิ่มเวลาในการเผาอบผงเพิ่มขึ้นเป็น 3 ชั่วโมงพบว่า ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานสูงขึ้นเป็น 98.8 เปอร์เซ็นต์ ผลการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhang (Zhang & Ma, 2004) ที่ศึกษาผลการเติมเฟอริกออกไซด์ต่อลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน ซึ่งพบว่า ปริมาณการเติมเฟอริกออกไซด์ที่ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เผาอบผงที่อุณหภูมิ 1400°C สามารถให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เท่ากับ 99.0 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งสามารถช่วยให้อายุการใช้งานของสารประกอบในระบบซีเรียเกิดการผุกร่อนได้ดีขึ้น โดยสามารถให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ใกล้เคียงกับสารประกอบในระบบซีเรียบริสุทธิ์ เผาอบผงที่อุณหภูมิ 1600°C ซึ่งสามารถช่วยลดอุณหภูมิการเผาอบผงของสารประกอบในระบบซีเรียประมาณ 200°C

จากรูปที่ 5.3 ยังสามารถแสดงผลการเติมเฟอริกออกไซด์ที่อัตราส่วนต่างๆ ใน 2.5SGDC พบว่าการเผาอบผงที่อุณหภูมิและเวลาเดียวกันจะเห็นแนวโน้มของค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น เมื่อเติมเฟอริกออกไซด์มากขึ้น จากตัวอย่างการเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะเห็นว่า ชิ้นงาน 2.5SGDC 0.1F-2.5SGDC 0.25F-2.5SGDC 0.5F-2.5SGDC และ 1F-2.5SGDC มีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เท่ากับ 83.01 96.09 98.24 98.80 และ 99.09 ตามลำดับ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่สูงขึ้น เนื่องจากเฟอริกออกไซด์เป็นสารที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ การเติมลงในผสมเพียงเล็กน้อยจะทำให้เกิดการหลอมตัวเร็วกว่าออกไซด์หลักในระบบซีเรีย ของเหลวที่เกิดจากการหลอมของตัวช่วยอบผงจะแพร่ไปยังพื้นผิวของอนุภาคและจะไปเคลือบเป็นชั้นบางๆ รอบอนุภาค ซึ่งทำให้แรงเสียดทานบริเวณพื้นผิวอนุภาคลดลง อนุภาคจึงสามารถเคลื่อนที่เข้าหากันได้เร็วขึ้น (Kingery, Bowen & Uhlmann, 1991)

5.2.3 ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงาน F-2.5SGDC เผาพูนิกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

การศึกษาการเปลี่ยนแปลงขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงาน 2.5SGDC และชิ้นงาน 2.5GSDC ที่เติมเฟอร์ริกออกไซด์ หลังการเผาอบพูนิกที่อุณหภูมิ 1300°C-1400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และการเผาอบพูนิกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงได้ในรูปที่ 5.4



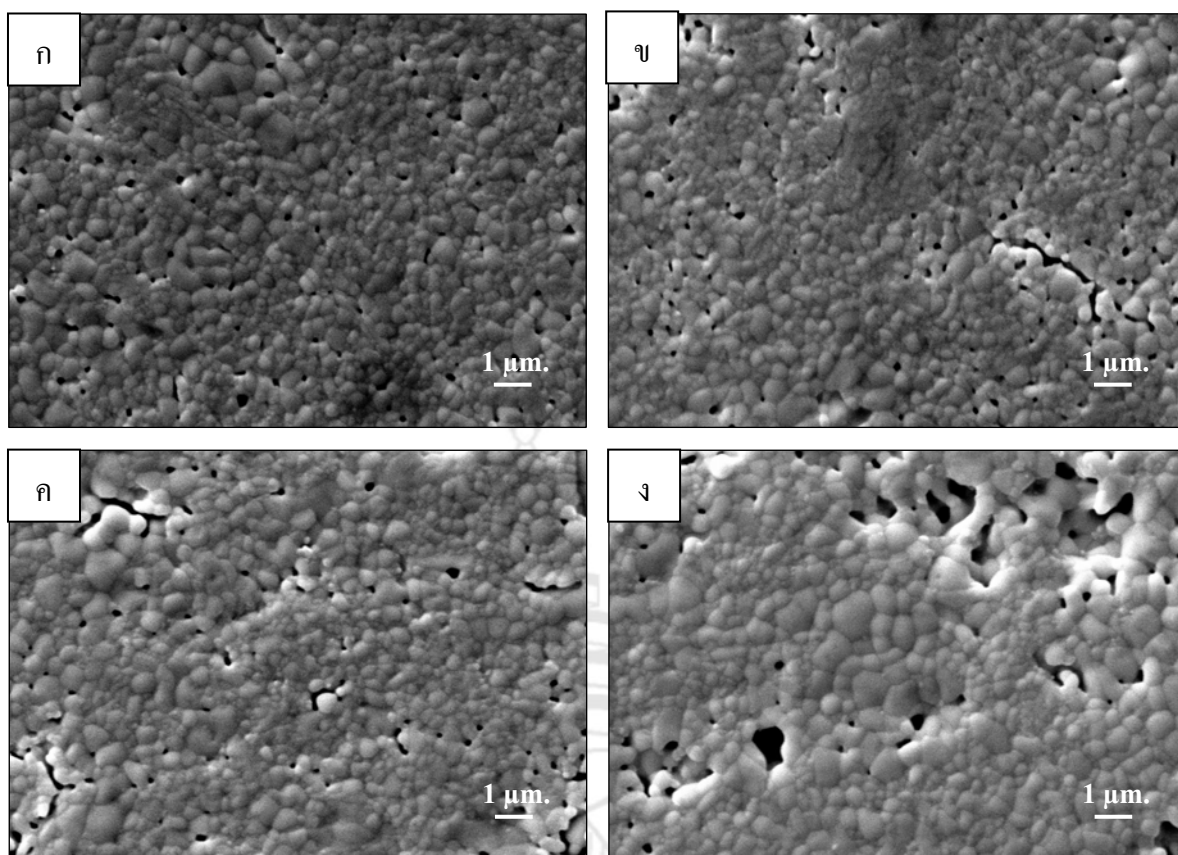
รูปที่ 5.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงาน 2.5SGDC และ ชิ้นงาน 2.5GSDC ที่เติมเฟอร์ริกออกไซด์ กับการเผาอบพูนิกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

รูปที่ 5.4 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเติมเฟอริกออกไซด์ในอัตราส่วน 0.1-1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก กับการเปลี่ยนแปลงขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานที่เกิดขึ้นในช่วงการเผาอบพูนที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ จากผลการทดลองพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบพูนมีผลทำให้ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานใหญ่ขึ้น ตัวอย่างชิ้นงาน 0.5F-2.5SGDC ที่เวลาการเผาอบพูน 1 ชั่วโมง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบพูนจาก 1300°C เป็น 1400°C ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานเท่ากับ 1.28 μm และ 1.48 μm ตามลำดับ ส่วนผลของเวลาในการเผาอบพูนในรูป 5.4 สามารถแสดงตัวอย่างชิ้นงาน 0.5F-2.5SGDC เผาอบพูนที่อุณหภูมิคงที่ 1400°C เมื่อเวลาการเผาอบพูนที่ 1 ชั่วโมง ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานเท่ากับ 1.48 μm และเมื่อเวลาในการเผาอบพูนเพิ่มขึ้นเป็น 3 ชั่วโมง ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานจะใหญ่ขึ้นเป็น 1.86 μm ดังนั้นผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบพูนที่เพิ่มขึ้น มีผลทำให้ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานใหญ่ขึ้น จากการทบทวนเอกสารยังพบว่า การเผาอบพูนที่อุณหภูมิมากกว่า 1400°C มีผลทำให้ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานโตขึ้นอย่างรวดเร็ว และพบรอยแตกระดับไมโคร (microcrack) เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อของเกรน (Zhang, et al., 2003) งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการเปลี่ยนแปลงขนาดเกรนเฉลี่ยในช่วงอุณหภูมิการเผาอบพูนไม่เกิน 1400°C

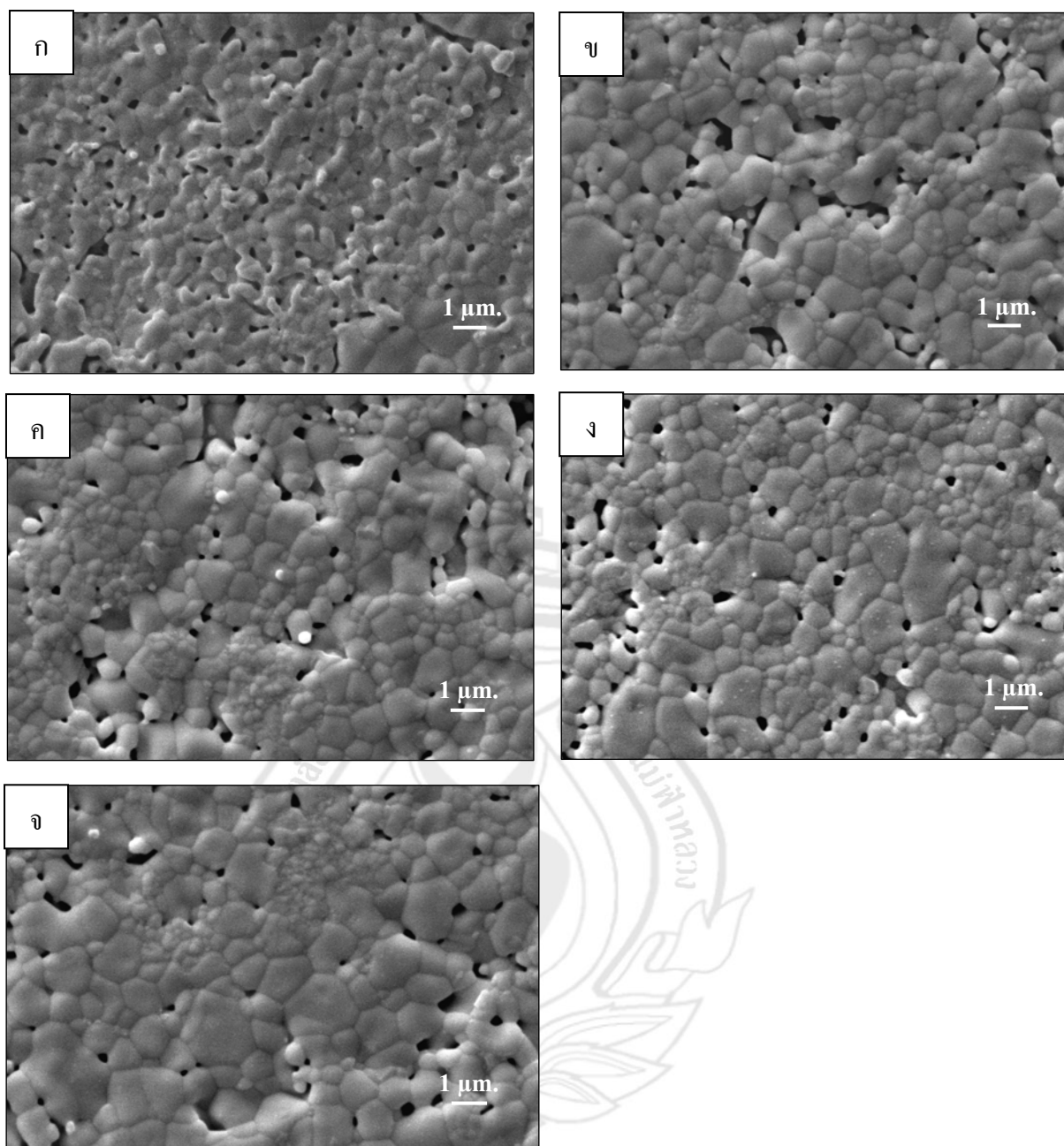
นอกจากนี้กราฟในรูปที่ 5.4 ยังสามารถอธิบายผลการเติมเฟอริกออกไซด์ต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดเกรนเฉลี่ยได้คือ เมื่อเติมปริมาณเฟอริกออกไซด์เพิ่ม ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานแสดงแนวโน้มใหญ่ขึ้นเล็กน้อย ตัวอย่างการเผาอบพูนที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงพบว่า การเติมเฟอริกออกไซด์ที่อัตราส่วน 0 0.1 0.25 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานเท่ากับ 1.12 1.55 1.74 1.86 μm และ 2.4 μm ตามลำดับ โดยจากการศึกษาผลของการเติมเฟอริกออกไซด์ของ Zhang และคณะ (Zhang, et al., 2001) พบว่าการเติมเฟอริกออกไซด์ที่มากกว่า 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีผลทำให้ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานใหญ่ขึ้นอย่างรวดเร็ว ความหนาแน่นสัมพัทธ์ลดลง เนื่องจากเกิดรอยแตกระดับไมโครขึ้นบริเวณรอยต่อของเกรน

5.2.4 ผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน GSDC หลังการเผาอบ ผนังที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

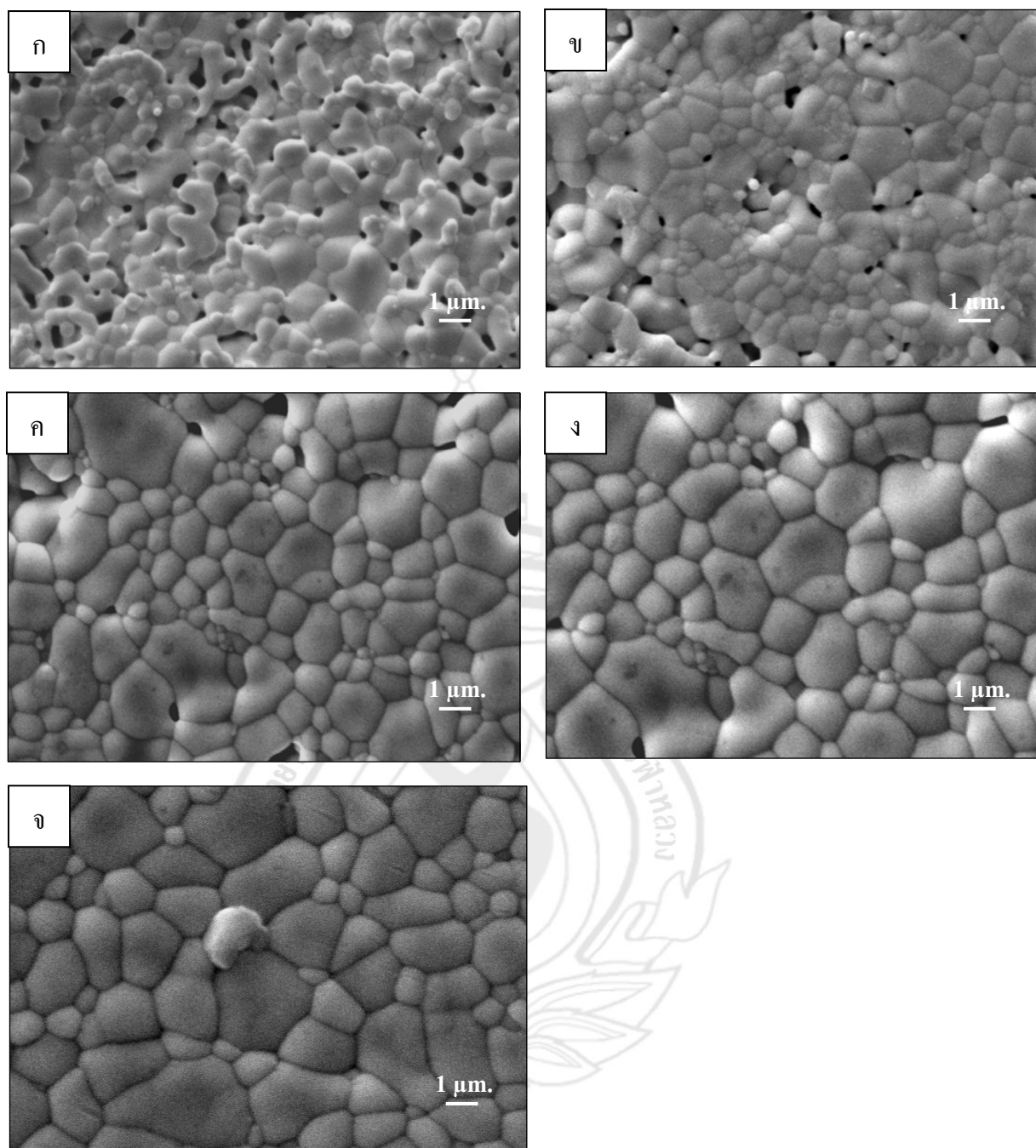
การศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน 2.5SGDC 0.1F-2.5SGDC 0.25F-2.5SGDC 0.5F-2.5SGDC และ 1F-2.5SGDC เผาอบผนังที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ แสดงได้
ในรูปที่ 5.5-5.7 จากผลการทดลองพบว่า การเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (รูป
ที่ 5.5) ชิ้นงานทุกอัตราส่วนแสดงรูพรุนจำนวนมากเกิดขึ้นบริเวณรอยต่อของเกรน เนื่องจาก
อนุภาคเริ่มเกิดการชนกันเป็นเกรน แต่ยังไม่สมบูรณ์ โดยชิ้นงานที่เติมเฟอริกออกไซด์เพิ่มขึ้น จะมี
ขนาดเกรนเฉลี่ยโตขึ้นเล็กน้อย เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผนังที่ 1400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (รูปที่
5.6) ชิ้นงานจะเกิดการชนกันมากขึ้น แต่ยังพบรูพรุนจำนวนมากเกิดขึ้นบริเวณรอยต่อของเกรน
ขนาดของเกรนโตขึ้น โดยการเผาอบผนังที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนังดังกล่าว การเติม
ปริมาณเฟอริกออกไซด์เพิ่มขึ้น แทบไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดของเกรน และในรูปที่ 5.7
แสดงการเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่า ชิ้นงาน 2.5SGDC (รูปที่ 5.7ก) ซึ่ง
เป็นชิ้นงานที่ไม่มีการเติมเฟอริกออกไซด์ รูพรุนจำนวนมากยังเกิดขึ้นบริเวณรอยต่อของเกรน เมื่อ
เติมเฟอริกออกไซด์เพียงเล็กน้อย แสดงในชิ้นงาน 0.1F-2.5SGDC (รูปที่ 5.7ข) พบว่า การชนกันของ
เกรนเกิดมากขึ้น ปริมาตรรูพรุนบริเวณรอยต่อของเกรนลดลง ส่วนชิ้นงาน 0.25F-2.5SGDC 0.5F-
2.5SGDC และ 1F-2.5SGDC การชนกันของเกรนเกิดได้ดีมาก ทำให้รูพรุนที่เกิดบริเวณรอยต่อของ
เกรนแทบไม่เหลืออยู่ ขนาดของเกรนจะโตขึ้นเล็กน้อย เมื่อปริมาณเฟอริกออกไซด์เพิ่มขึ้น แสดงใน
รูปที่ 5.7ค 5.10ง และ 5.10จ ตามลำดับ



รูปที่ 5.5 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน (ก) 0.1F-2.5SGDC (ข) 0.25F-2.5SGDC
(ค) 0.5F-2.5SGDC และ (ง) 1F-2.5SGDC อบสัณที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 5.6 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน (ก) 2.5SGDC (ข) 0.1F-2.5SGDC (ค) 0.25F-2.5SGDC (ง) 0.5F-2.5SGDC และ (จ) 1F-2.5SGDC อบปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

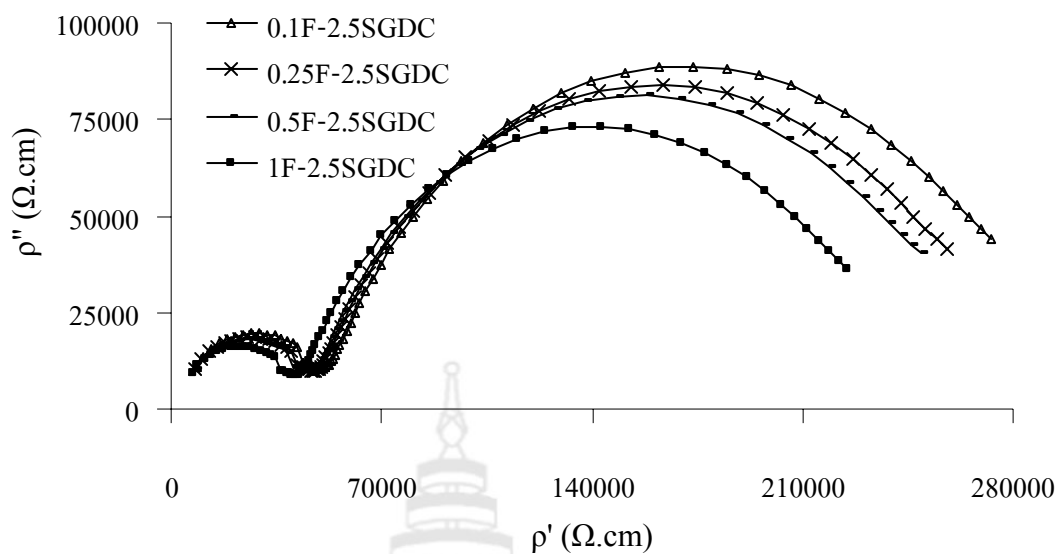


รูปที่ 5.7 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน (ก) 2.5SGDC (ข) 0.1F-2.5SGDC (ค) 0.25F-2.5SGDC (ง) 0.5F-2.5SGDC และ (จ) 1F-2.5SGDC อบพูนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

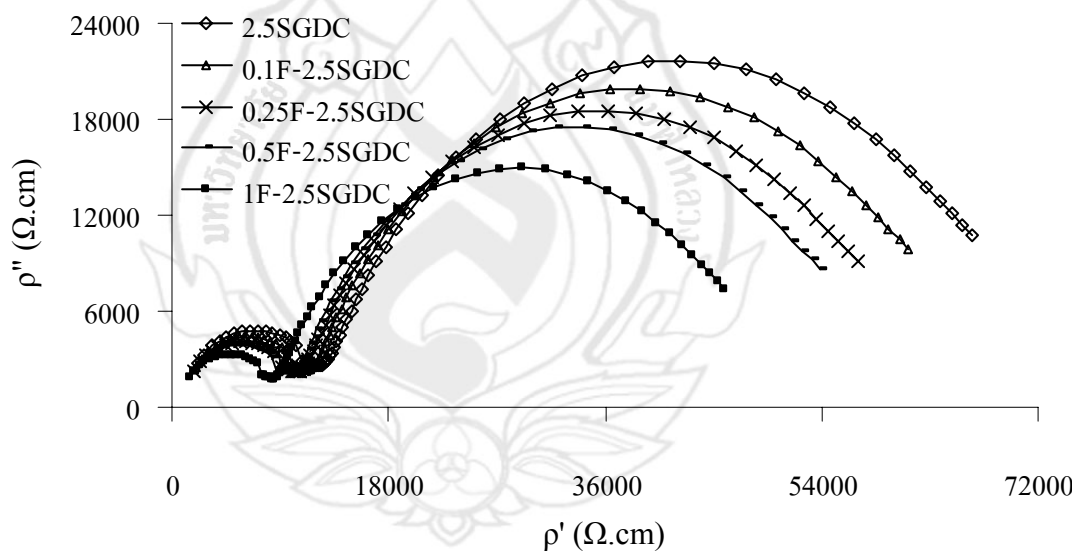
5.2.5 ผลการศึกษาสมบัติการนำไอออนของชิ้นงาน GSDC หลังการเผาอบผกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

การศึกษาค่าความต้านทานบริเวณภายในเกรนและรอยต่อของเกรนด้วยเทคนิค Impedance spectroscopy โดยวัดที่อุณหภูมิ 350°C สำหรับชิ้นงาน 2.5SGDC 0.1F-2.5SGDC 0.25F-2.5SGDC 0.25F-2.5SGDC 0.5F-2.5SGDC และ 1F-2.5SGDC เผาอบผกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ แสดงได้ในรูปที่ 5.8-5.10 ค่าความต้านทานภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 0.1F-2.5SGDC 0.25F-2.5SGDC 0.5F-2.5SGDC และ 1F-2.5SGDC เผาอบผกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (รูปที่ 5.8) พบว่า ชิ้นงานที่เติมปริมาณเฟอริกออกไซด์เพิ่มขึ้น จะแสดงค่าความต้านทานภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนลดลง ซึ่งสาเหตุของค่าความต้านทานลดลง สัมพันธ์กับค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานที่เพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณเฟอริกออกไซด์ โดยชิ้นงานแสดงค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงขึ้น เกรนจะเกิดการผกกันได้ดี ปริมาณรูพรุนน้อย ชิ้นงานจึงแสดงความสามารถในการนำไอออนได้ดี ค่าความต้านทานจึงลดลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผกที่ 1400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 3 ชั่วโมง สามารถแสดงผลการศึกษาค่าความต้านทานภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนได้ในรูปที่ 5.9 และ 5.10 ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่า ค่าความต้านทานภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนมีแนวโน้มลดลงคล้ายกับการเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ผลการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhang และคณะ (Zhang, et al., 2006) ที่ศึกษาผลการเติมเฟอริกออกไซด์ในชิ้นงานระบบซีเรียพบว่า เฟอริกออกไซด์สามารถทำให้บริเวณรอยต่อของเกรนที่มักมีสารไม่บริสุทธิ์เคลือบอยู่สะอาดขึ้น ดังนั้น ชิ้นงานจึงแสดงความสามารถในการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนดีขึ้น

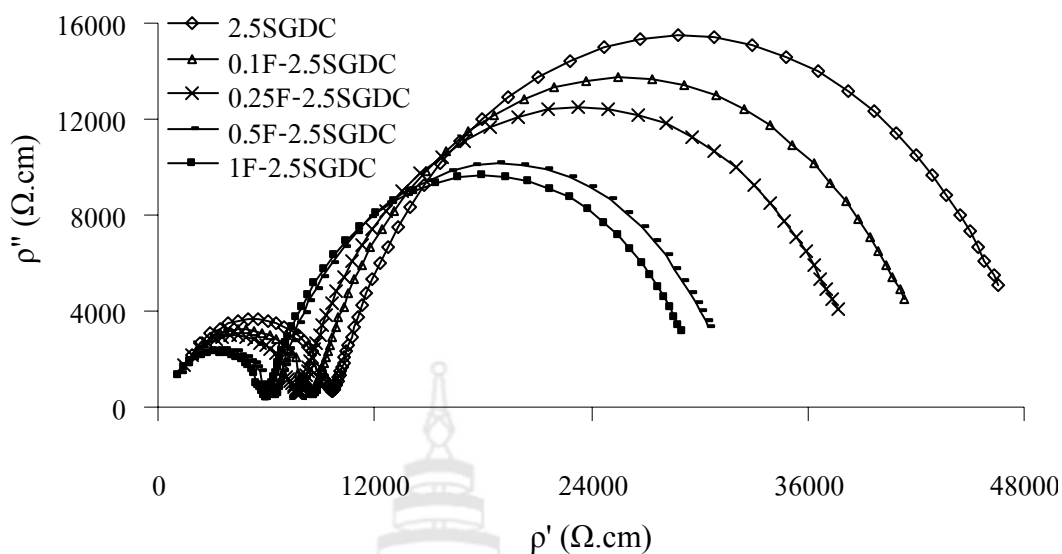
รูปที่ 5.11 แสดงผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผกต่อค่าความต้านทานภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 1F-2.5SGDC จากผลการทดลองพบว่า ที่เวลาในการเผาอบผกคงที่ 1 ชั่วโมง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผกจาก 1300°C เป็น 1400°C ค่าความต้านทานทั้งสองบริเวณของชิ้นงานจะลดลงอย่างเห็นได้ชัด ส่วนผลของเวลาในการเผาอบผกสามารถแสดงในจากการเปลี่ยนแปลงเวลาการเผาอบผกจาก 1 ชั่วโมง เป็น 3 ชั่วโมง โดยเผาอบผกที่อุณหภูมิคงที่ 1400°C พบว่า ชิ้นงานจะแสดงค่าความต้านทานทั้งสองบริเวณลดลง เมื่อเพิ่มเวลาในการเผาอบผก ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผกที่สูงขึ้น มีผลทำให้ชิ้นงานเกิดการผกของเกรนดีขึ้น รูพรุนลดลง ทำให้ความสามารถในการนำไอออนลดลง



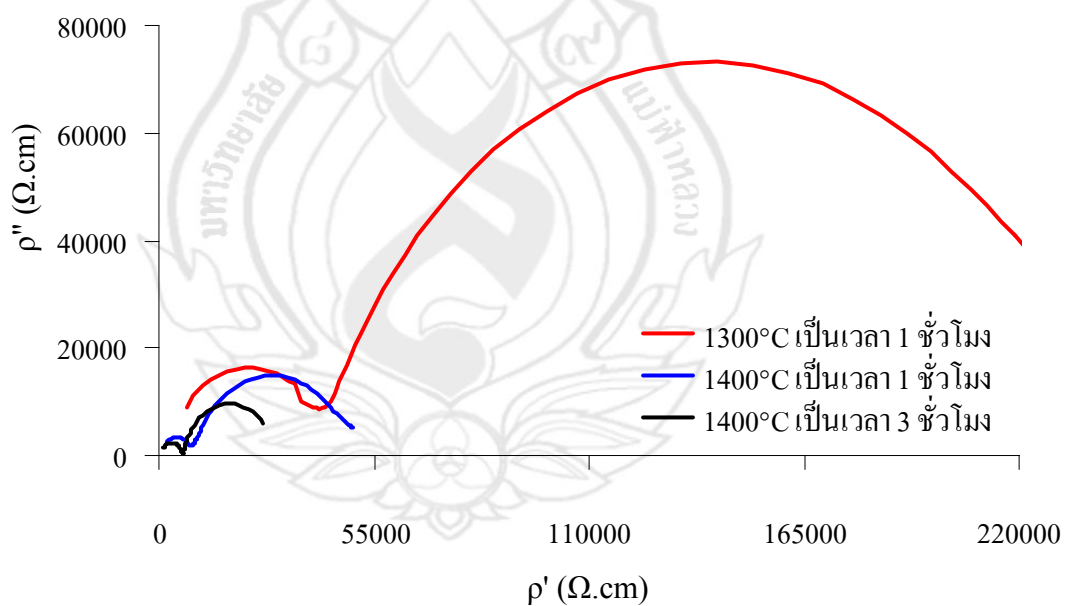
รูปที่ 5.8 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน ชี้นงาน 2.5SGDC ที่เติมเฟอร์ริกออกไซด์เผาอบที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



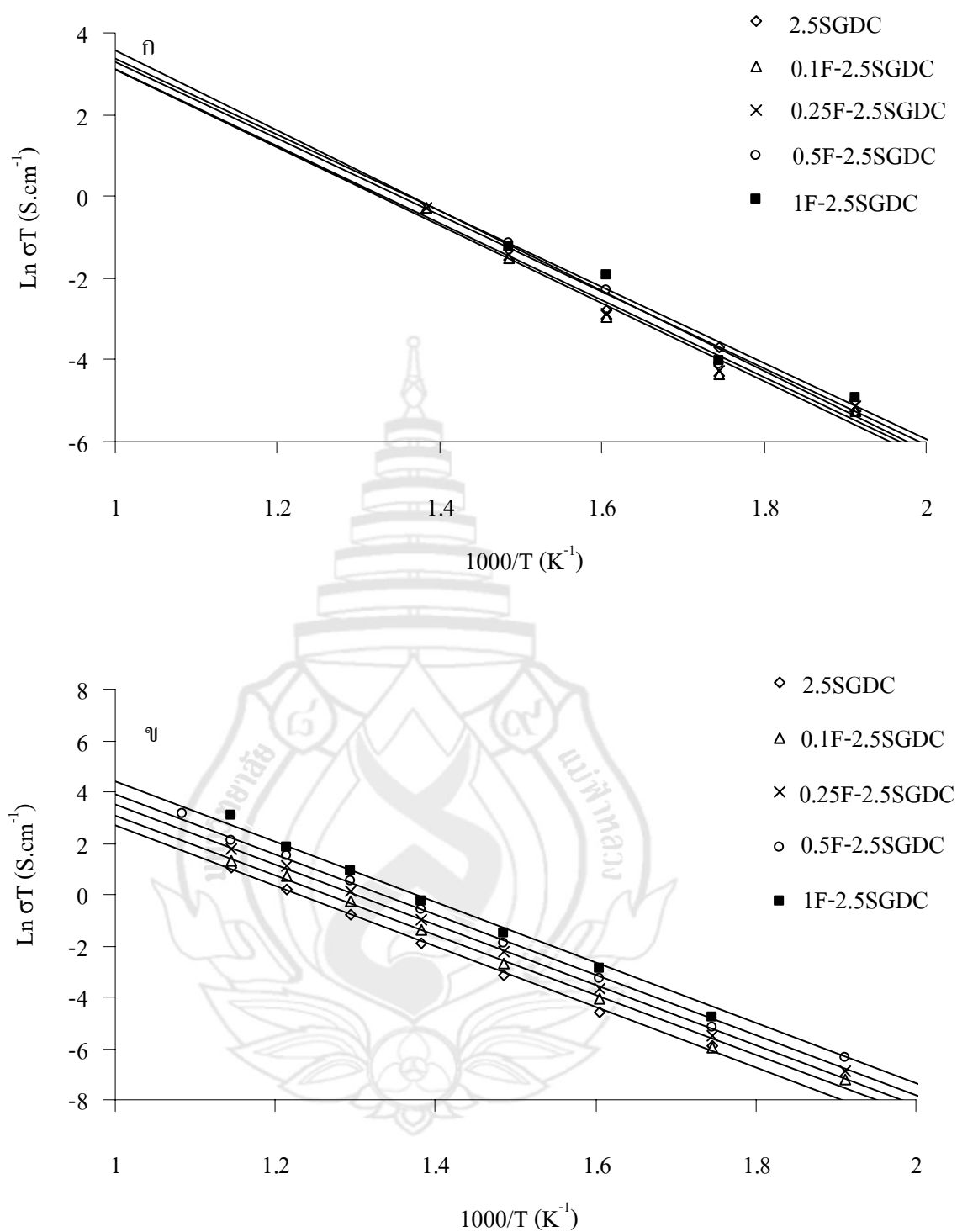
รูปที่ 5.9 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน 2.5SGDC และชิ้นงาน 2.5SGDC ที่เติมเฟอร์ริกออกไซด์ เผาอบที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 5.10 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน 2.5SGDC และ ชิ้นงาน 2.5GSDC ที่เติมเฟอร์ริก ออกไซด์ เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 5.11 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของชิ้นงาน 1F-2.5SGDC เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ (ก) 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (ข) 1400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ (ค) 3 ชั่วโมง



รูปที่ 5.12 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก)ภายในเกรน (ข)บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 2.5GSDC และ 2.5GSDC ที่เติมเฟอริกออกไซด์ อบพูนิกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

รูปที่ 5.12 แสดงการพล็อตกราฟตามสมการของ Arrhenius ของชิ้นงาน 2.5SGDC และ 2.5GSDC ที่เติมเฟอริกออกไซด์ เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยสามารถแสดงค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนจากความชัน ซึ่งค่าพลังงานกระตุ้นทั้งสองบริเวณของชิ้นงาน 2.5SGDC และ 2.5GSDC ที่เติมเฟอริกออกไซด์ เผาอบผนึกที่สภาวะต่างๆ แสดงได้ในตารางที่ 5.3

ตารางที่ 5.3 ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไอออนภายในเกรนและรอยต่อของเกรนในช่วงอุณหภูมิ 250-600°C ของชิ้นงาน 2.5SGDC และ 2.5GSDC ที่เติมเฟอริกออกไซด์ เผาอบผนึกที่สภาวะต่างๆ

การเผาอบผนึก (°C / ชั่วโมง)	ชิ้นงาน	ค่าพลังงานกระตุ้น (eV)	
		การนำไอออนภายในเกรน	การนำไอออนบริเวณ รอยต่อของเกรน
1300/1	0.1F-2.5SGDC	0.80	0.98
	0.25F-2.5SGDC	0.80	0.98
	0.5F-2.5SGDC	0.79	0.97
	1F-2.5SGDC	0.78	0.96
1400/1	2.5SGDC	0.80	0.98
	0.1F-2.5SGDC	0.79	0.97
	0.25F-2.5SGDC	0.78	0.97
	0.5F-2.5SGDC	0.78	0.97
	1F-2.5SGDC	0.77	0.97
1400/3	2.5SGDC	0.81	0.97
	0.1F-2.5SGDC	0.80	0.96
	0.25F-2.5SGDC	0.79	0.96
	0.5F-2.5SGDC	0.78	0.95
	1F-2.5SGDC	0.74	0.93

ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 2.5SGDC ที่เติมเฟอริกออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ จากผลการทดลองพบว่า ผลการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผกึ่ก แทบไม่มีผลกับค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนทั้งสองบริเวณโดยตัวอย่างชิ้นงาน 0.5F-2.5SGDC เผาอบผกึ่กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง การเผาอบผกึ่กที่อุณหภูมิ 1300°C และ 1400°C ให้ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนใกล้เคียงกันมากคือ 0.79 eV และ 0.78 eV ตามลำดับ ส่วนค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนเท่ากันคือ 0.97 eV ซึ่งค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนจะน้อยกว่าค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนประมาณ 0.18 eV ซึ่งผลของค่าพลังงานในการนำไอออนทั้งสองบริเวณมีความสอดคล้องกับความสามารถในการนำไอออนของชิ้นงาน โดยจะเห็นว่า ค่าพลังงานในการนำไอออนภายในเกรนที่น้อยกว่าบริเวณรอยต่อของเกรน มีผลทำให้ชิ้นงานจะแสดงความสามารถในการนำไอออนภายในเกรนได้ดีกว่าบริเวณรอยต่อของเกรน

ผลของเวลาในการเผาอบผกึ่กต่อค่าพลังงานในการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนสามารถแสดงในตารางที่ 5.3 โดยสามารถแสดงตัวอย่างชิ้นงาน 0.5F-2.5SGDC เผาอบผกึ่กที่อุณหภูมิคงที่ 1400°C เป็นเวลา 1 และ 3 ชั่วโมง ให้ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนเท่ากันคือ 0.78 eV ส่วนค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนเท่ากับ 0.97 eV และ 0.95 eV ตามลำดับ โดยค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนจะเปลี่ยนแปลงลดลงเล็กน้อย เมื่อเพิ่มเวลาในการเผาอบผกึ่ก

ผลการเติมเฟอริกออกไซด์ใน 2.5SGDC ต่อค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรน (ตารางที่ 5.3) พบว่า ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนทั้งสองบริเวณจะมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย เมื่อเติมเฟอริกออกไซด์มากขึ้น ตัวอย่างการเผาอบผกึ่กที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะเห็นว่า ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนภายในเกรนของชิ้นงาน 2.5SGDC 0.1F-2.5SGDC 0.25F-2.5SGDC 0.5F-2.5SGDC และ 1F-2.5SGDC เท่ากับ 0.81 0.80 0.79 0.78 และ 0.74 eV ตามลำดับ ส่วนค่าพลังงานในการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนเท่ากับ 0.97 0.96 0.96 0.95 และ 0.93 eV ตามลำดับ ซึ่งค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนทั้งสองบริเวณที่ลดลง แสดงว่า การเผาอบผกึ่กที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผกึ่กดังกล่าว การเติมเฟอริกออกไซด์เพิ่มขึ้นมีผลทำให้ชิ้นงานมีความสามารถในการนำไอออนได้ดีขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไอออนรวม วัดที่อุณหภูมิ 500°C สำหรับชิ้นงาน 10GDC 2.5SGDC และ 2.5SGDC ที่เติมเฟอริกออกไซด์ เผอบผนิกที่สภาวะต่างๆ ดังแสดงได้ในตารางที่ 4.3 พบว่า ที่สภาวะการเผาอบผนิกเดียวกัน การเติมเฟอริกออกไซด์ในชิ้นงาน 2.5SGDC มากขึ้น ทำให้ชิ้นงานแสดงค่าการนำไอออนรวมสูงขึ้น โดยชิ้นงาน 1F-2.5SGDC เผอบผนิกที่อุณหภูมิ 1400 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สามารถให้ค่าการนำไอออนรวมสูงสุด ($7.8 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) เมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไอออนรวมกับชิ้นงาน 10GDC จะเห็นว่า ชิ้นงาน 1F-2.5SGDC เผอบผนิกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงสามารถให้ค่าการนำไอออนรวมดีกว่าชิ้นงาน 10GDC ทุกสภาวะการเผาอบผนิก และเมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไอออนรวมกับชิ้นงาน 2.5SGDC พบว่า การเผาอบผนิกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ชิ้นงาน 2.5SGDC และ 1F-2.5SGDC แสดงค่าการนำไอออนรวมเท่ากัน จะเห็นว่า การเติมเฟอริกออกไซด์สามารถช่วยให้อุณหภูมิการเผาอบผนิกลดลงประมาณ 100°C แต่ชิ้นงาน 2.5SGDC เผอบผนิกที่อุณหภูมิสูงขึ้น (1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง) จะให้ค่าการนำไอออนรวมสูงกว่าเล็กน้อย

ตารางที่ 5.4 แสดงค่าการนำไอออนรวมของชิ้นงาน 10GDC 2.5SGDC 0.1F-2.5SGD 0.25F-2.5SGDC 0.5F-2.5SGDC และ 1F-2.5SGDC เผอบผนิกที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ วัดที่อุณหภูมิ 500°C

การเผาอบ ผนิก (°C/ชั่วโมง)	ค่าการนำไอออนรวม ($\times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$)					
	10GDC	2.5SGDC	0.1F- 2.5SGDC	0.25F- 2.5SGDC	0.5F- 2.5SGDC	1F- 2.5SGDC
1300/1	-	-	3.8	4.0	4.1	4.3
1400/1	4.8	4.4	4.5	4.6	4.8	5.1
1400/3	4.1	4.3	5.4	6.5	7.1	7.8
1500/5	4.0	7.8	-	-	-	-
1600/5	3.7	8.5	-	-	-	-

บทที่ 6

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

การศึกษาผลของการเจือแกโคลิเนียในซีเรียและชามาเรียในระบบซีเรีย ที่เหมาะสมต่อสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางกล และสมบัติทางไฟฟ้า สำหรับนำไปใช้เป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง และการศึกษาผลของการเติมเฟอริกออกไซด์ใน SGDC เพื่อลดอุณหภูมิในการเผาไหม้ สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

6.1 การศึกษาหาอัตราส่วนการเจือแกโคลิเนียในซีเรีย (GDC) ที่เหมาะสม

ผลการทดลองการเจือแกโคลิเนียในซีเรียพบว่า แกโคลิเนียเกิดการแทนที่ในโครงสร้างของซีเรียอย่างสมบูรณ์เป็น โครงสร้างผลึกแบบคิวบิกฟลูออไรต์ของซีเรียที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 1300°C โดยการศึกษาปริมาณการเจือแกโคลิเนียในซีเรียเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าการนำไอออนภายในเกรน และบริเวณรอยต่อของเกรนมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากการเจือแกโคลิเนียเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ลดลง รูพรุนซึ่งเป็นตัวยับยั้งการเคลื่อนที่ของออกซิเจนไอออนมีปริมาณเพิ่มขึ้น และรูพรุนที่เพิ่มขึ้น ยังมีผลทำให้ค่าความแข็งแรงในการหักงอและค่าความแข็งแรงผิวของชิ้นงาน GDC ลดลง

ผลของการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการเผาไหม้ พบว่า ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ทำให้การนำไอออนภายในเกรนดีขึ้น แต่การนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากการเผาไหม้ที่อุณหภูมิและเวลาเพิ่มขึ้น ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานจะโตขึ้น สารไม่บริสุทธิ์จะเคลื่อนที่อยู่บริเวณรอยต่อของเกรน ทำให้บริเวณรอยต่อของเกรนหนาขึ้น การนำไอออนบริเวณรอยต่อจึงเกิดได้ยากขึ้น ส่วนผลของการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการเผาไหม้ต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอและความแข็งแรงผิวพบว่า การเผาไหม้ที่อุณหภูมิและเวลาเพิ่มขึ้นทำให้ค่าความแข็งแรงในการหักงอและค่าความแข็งแรงผิวสูงขึ้น เนื่องจากเกรนเกิดการผนึกกัน

ได้มากขึ้น ปริมาณรูพรุนลดลง ยกเว้นการเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าค่าความแข็งแรงในการหักงอและค่าความแข็งของชิ้นงาน GDC จะมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากผลของขนาดเกรนเฉลี่ยที่โตขึ้น ปริมาณรอยต่อของเกรนซึ่งเป็นตัวยับยั้งตำแหน่งเส้นคิสโลเคชั่นลดลง โดยชิ้นงาน 10GDC เผาอบผกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เหมาะสมในการทำเป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งให้ค่าการนำไอออนรวมเท่ากับ $3.9 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ วัดที่อุณหภูมิ 500°C ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับค่าการนำไอออนรวมกับงานวิจัยของ Zhang (Zhang, et al., 2002) ซึ่งวัดค่าการนำไอออนรวมที่อุณหภูมิ 500°C เท่ากับ $2.5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ จะเห็นว่าค่าการนำไอออนรวมในงานวิจัยนี้สูงกว่า ส่วนสมบัติทางกลของชิ้นงาน 10GDC เผาอบผกที่อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สามารถค่าความแข็งแรงในการหักงอและค่าความแข็งผิวสูงสุดเท่ากับ 177.25 MPa และ 9.32 GPa ตามลำดับ

6.2 การศึกษาหาอัตราส่วนการเจือขามาเรียใน 10GDC (SGDC) ที่เหมาะสม

การนำขามาเรียมาผสมใน 10GDC เพื่อพัฒนาสมบัติในการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนพบว่า ชิ้นงาน SGDC ทุกอัตราส่วนแสดงโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกฟลูออไรต์ของซีเรีย และไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผกและเฟสอื่นในช่วงการเผาอบผกที่ 1400°C-1600°C เป็นเวลา 1-3 ชั่วโมง ผลการเจือขามาเรียที่เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์และขนาดเกรนเฉลี่ยลดลง ซึ่งการเจือขามาเรียที่ 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (2.5SGDC) ชิ้นงานแสดงค่าการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนเพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากขามาเรียสามารถจัดสารไม่บริสุทธิ์บริเวณรอยต่อของเกรน ทำให้บริเวณรอยต่อของเกรนสะอาดขึ้น การนำไอออนจึงเกิดได้ง่ายขึ้น แต่การเจือขามาเรียที่มากกว่า 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ชิ้นงานแสดงค่าการนำไอออนทั้งสองบริเวณลดลง เนื่องจากการเจือขามาเรียเพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณของช่องว่างออกซิเจนเพิ่มขึ้น ซึ่งช่องว่างออกซิเจนที่อยู่ใกล้กันมาก จะทำให้บริเวณดังกล่าวแสดงความเป็นบวกสูง และจะดึงดูดออกซิเจนไอออนเคลื่อนที่มาบริเวณนี้ ดังนั้นการเคลื่อนที่ของออกซิเจนไอออนจึงเกิดได้ยากขึ้น

ผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผกต่อสมบัติการนำไอออนของชิ้นงานสามารถอธิบายได้คือ การเผาอบผกที่อุณหภูมิและเวลาเพิ่มขึ้น ชิ้นงานจะให้ค่าการนำไอออนภายในเกรนและบริเวณรอยต่อของเกรนเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกรนเกิดการผกกันได้ดีขึ้น รูพรุนลดลง ซึ่งการเจือแกโคลิเนียและขามาเรียในซีเรียในขั้นตอนที่ 2 พบว่า ชิ้นงาน 2.5SGDC เผาอบผกที่อุณหภูมิ

1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะให้ค่าการนำไอออนรวมสูงสุดเท่ากับ $8.5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ วัดที่อุณหภูมิ 500°C

6.3 การศึกษาการเติมเฟอริกออกไซด์ในชั้นงานซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียมและซามาเรีย (F-2.5SGDC) เพื่อช่วยลดอุณหภูมิการเผาอบพนัก

การศึกษาการเติมเฟอริกออกไซด์ในซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนียมและซามาเรีย (F-2.5SGDC) พบว่า ผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบพนักสูงขึ้น ชั้นงานจะเกิดการพ่นกันได้ดีขึ้น ทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น ปริมาตรรูพรุนลดลง ซึ่งมีผลทำให้ค่าการนำไอออนรวมของชั้นงานเพิ่มขึ้น ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของชั้นงาน F-2.5SGDC พบว่า ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของเฟสหลังการเผาอบพนักที่อุณหภูมิ 1300°C-1400°C เป็นเวลา 1 และ 3 ชั่วโมง โดยชั้นงาน F-2.5SGDC แสดงโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกฟลูออไรต์ของซีเรีย เมื่อเปรียบเทียบของค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ระหว่างชั้นงาน 1F-2.5SGDC และ 2.5SGDC พบว่า ชั้นงาน 1F-2.5SGDC เผาอบพนักที่ 1400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สามารถให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เท่ากับ 99.09 ซึ่งใกล้เคียงกับชั้นงาน 2.5SGDC เผาอบพนักที่ 1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งจะเห็นว่าการเติมเฟอริกออกไซด์สามารถช่วยลดอุณหภูมิการเผาอบพนักลงมาประมาณ 200°C ผลการเติมเฟอริกออกไซด์ในชั้นงาน 2.5SGDC มากขึ้น ทำให้ชั้นงานแสดงค่าการนำไอออนรวมสูงขึ้น โดยชั้นงาน 1F-2.5SGDC เผาอบพนักที่อุณหภูมิ 1400 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สามารถให้ค่าการนำไอออนสูงสุด ($7.8 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) เมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไอออนรวมกับชั้นงาน 10GDC จะเห็นว่า ชั้นงาน 1F-2.5SGDC เผาอบพนักที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงสามารถให้ค่าการนำไอออนรวมดีกว่าชั้นงาน 10GDC ทุกสภาวะการเผาอบพนัก และเมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไอออนรวมกับชั้นงาน 2.5SGDC พบว่า การเผาอบพนักที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ชั้นงาน 2.5SGDC และ 1F-2.5SGDC แสดงค่าการนำไอออนรวมเท่ากัน แต่เมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไอออนรวมกับชั้นงาน 2.5SGDC เผาอบพนักที่อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่า ค่าการนำไอออนรวมของชั้นงาน 2.5SGDC จะสูงกว่าเล็กน้อย

6.4 ข้อเสนอแนะ

ในการพัฒนาสมบัติของสารประกอบในระบบซีเรีย เพื่อใช้เป็นตัวอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งเป็นงานวิจัยที่น่าสนใจมากในปัจจุบันและอนาคต หากมีการศึกษาวิจัยเพิ่มเติมในงานวิจัยนี้ เชื่อว่าจะเป็นประโยชน์อย่างยิ่ง ซึ่งข้อเสนอแนะในการพัฒนางานวิจัยนี้ได้แก่

6.4.1. การศึกษาการเตรียมผงวัตถุดิบ จากผลการศึกษานาโนอนุภาคเริ่มต้นจะเห็นว่าผงอนุภาคยังมีการเกาะกันของอนุภาคเล็ก (agglomerate) ซึ่งจากการศึกษาในงานวิจัยนี้พบว่าการใช้หม้อบดที่ทำด้วยพอลิโพรพิลีน (Polypropylene) จะเกิดการบวม เมื่อเวลาการบดผสมมากกว่า 15 นาที ดังนั้นหากใช้หม้อบดที่ทำจากวัสดุอื่น ที่สามารถทนความร้อนมากขึ้นและไม่มีผลทำให้เกิดสารปนเปื้อนในสารผสมระหว่างกระบวนการบด จะทำให้สามารถเตรียมสารผสมให้มีอนุภาคมีขนาดเล็กลง

6.4.2. ค่าการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนของซีงาน GDC จะลดลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผง ซึ่งจากการทบทวนเอกสารพบว่า อาจเกิดจากเกิดสารอื่นเกิดขึ้นบริเวณรอยต่อของเกรน (Christie & Berkel, 1996) ซึ่งยังไม่มีการศึกษาชัดเจนโดยปริมาณสารอื่นที่แปลกปลอมเข้ามานี้อาจมีปริมาณน้อยมากจนไม่สามารถตรวจพบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังนั้นการศึกษาใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) เป็นเทคนิคหนึ่งที่น่าสนใจในการศึกษา เพื่อสามารถใช้เป็นเหตุผลยืนยันผลของค่าการนำไอออนบริเวณรอยต่อของเกรนที่ลดลง

6.2.3 จากการศึกษาผลการเจือแกโคลิเนียและซามาเรียในซีเรียจะเห็นว่า ซีงาน 2.5SGDC สามารถให้ค่าการนำไอออนรวมสูงสุด ซึ่งค่าการนำไอออนรวมมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณการเจือซามาเรียเพิ่มขึ้น ดังนั้นการศึกษากำหนดปริมาณการเจือซามาเรียที่น้อยกว่า 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ซีงานอาจสามารถให้ค่าการนำไอออนรวมสูงขึ้นได้

6.2.4 การเติมเฟอร์ริกออกไซด์ในซีงาน 2.5SGDC เพิ่มขึ้น สามารถช่วยลดอุณหภูมิการเผาอบผงได้ลง และซีงานยังสามารถให้ค่าการนำไอออนที่ดีขึ้น ดังนั้นปริมาณการเติมเฟอร์ริกออกไซด์มากกว่า 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นอีกแนวทางหนึ่งที่น่าสนใจในการพัฒนาสมบัติของอิเล็กโทรไลต์ให้ดีขึ้น

6.2.5 ในขั้นตอนงานวิจัยที่ 4 และ 5 ยังไม่มีการศึกษาค่าความแข็งแรงในการหักงอและค่าความแข็งผิวของซีงาน ซึ่งสมบัติดังกล่าวมีความสำคัญในการนำไปประยุกต์ใช้เพื่อผลิตเซลล์จริง ดังนั้นการศึกษาวิจัยเพิ่มเติมในส่วนนี้ เป็นจุดหนึ่งที่ต้องศึกษาต่อไป

ภาคผนวก ก

ข้อมูลโครงสร้างผลึกของซีเรีย แกดโดลิเนีย ซามาเรีย และเฟอริกออกไซด์
ทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) จากโปรแกรม
X'Pert High Score Plus

โครงสร้างผลึกของซีเรีย แกโดลิเนียม ซามาเรีย และเฟอริกออกไซด์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) จากโปรแกรม X'Pert High Score Plus

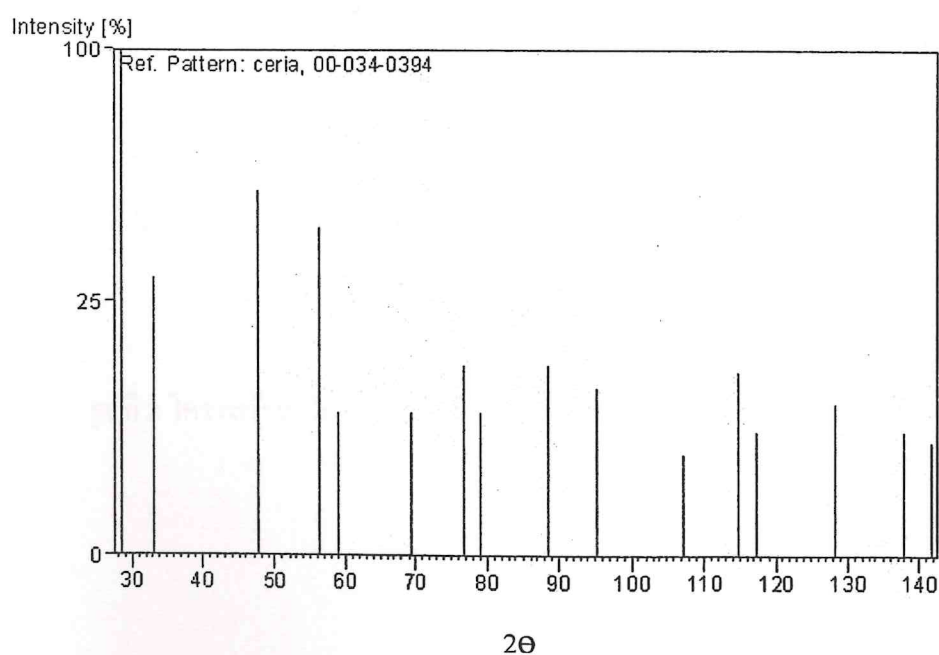
Name and formula

Reference code:	00-034-0394
Mineral name:	Cerianite-(Ce), syn
Common name:	ceria
PDF index name:	Cerium Oxide
Empirical formula:	CeO ₂
Chemical formula:	CeO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225

Stick Pattern



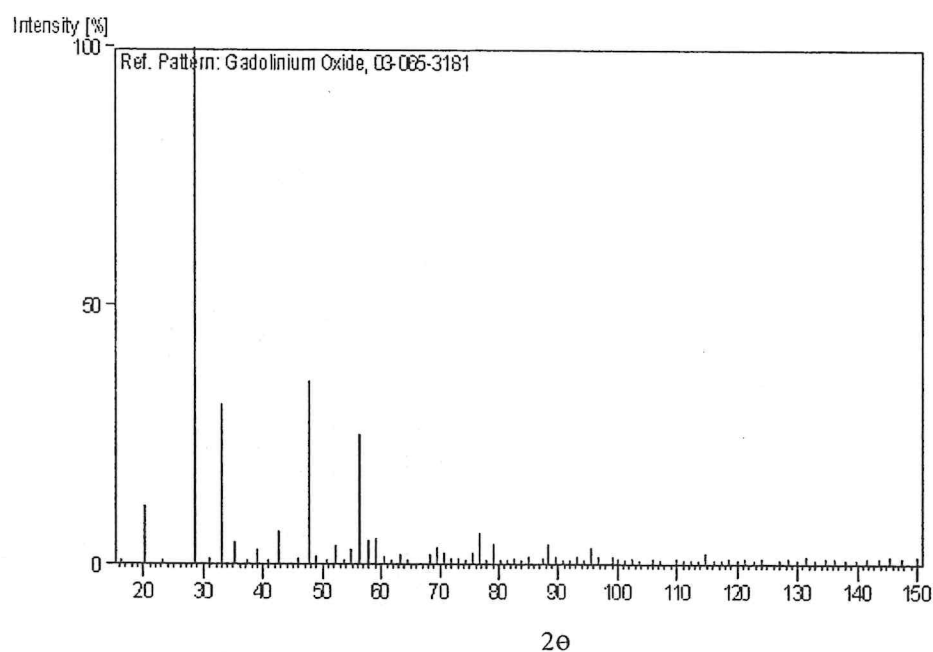
รูปที่ 1 โครงสร้างผลึกของซีเรียจากโปรแกรม X'Pert High Score Plus

Name and formula

Reference code: 03-065-3181
 ICSD name: Gadolinium Oxide
 Empirical formula: Gd_2O_3
 Chemical formula: Gd_2O_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Ia-3
 Space group number: 206

Stick Pattern

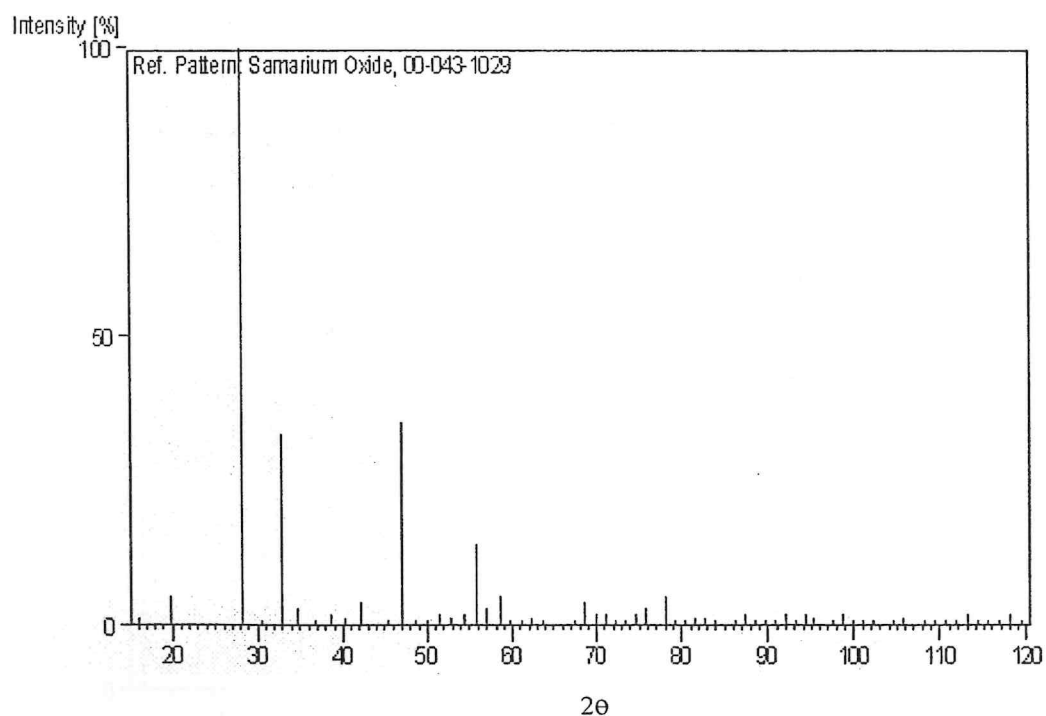
รูปที่ 2 โครงสร้างผลึกของแกโดลิเนียมจากโปรแกรม X'Pert High Score Plus

Name and formula

Reference code: 00-043-1029
PDF index name: Samarium Oxide
Empirical formula: O_3Sm_2
Chemical formula: Sm_2O_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Ia-3
Space group number: 206

Stick Pattern

รูปที่ 3 โครงสร้างผลึกของซามาเรียจากโปรแกรม X'Pert High Score Plus

Name and formula

Reference code: 01-087-1164

Mineral name: Hematite

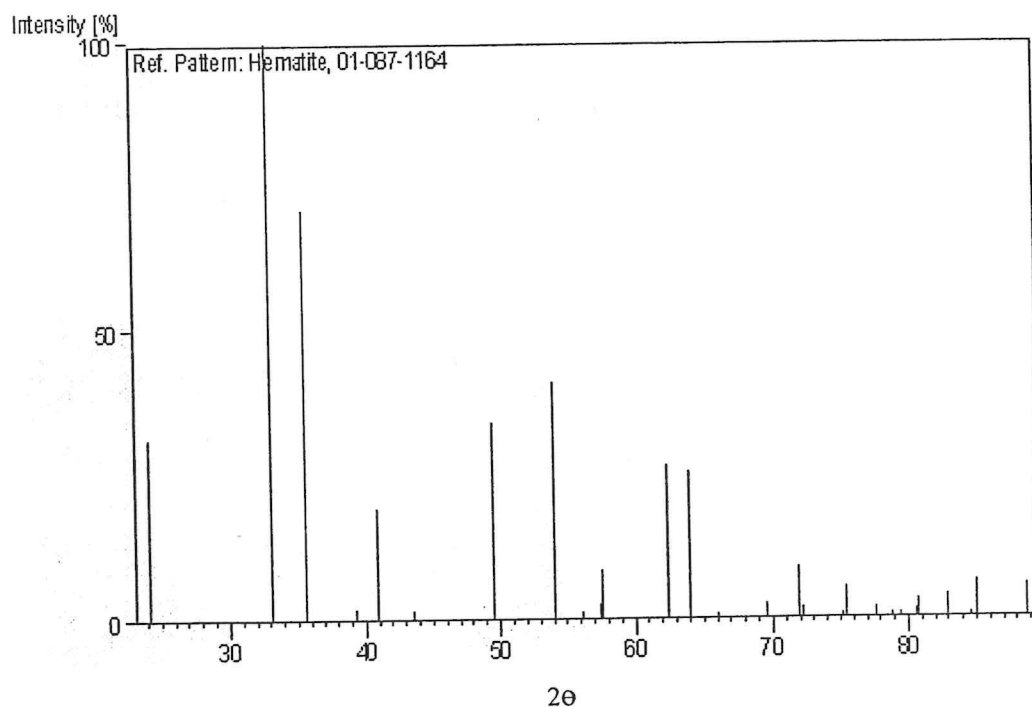
ICSD name: Iron Oxide

Empirical formula: Fe_2O_3 Chemical formula: Fe_2O_3 **Crystallographic parameters**

Crystal system: Rhombohedral

Space group: R-3c

Space group number: 167

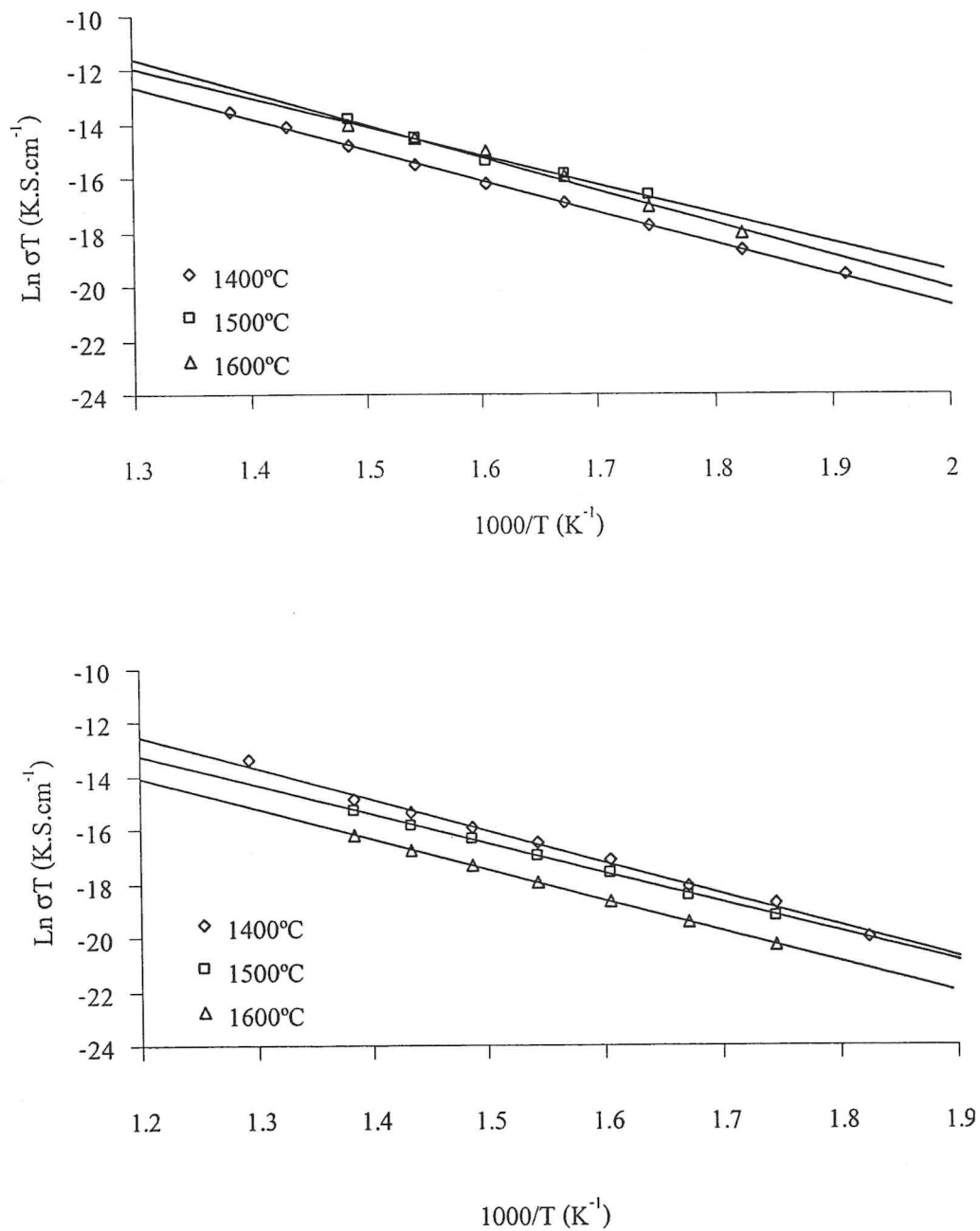
Stick Pattern

รูปที่ 4 โครงสร้างผลึกของเฟอร์ริกออกไซด์จากโปรแกรม X'Pert High Score Plus

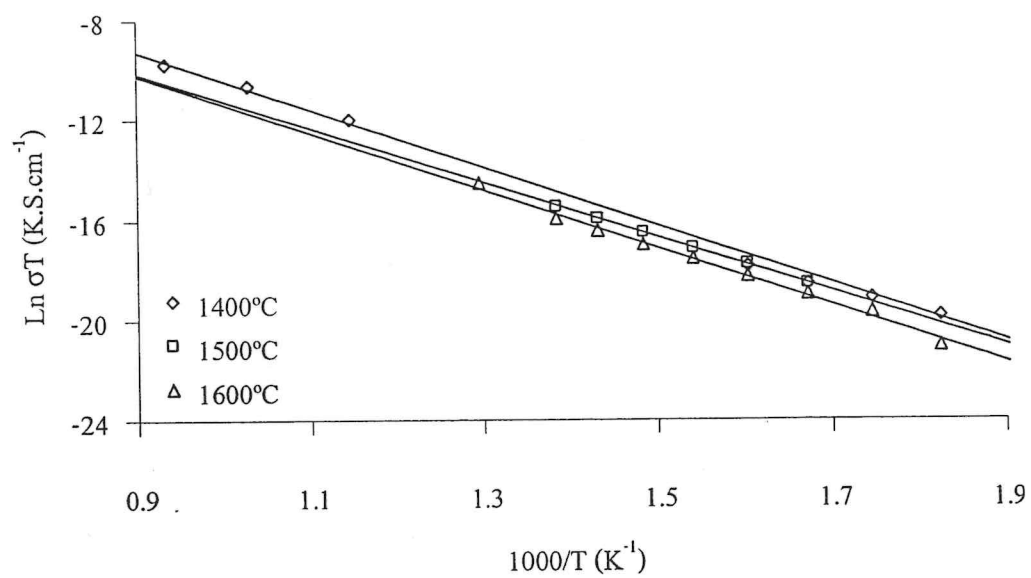
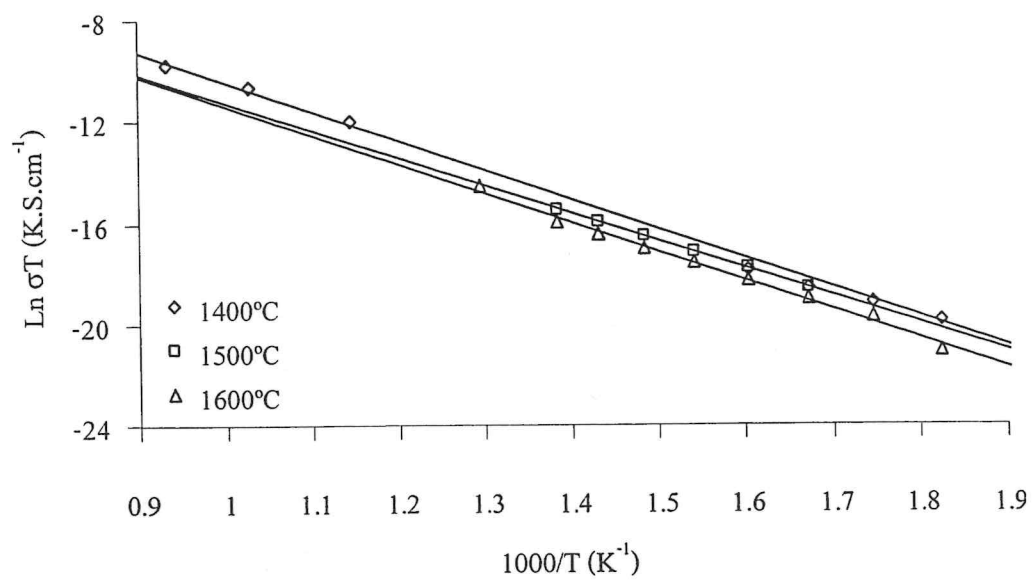
ภาคผนวก ข

กราฟแสดงความสัมพันธ์ตามสมการของ Arrhenius ของค่าพลังงานกระตุ้น
ในการนำไอออนภายในเกรน และบริเวณรอยต่อของเกรน

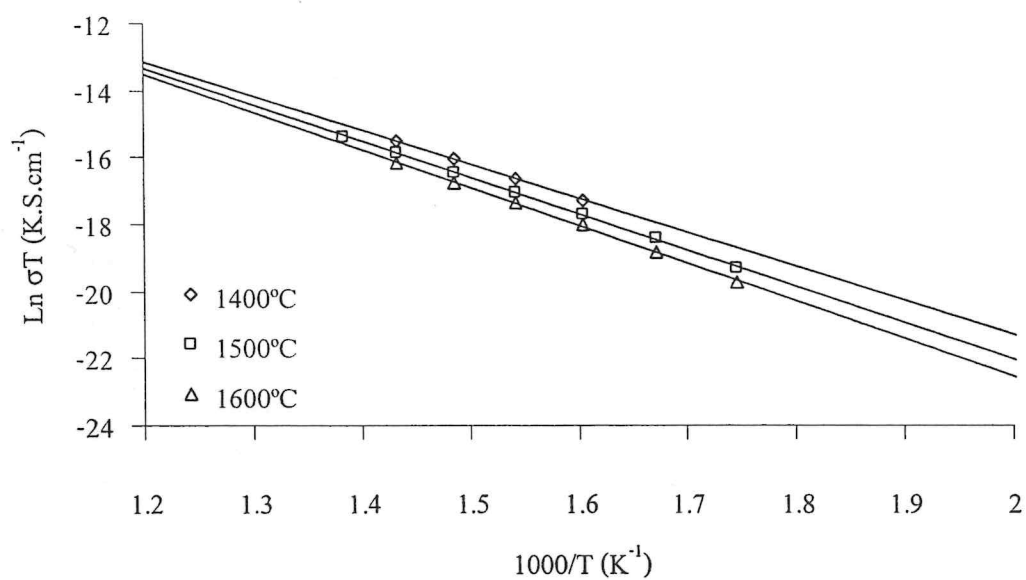
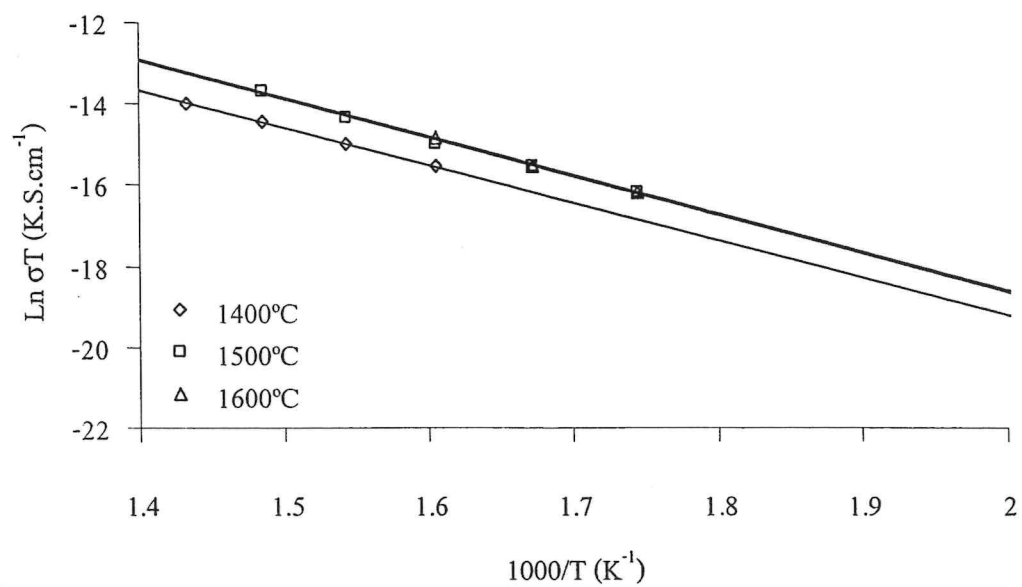
1. กราฟความสัมพันธ์ตามสมการของ Arrhenius ของค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออน
ภายในเกรน และบริเวณรอยต่อของเกรนสำหรับชิ้นงาน GDC



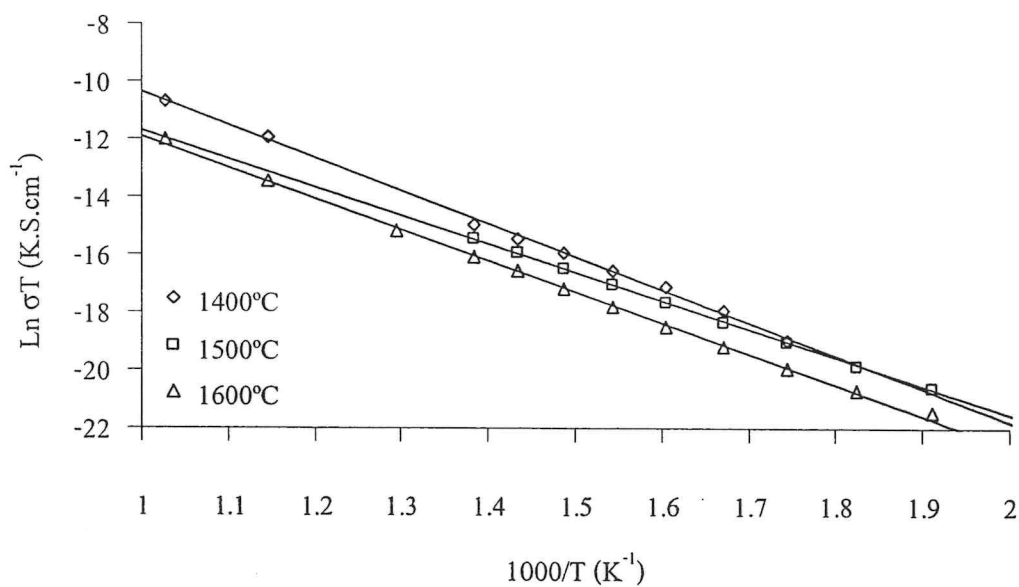
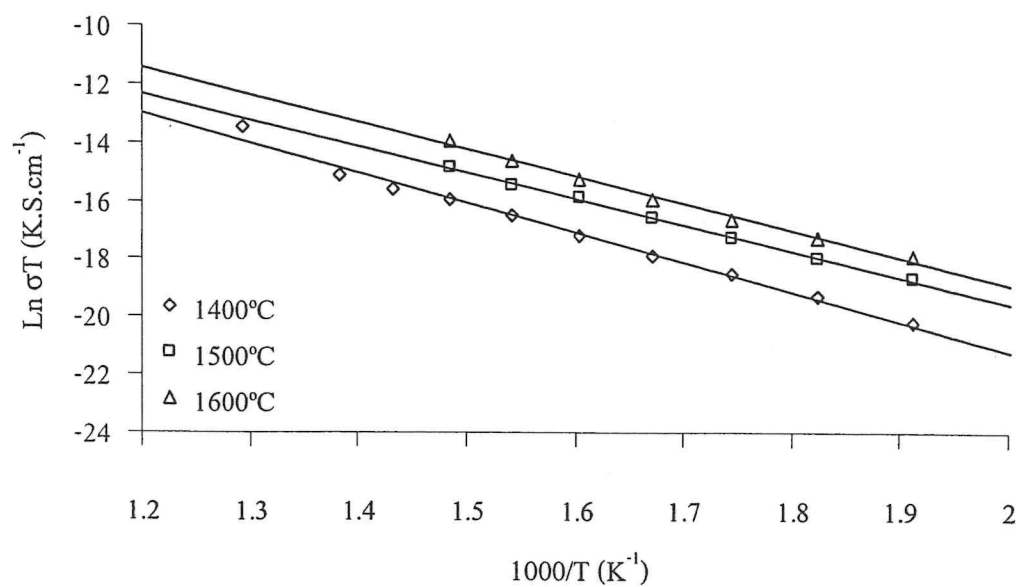
รูปที่ 1 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน
10GDC อบเผือกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



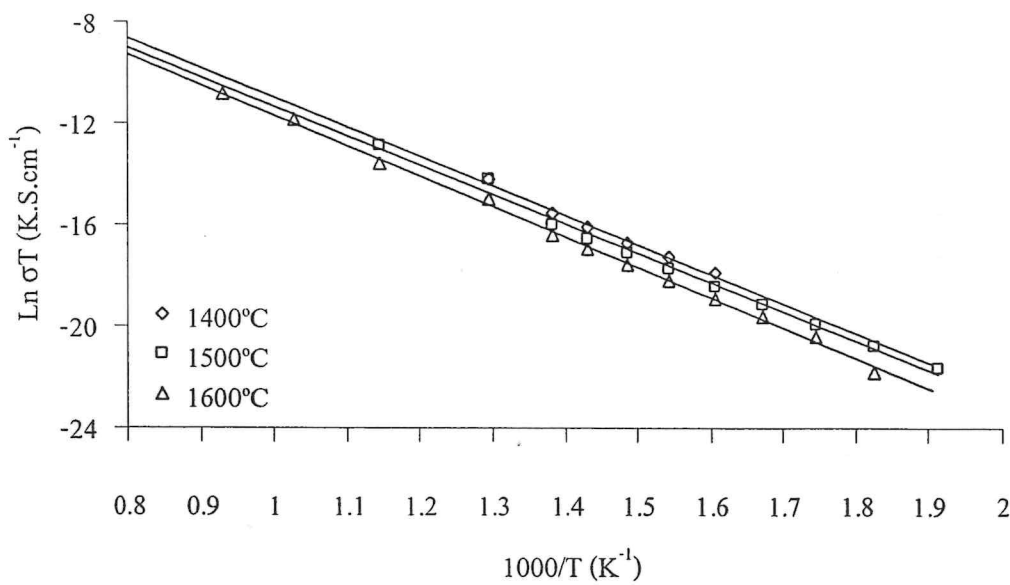
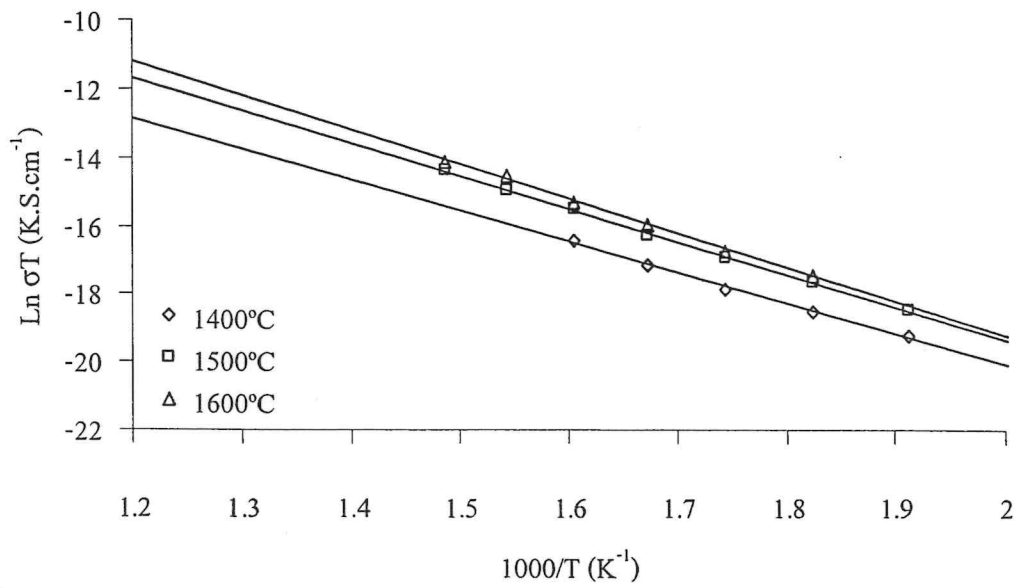
รูปที่ 2 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 10GDC อบผึ่งที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



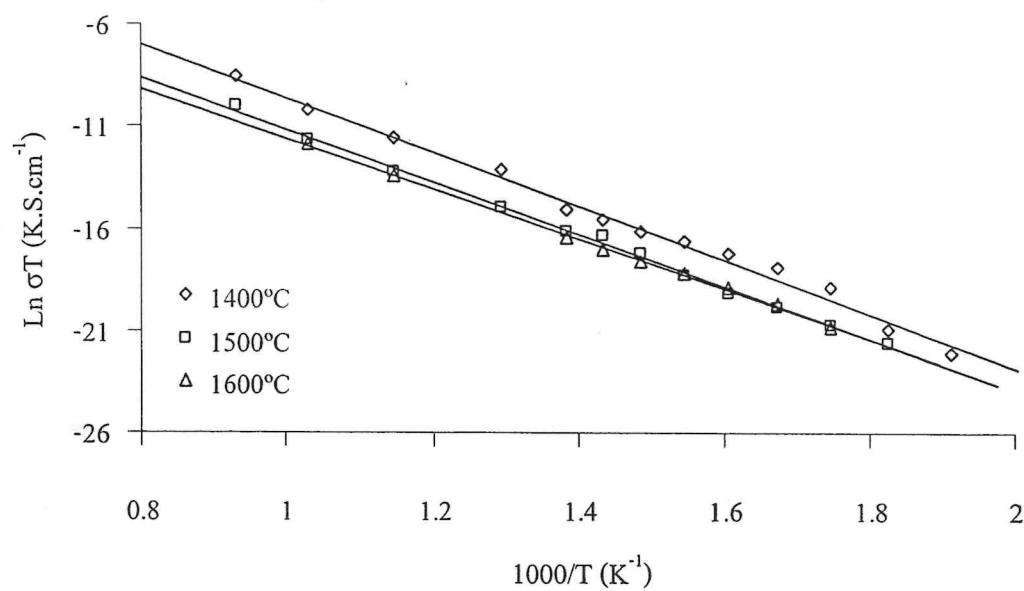
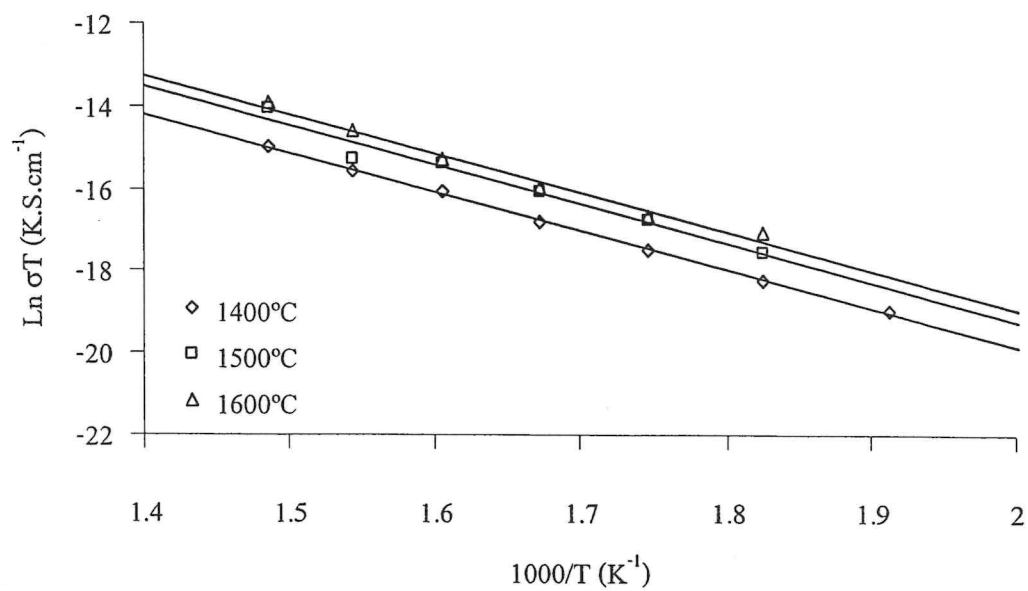
รูปที่ 3 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 10GDC อบผืนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



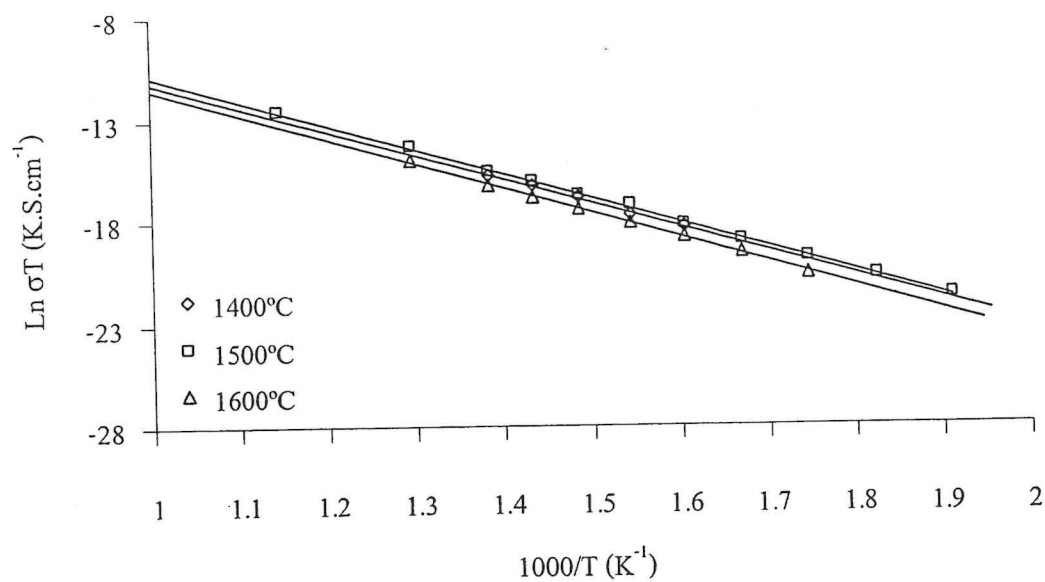
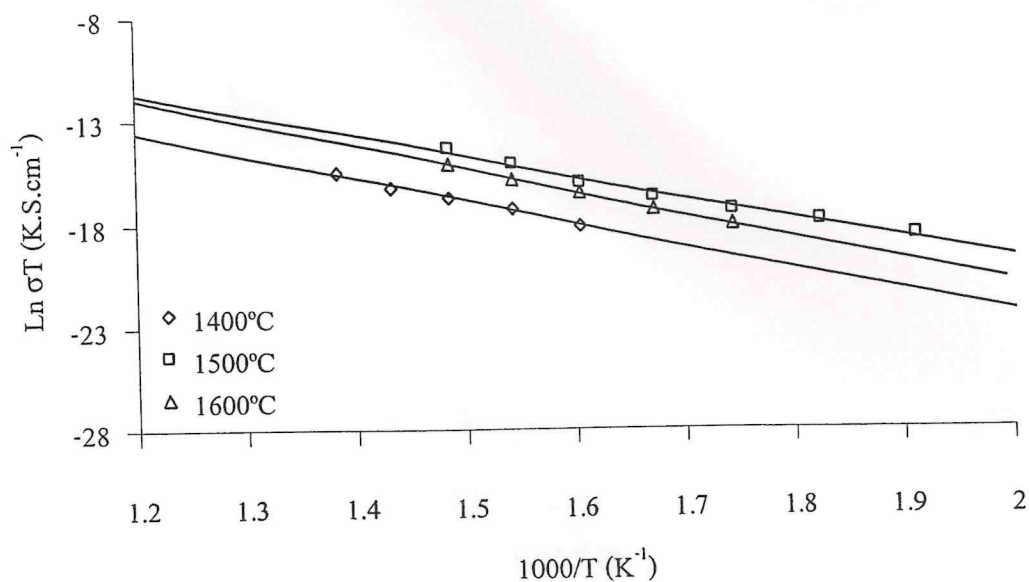
รูปที่ 4 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 15GDC อบพูนึกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



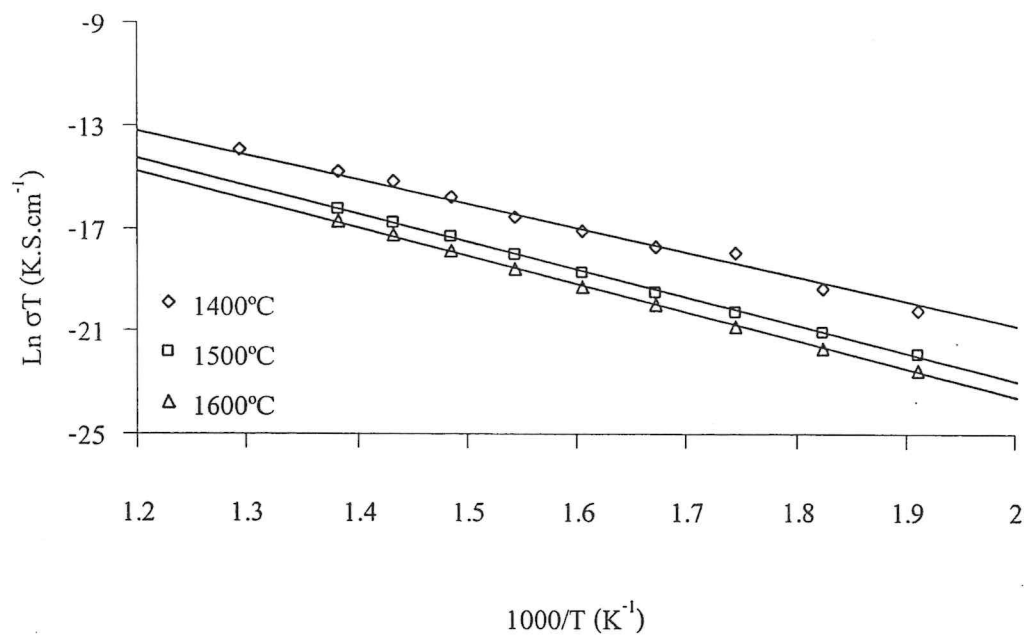
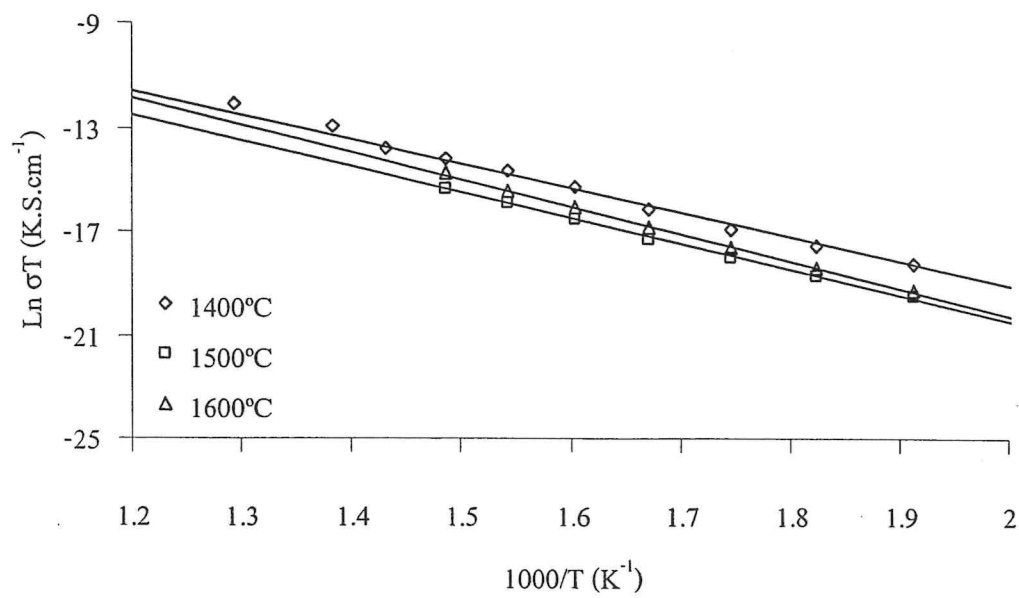
รูปที่ 5 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 15GDC อบผืนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



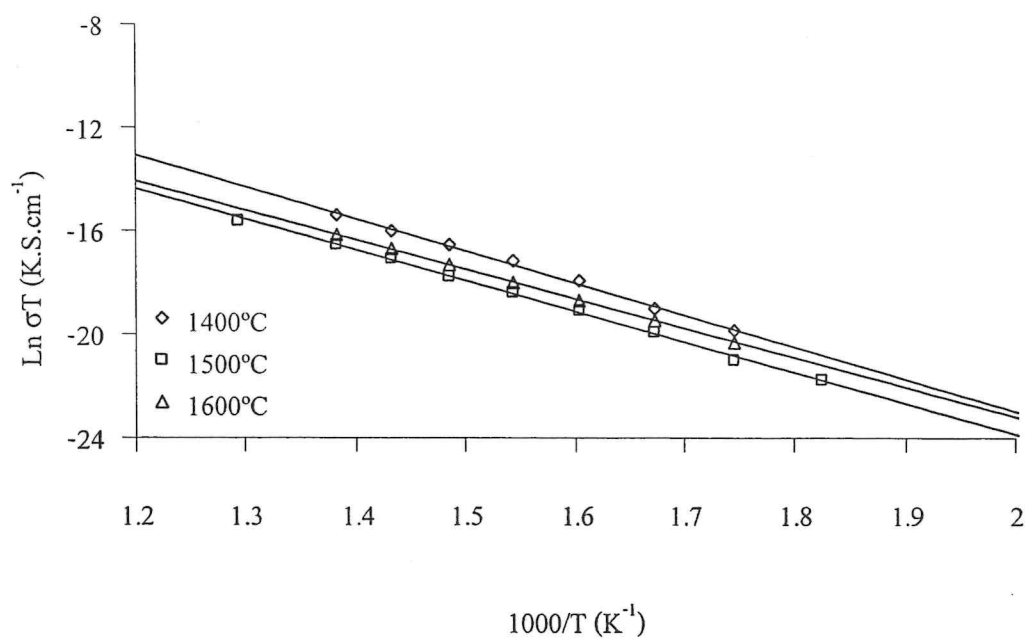
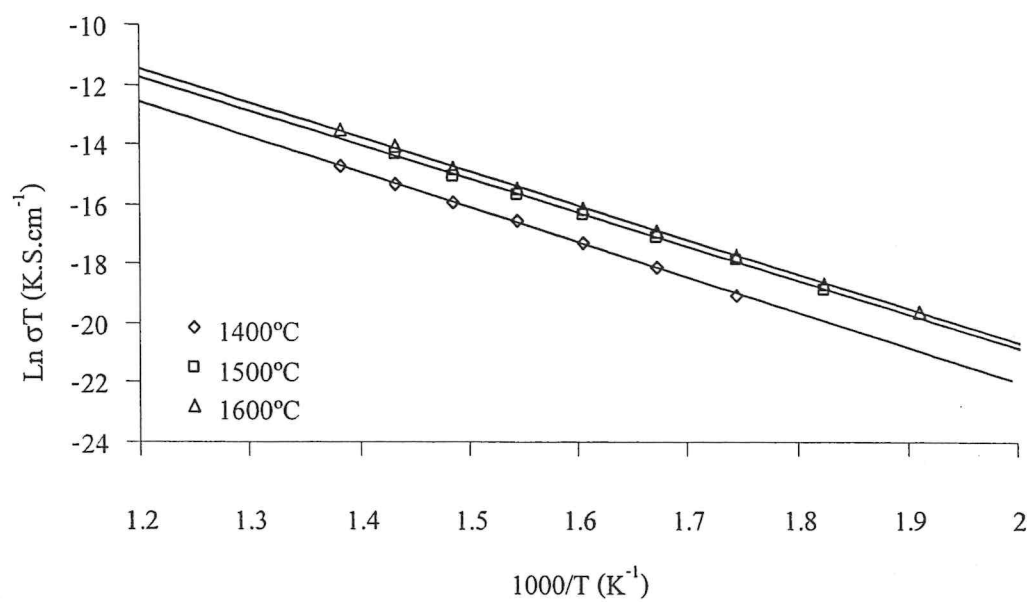
รูปที่ 6 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 15GDC อบผืนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



รูปที่ 7 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 20GDC อบพูนิกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

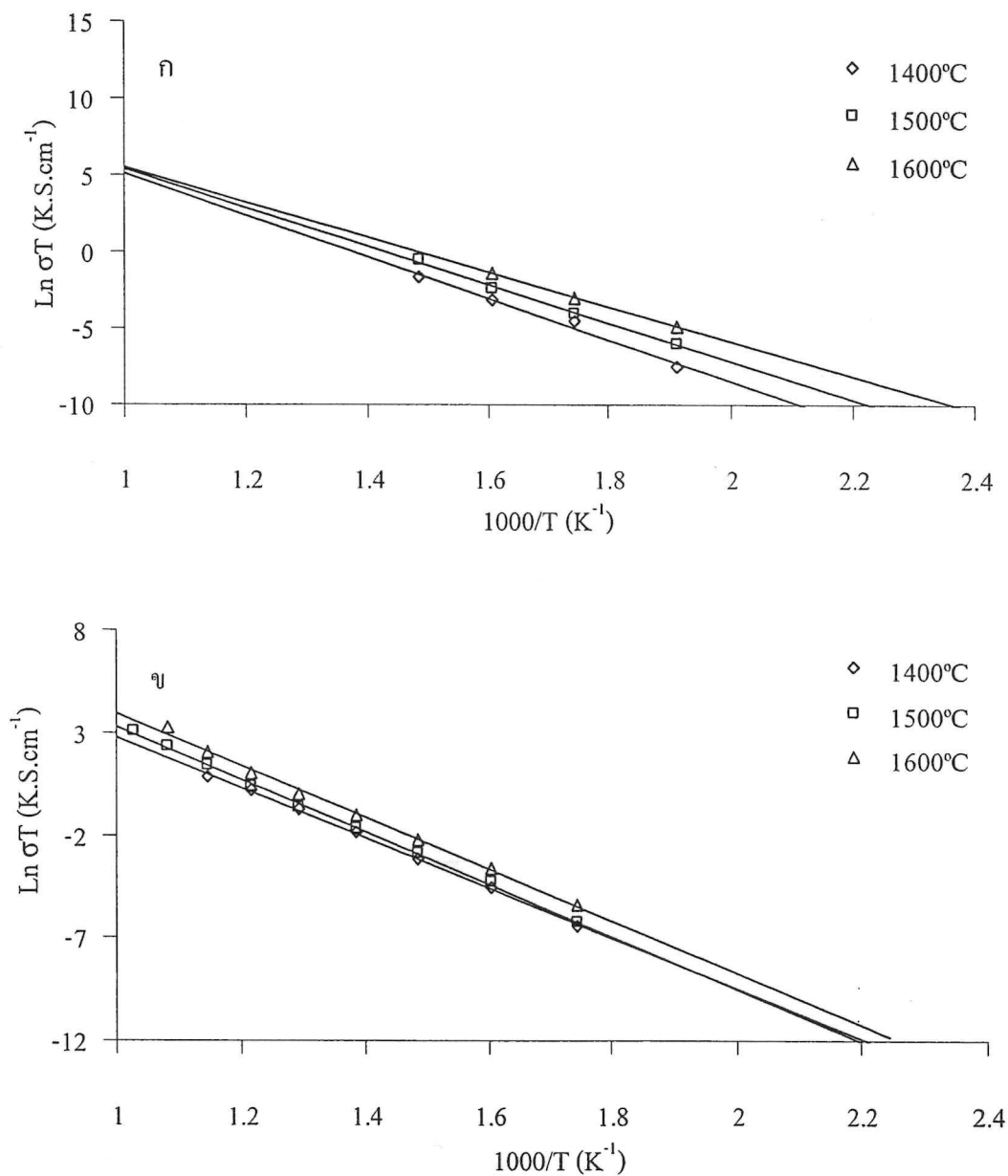


รูปที่ 8 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 20GDC อบเหนืกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

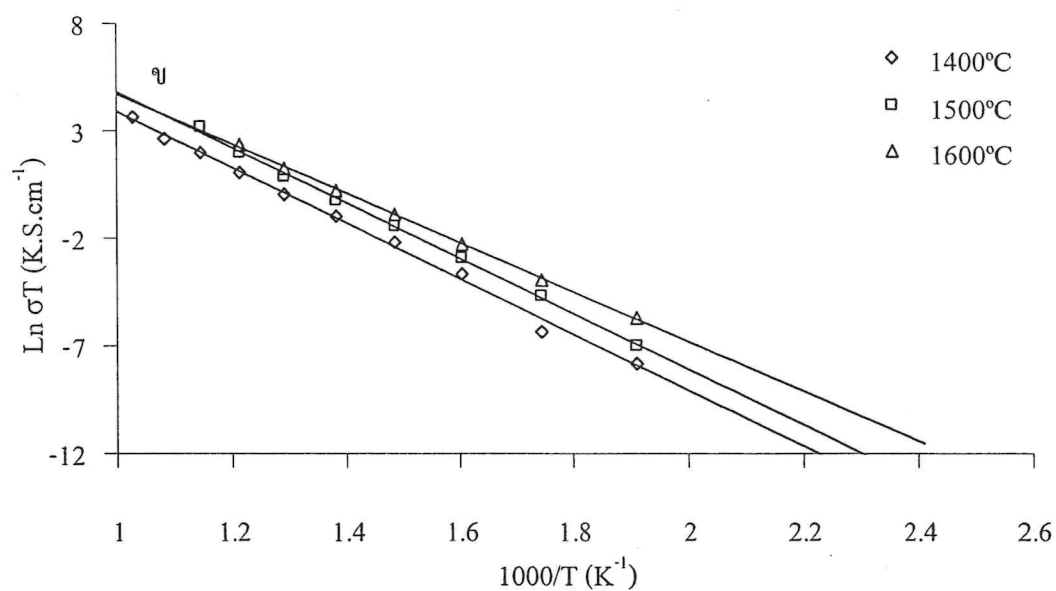
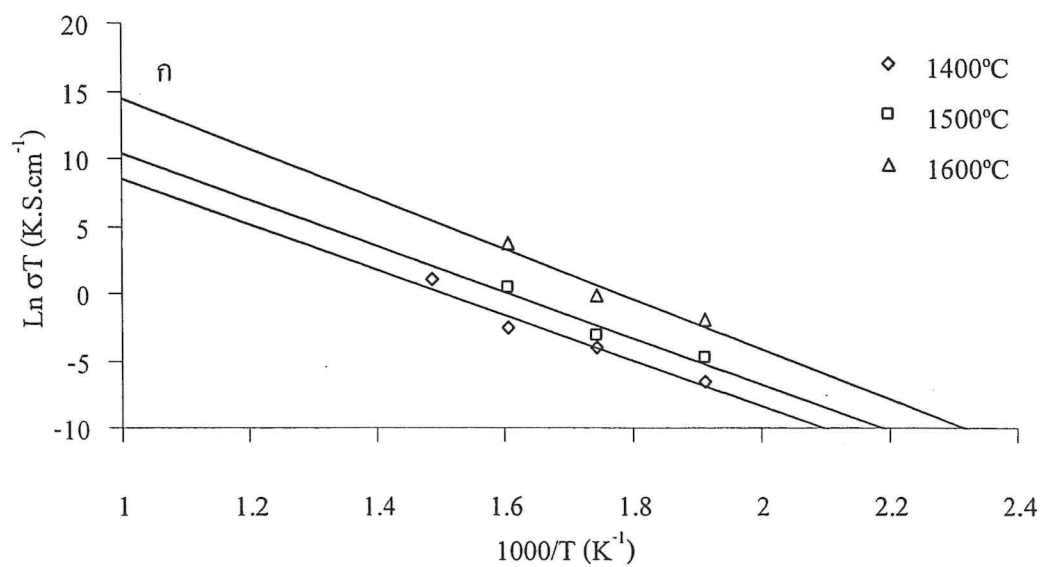


รูปที่ 9 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 20GDC อบพูนิกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

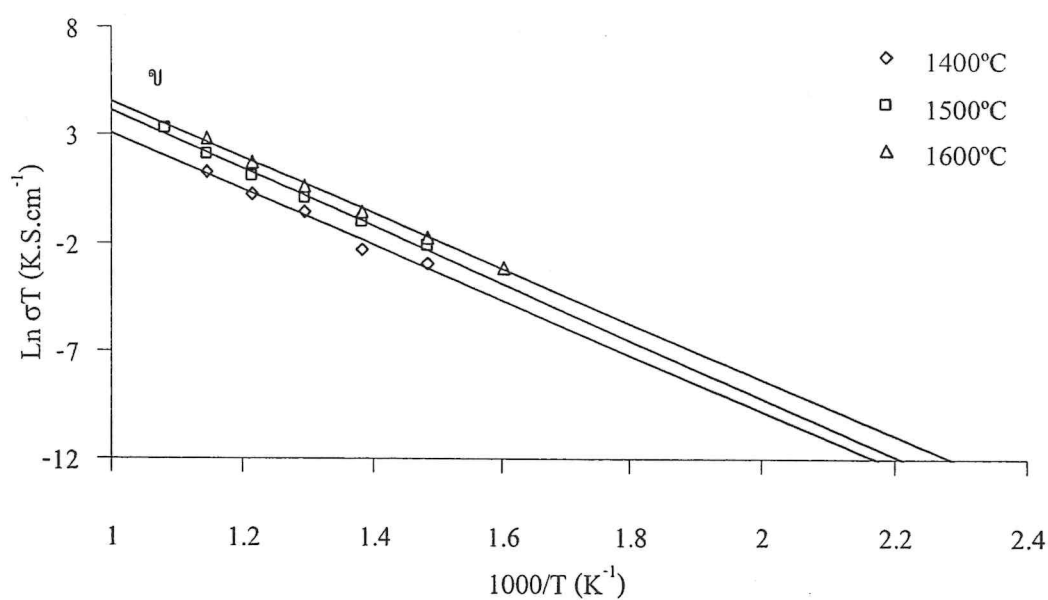
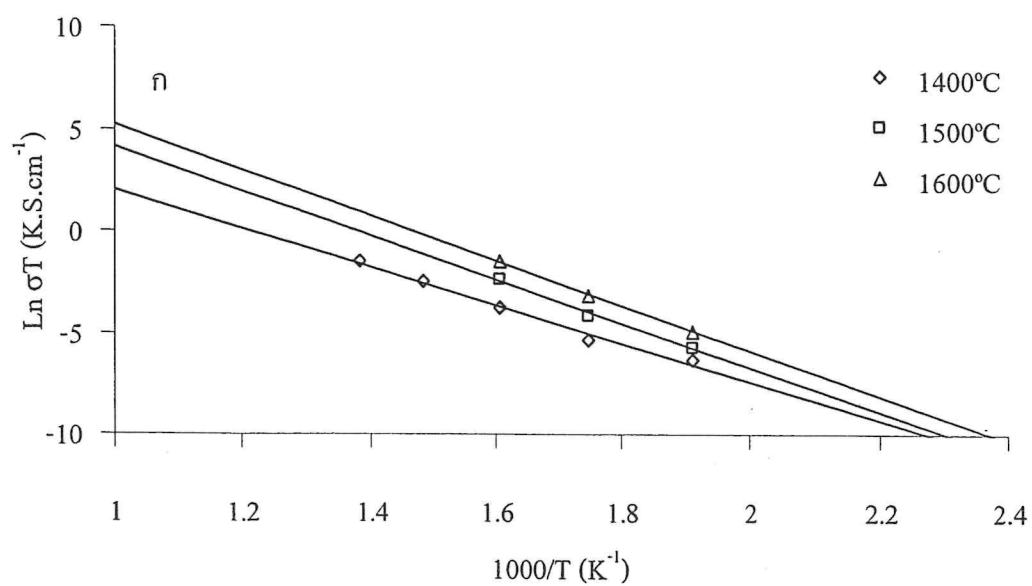
2. กราฟความสัมพันธ์ตามสมการของ Arrhenius ของค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออน
ภายในเกรน และบริเวณรอยต่อของเกรนสำหรับชิ้นงาน SGDC



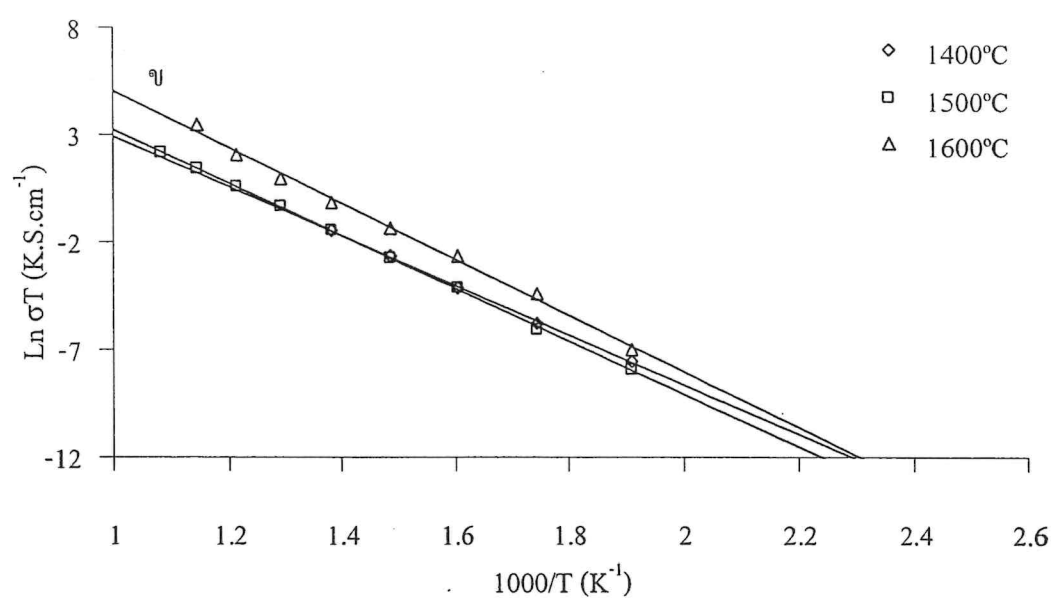
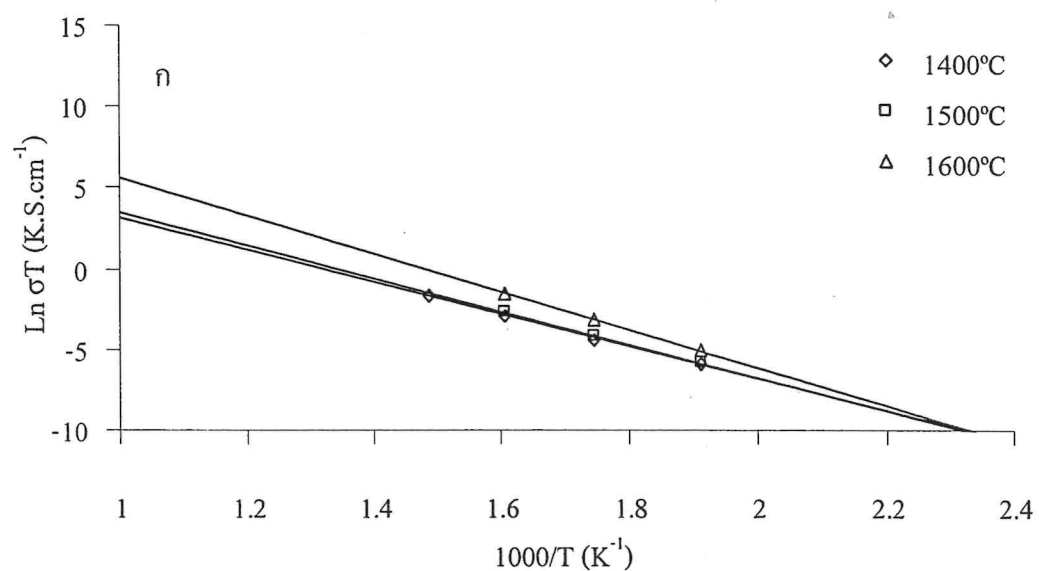
รูปที่ 10 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน
2.5SGDC อบผึ่งที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



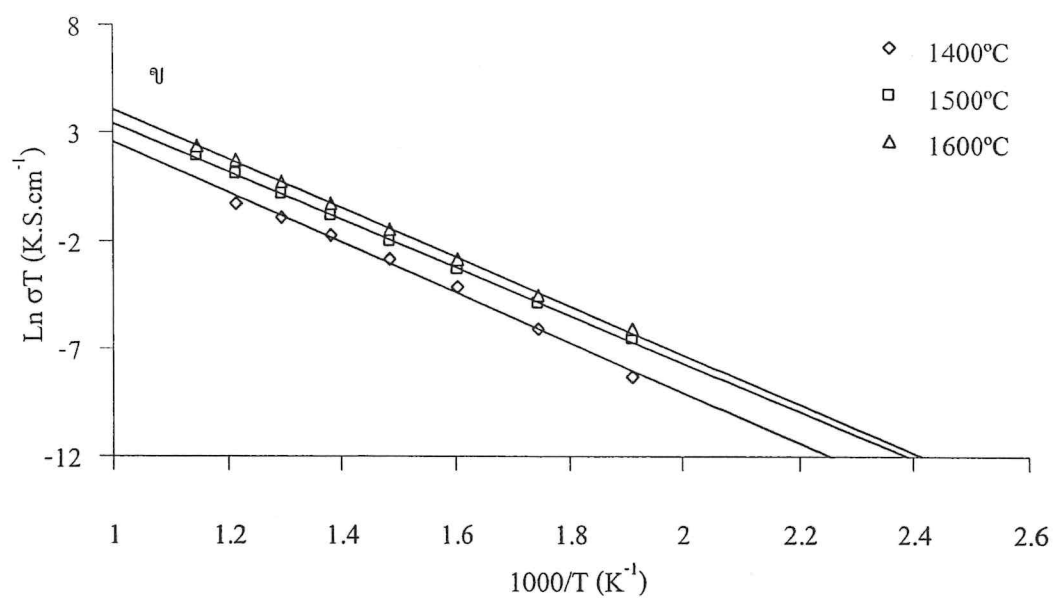
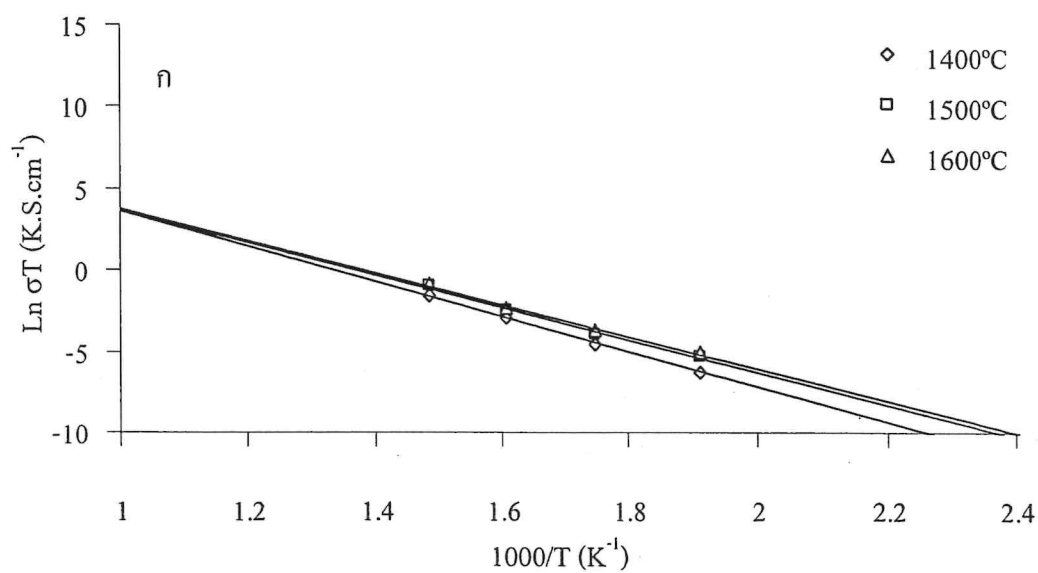
รูปที่ 11 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 2.5SGDC อบพูนิกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



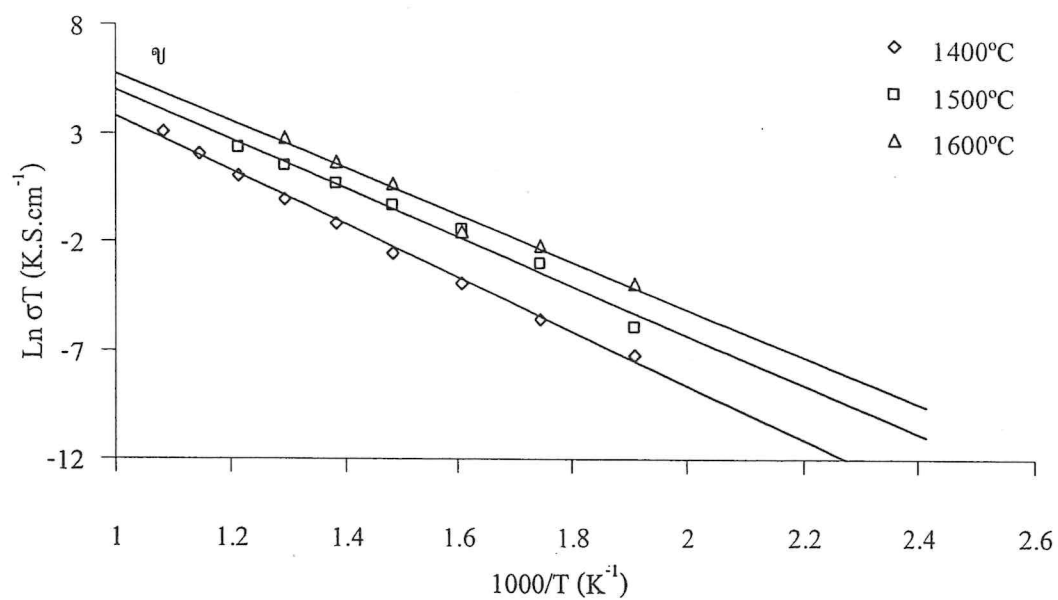
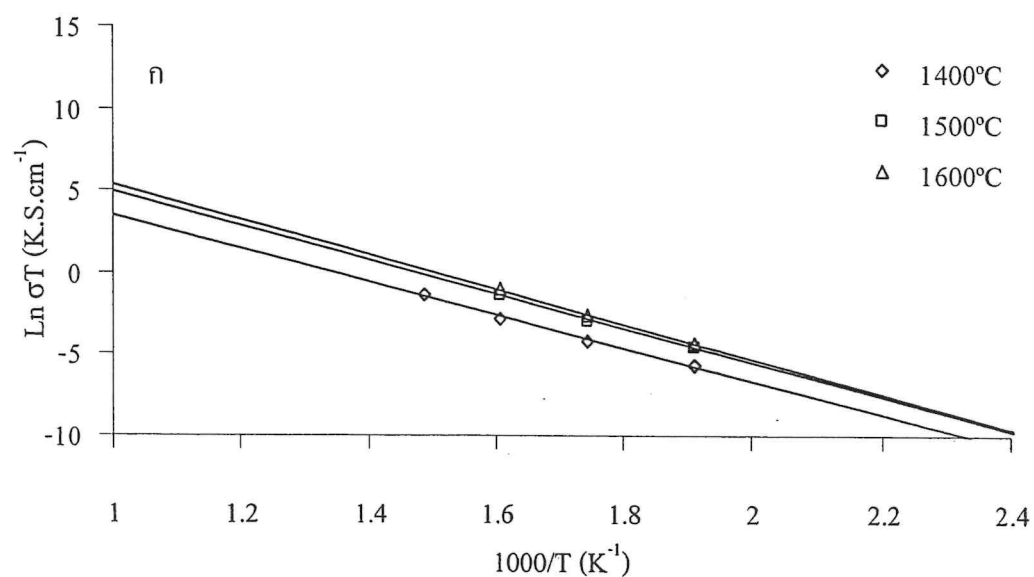
รูปที่ 12 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 2.5SGDC อบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



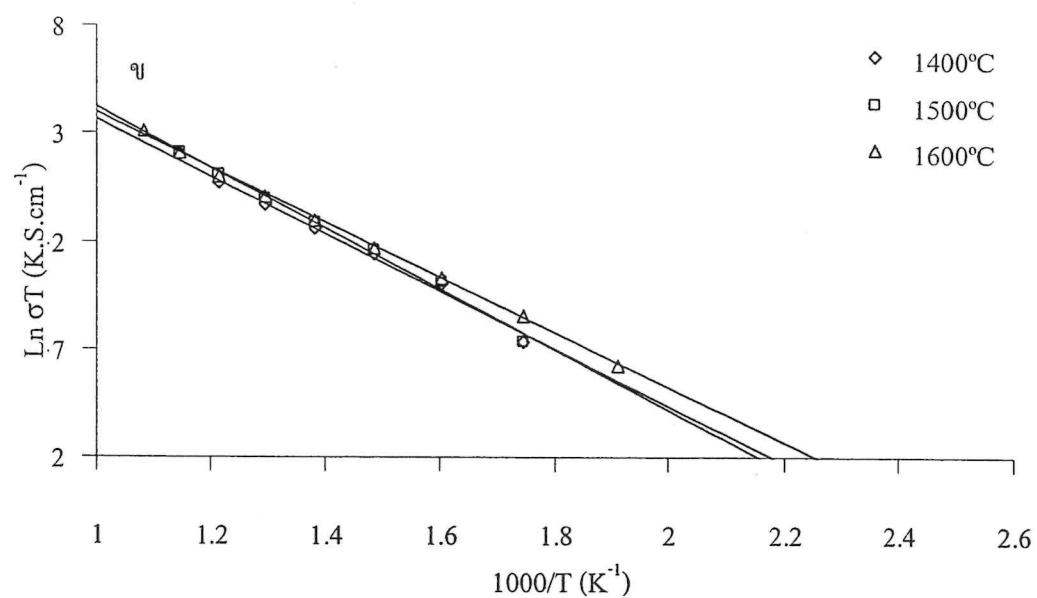
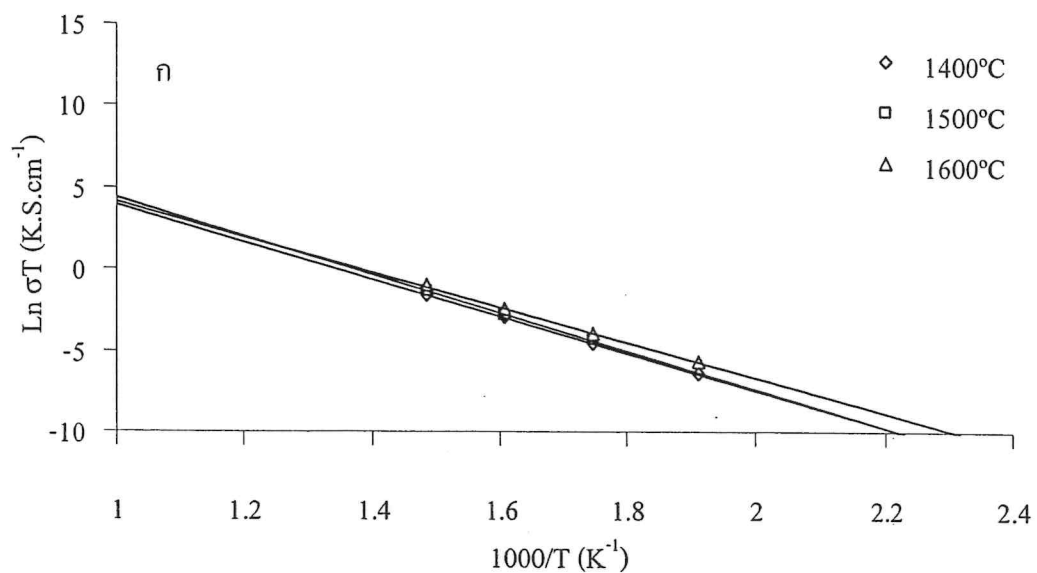
รูปที่ 13 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 5SGDC อบพนักที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



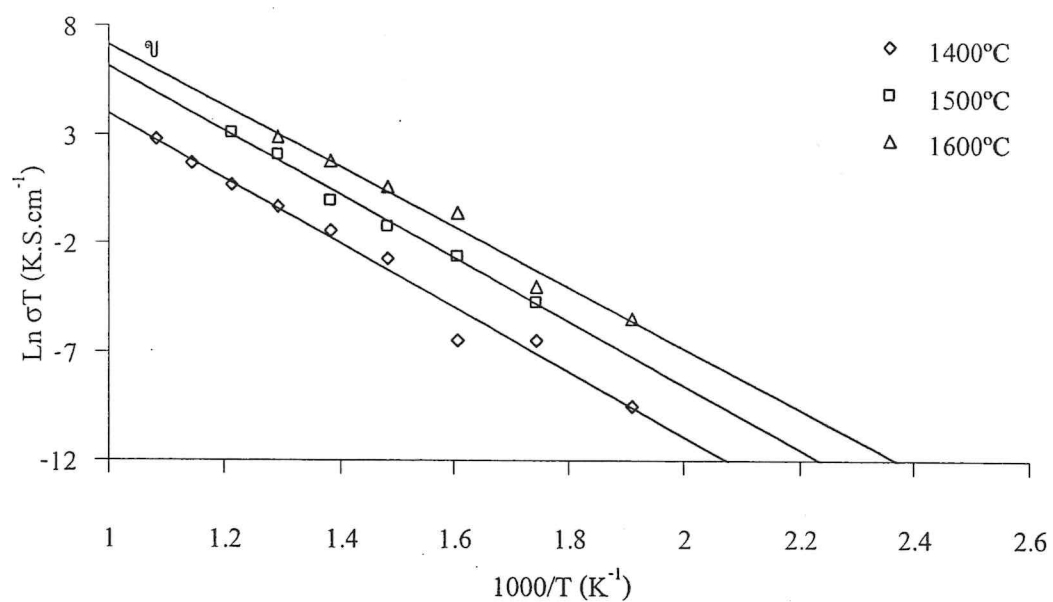
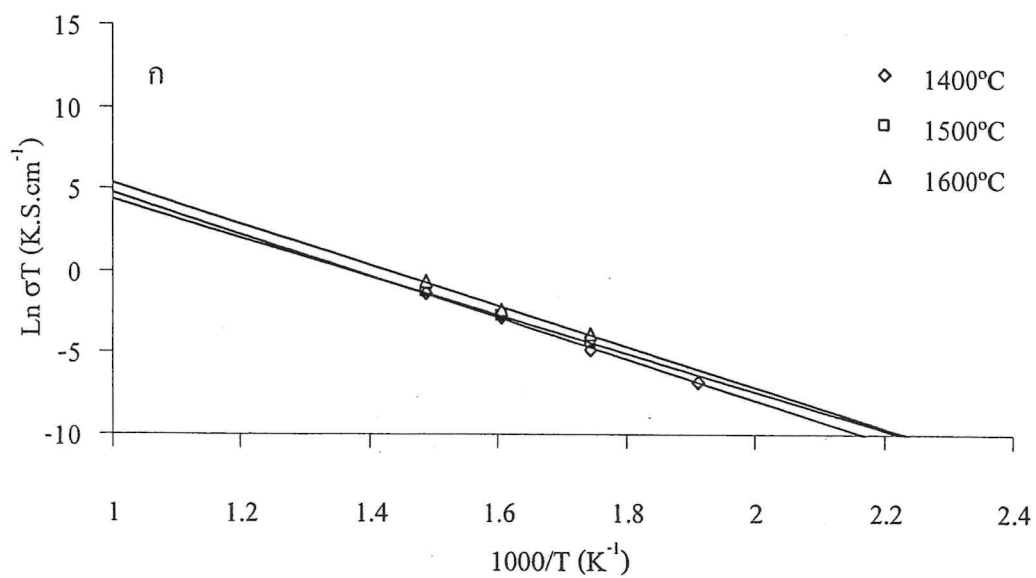
รูปที่ 14 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน SSGDC อบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



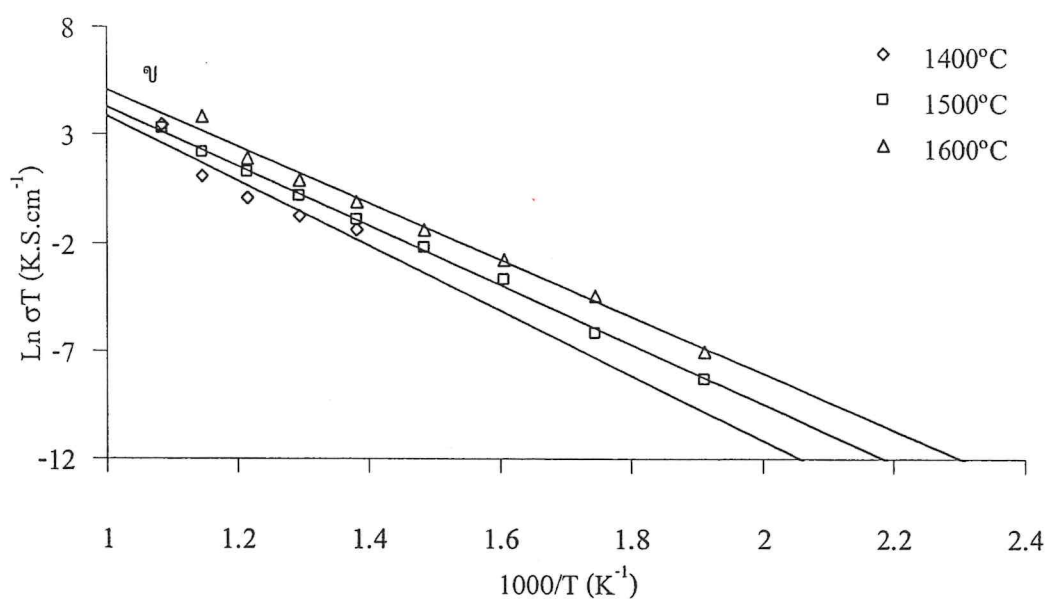
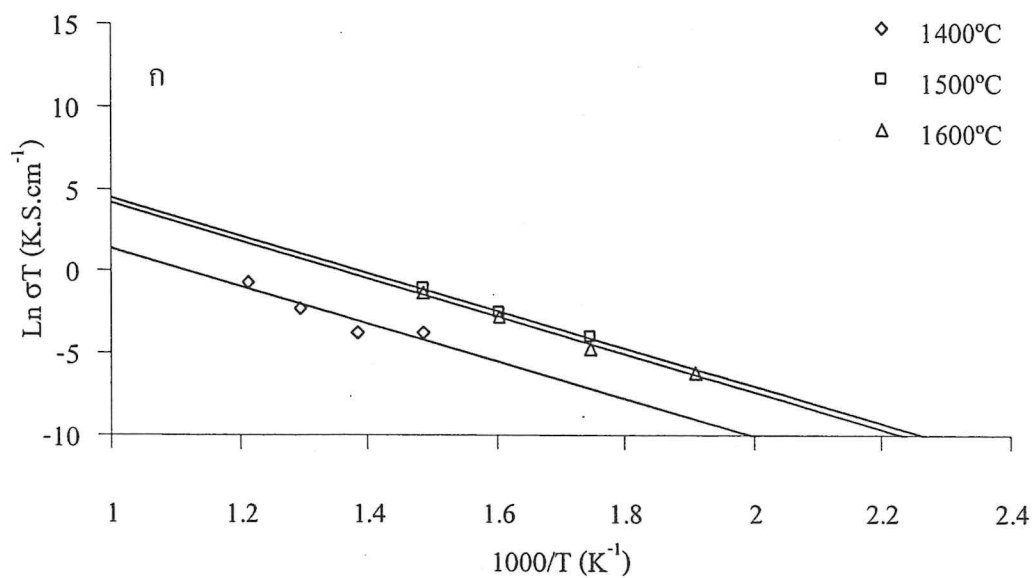
รูปที่ 15 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในแกรน (ข) บริเวณรอยต่อของแกรนของชิ้นงาน SSGDC อบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



รูปที่ 16 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 7.5SGDC อบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

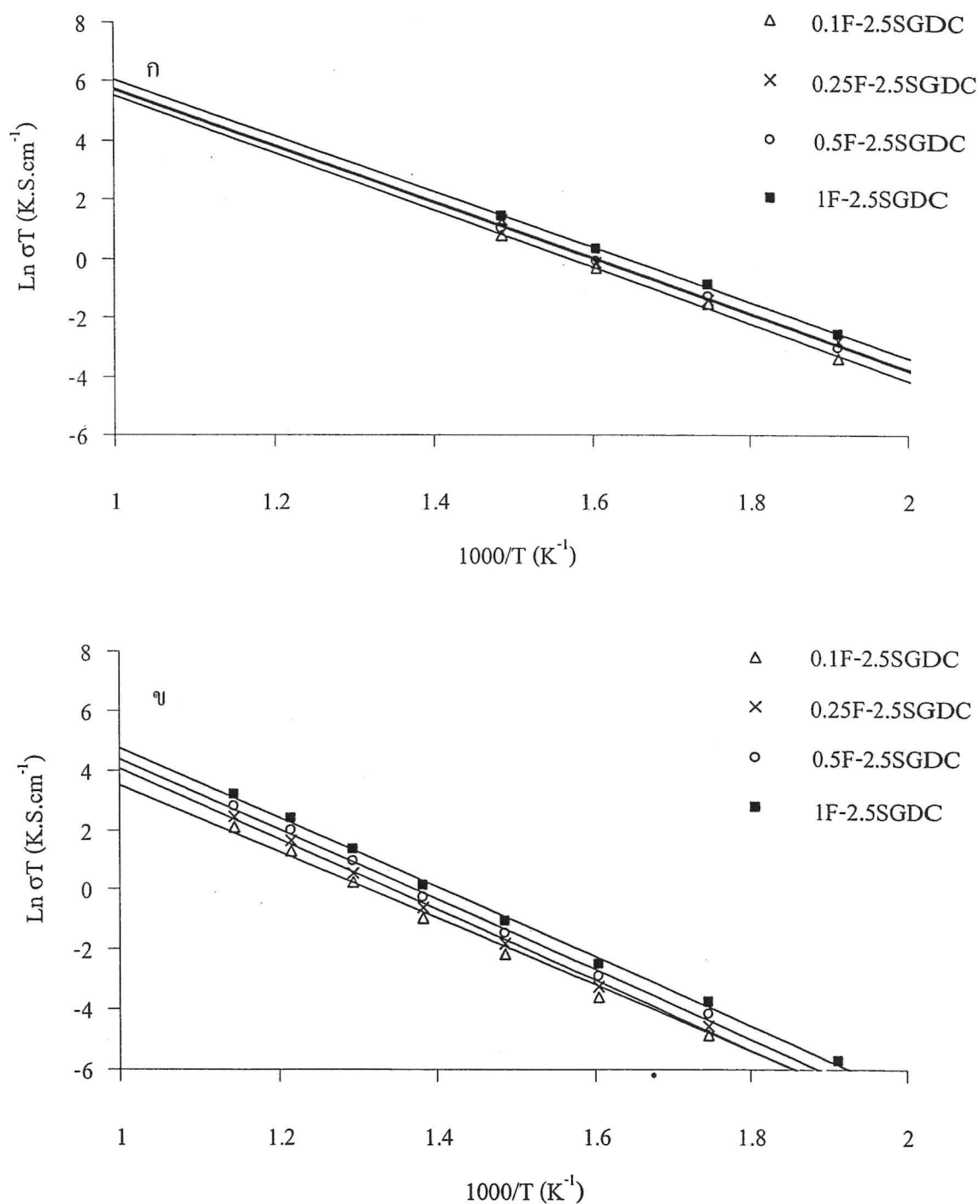


รูปที่ 17 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 7.5SGDC อบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

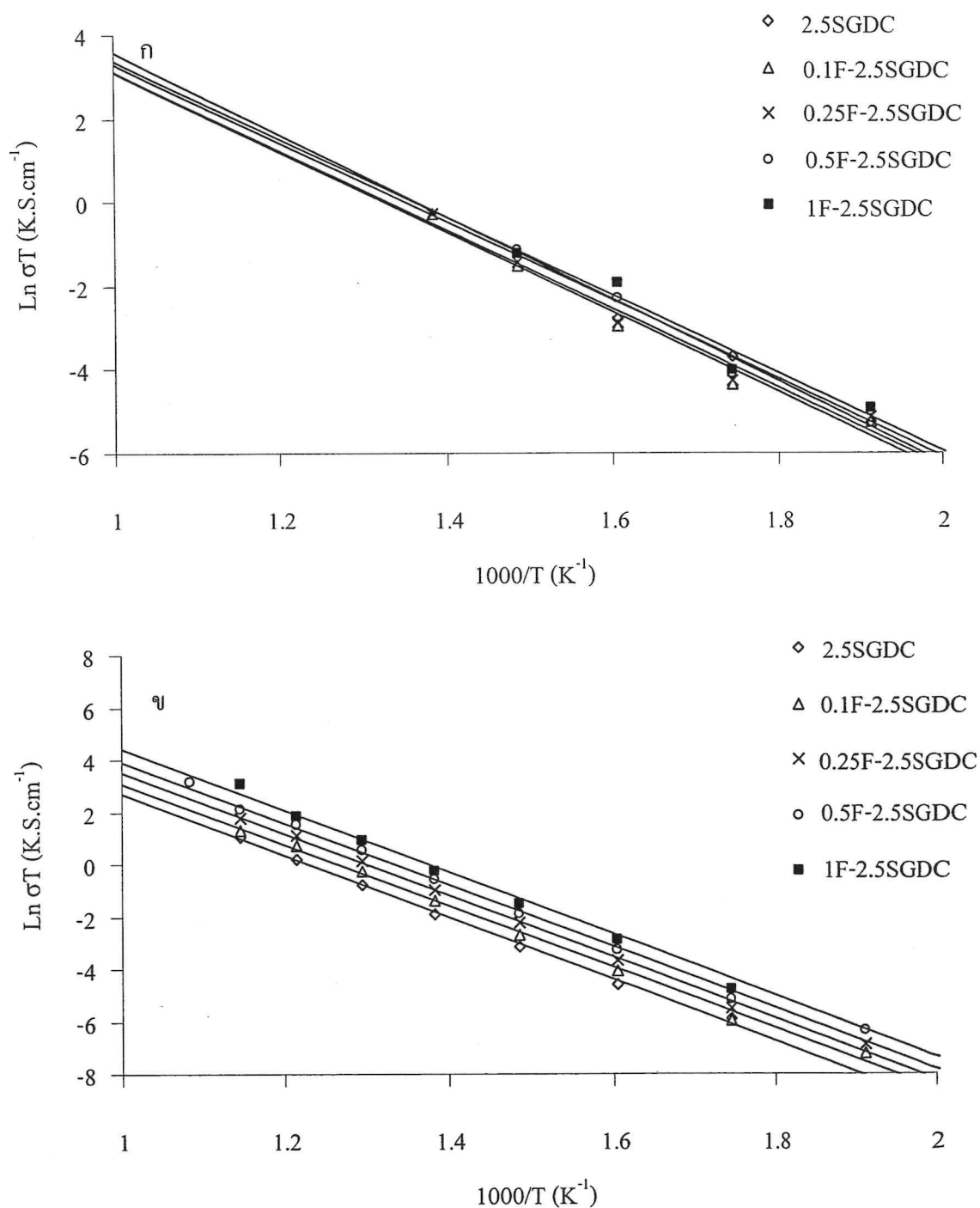


รูปที่ 18 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 7.5SGDC อบพูนิกที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

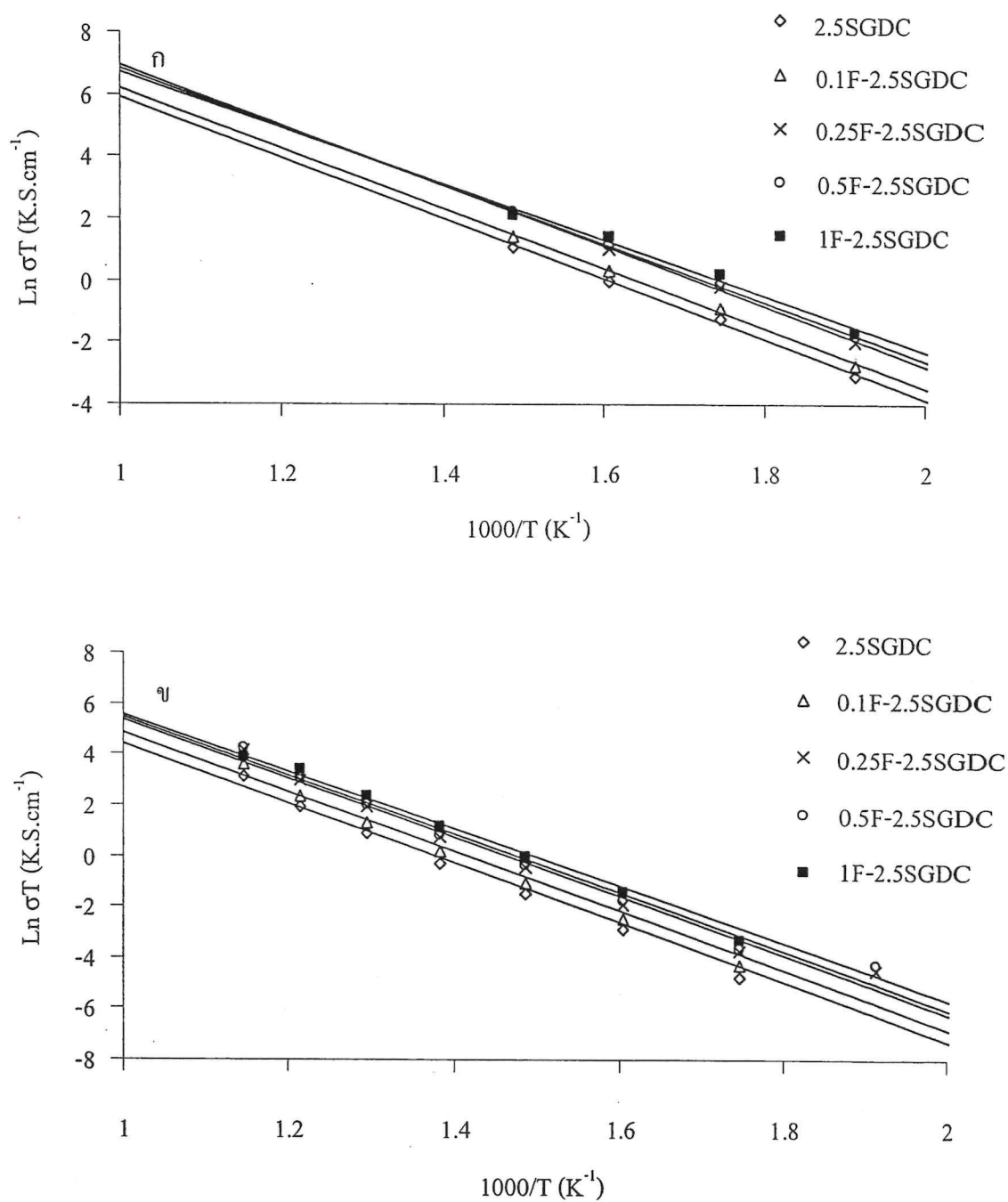
3. กราฟความสัมพันธ์ตามสมการของ Arrhenius ของค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไอออน
ภายในเกรน และบริเวณรอยต่อของเกรนสำหรับชิ้นงาน F-2.5SGDC



รูปที่ 19 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน
2.5SGDC ที่เติมเฟอริกออกไซด์ อบผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 20 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 2.5GSDC และ 2.5GSDC ที่เติมเฟอริกออกไซด์ อบพูนิกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

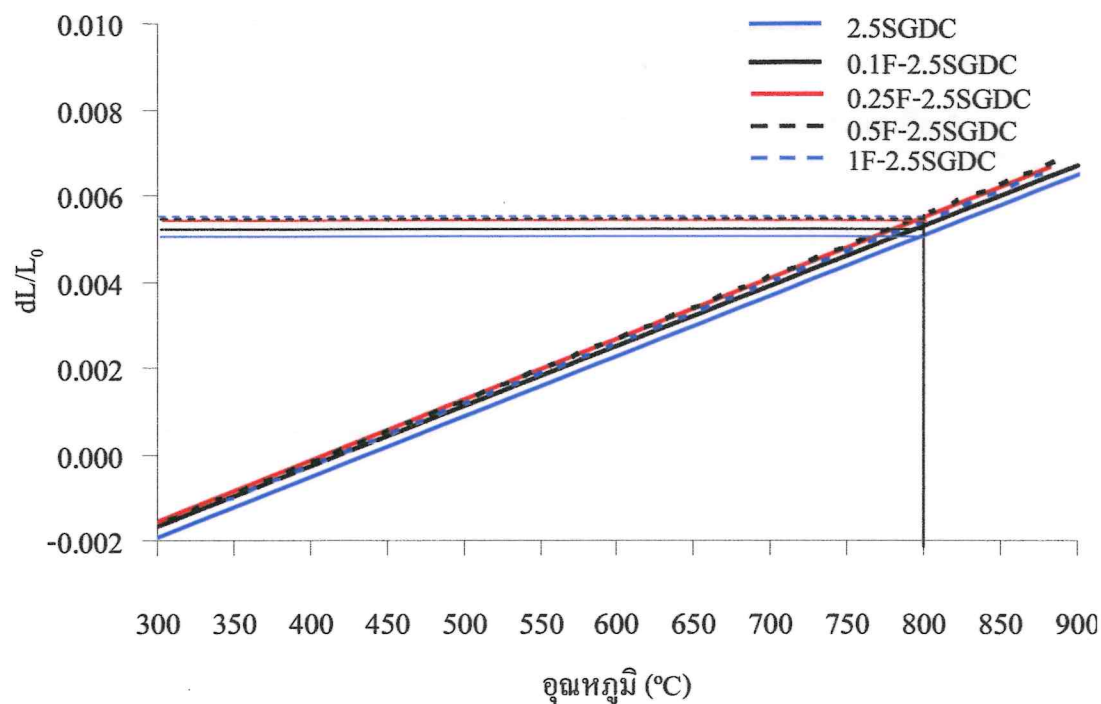


รูปที่ 21 ผลการวัดค่าการนำไอออน (ก) ภายในเกรน (ข) บริเวณรอยต่อของเกรนของชิ้นงาน 2.5GSDC และ 2.5GSDC ที่เติมเฟอริกออกไซด์ อบพูนที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ภาคผนวก ค

การขยายตัวทางความร้อนและสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน
ของชิ้นงาน F-2.5SGDC

ค1. การขยายตัวทางความร้อนและสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของชิ้นงาน F-SGDC



รูปที่ ค1. แสดงผลการวัดการขยายตัวทางความร้อนของชิ้นงาน F-2.5SGDC

ตารางที่ ค1. ค่าการขยายตัวทางความร้อนของชิ้นงาน SGDC และ F-2.5SGDC ที่อุณหภูมิ 800°C

ชิ้นงาน	ค่าการขยายตัวทางความร้อน (ต่อองศาเซลเซียส)
2.5SGDC	5.0×10^{-3}
0.1F-2.5SGDC	5.2×10^{-3}
0.25F-2.5SGDC	5.4×10^{-3}
0.5F-2.5SGDC	5.6×10^{-3}
1F-2.5SGDC	5.6×10^{-3}

ตารางที่ 2 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 300°C-900°C ของชิ้นงาน
GSDC และ F-2.5SGDC

ชิ้นงาน	ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ($\times 10^{-6}$ ต่อองศาเซลเซียส)
2.5SGDC	13.90
0.1F-2.5SGDC	13.97
0.25F-2.5SGDC	14.06
0.5F-2.5SGDC	14.14
1F-2.5SGDC	14.35

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ

นาย อนุวัฒน์ ศรีสุวรรณ

วัน เดือน ปี เกิด

4 กรกฎาคม 2525

ประวัติการศึกษา

ระดับปริญญาตรี

วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ พ.ศ. 2547

ประวัติการทำงาน

-

