



สภาพการนำไอออนและสมบัติเชิงกลของอิเล็กโทรไลต์ที่มีเซอร์โคเนียเป็นฐาน
เตรียมโดยเทคนิคการเคลือบสารละลาย

IONIC CONDUCTIVITY AND MECHANICAL PROPERTIES OF
ZIRCONIA BASED ELECTROLYTE FABRICATED BY SOLUTION
COATING TECHNIQUE

มาลินี มีโพธิ์

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

2551

© ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

สภาพการนำไอออนและสมบัติเชิงกลของอิเล็กโทรไลต์ที่มีเซอร์โคเนียเป็นฐาน
เตรียมโดยเทคนิคการเคลือบสารละลาย

IONIC CONDUCTIVITY AND MECHANICAL PROPERTIES OF
ZIRCONIA BASED ELECTROLYTE FABRICATED BY SOLUTION
COATING TECHNIQUE

มาลินี มีโพธิ์

วิทยานิพนธ์นี้เสนอต่อมหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวงเพื่อเป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

2551

©ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

สภาพการนำไอออนและสมบัติเชิงกลของอิเล็กทรอนิกส์ที่มีเซอร์โคเนียเป็นฐาน
เตรียมโดยเทคนิคการเคลือบสารละลาย

มาลินี มีโพธิ์

วิทยานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวัสดุศาสตร์
2551

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อนุชา วัชรภาสกร)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุกานดา เกียรติศิริสมบูรณ์)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ดรุณี วัฒนศิริเวช)

.....กรรมการ

(อาจารย์ ดร. สุธี วัฒนศิริเวช)

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลงได้ด้วยการชี้แนะแนวทางและให้คำปรึกษา ตลอดจนความรู้ทางวิชาการต่างๆ ที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่ง จากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ครุณี วัฒนศิริเวช และ ดร. สุทธิ วัฒนศิริเวช ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวงทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือในการวิเคราะห์และทดสอบตัวอย่างจนกระทั่งงานวิจัยสำเร็จด้วยดี

ขอขอบคุณ พี่ๆ เพื่อนๆ น้องๆ ในสาขาวิชาวัสดุศาสตร์และสาขาเทคโนโลยีอุตสาหกรรมเซรามิก ที่สนับสนุนจนกระทั่งวิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลงได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และครอบครัว ที่คอยให้กำลังใจและสนับสนุนการศึกษาในทุกๆ ด้านมาโดยตลอด

มาลินี มีโพธิ์

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	สภาพการนำไอออนและสมบัติเชิงกลของอิเล็กโทรไลต์ที่มีเซอร์โคเนียเป็นฐาน เตรียมโดยเทคนิคการเคลือบสารละลาย		
ชื่อผู้เขียน	นางสาวมาลินี มีโพธิ์		
หลักสูตร	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (สาขาวิชาวัสดุศาสตร์)		
คณะกรรมการที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ครุณี วัฒนศิริเวช อาจารย์ ดร. สุธี วัฒนศิริเวช	ประธานกรรมการ กรรมการ	

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงค่าการนำไอออนของเซรามิกชนิด 3YSZ สำหรับใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell) ซึ่งทำการเตรียมผงเซรามิกด้วยเทคนิคการเคลือบสารละลาย โดยการเคลือบผงเซรามิก 3YSZ ด้วยสารละลาย 3 ชนิด ได้แก่ อิตเทรียในปริมาณ 5 mol% ซีเรียในปริมาณ 10 mol% และอิตเทรียผสมกับซีเรียในปริมาณ 5 และ 10 mol% ตามลำดับ (รหัสย่อ 5Y, 10Ce และ 10Ce5Y ตามลำดับ) โดยทำการเผาอบผงตัวอย่างที่อุณหภูมิ 1300-1500°C เป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง จากนั้นทำการวิเคราะห์ชิ้นงานหลังการเผาอบผง ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติเชิงกล

จากผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่าง 5Y พบว่าที่อุณหภูมิการเผาอบผง 1300°C เวลา 1 ชั่วโมง ตัวอย่างมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลเพียงแบบเดียว แต่เมื่อเพิ่มเวลาเป็น 3 และ 5 ชั่วโมง จะเกิดโครงสร้างทรงลูกบาศก์ร่วมด้วยและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผงเป็น 1400 และ 1500°C ตัวอย่างจะมีเพียงโครงสร้างเตตระโกนอลที่มีความเป็นเตตระโกนอลต่ำลงเมื่อเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ ที่ผ่านการเผาอบผงในสภาวะเดียวกัน และผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ประกอบกับเทคนิค EDS พบว่าอิตเทรียมีการกระจายตัวในแต่ละเกรนแบบไม่สม่ำเสมอ และจะเกิดการเติบโตของเกรนเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลา

ในการเผาอบผนึก ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าพบว่าตัวอย่าง 5Y มีค่าการนำไอออนภายในเกรนเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและเวลาการเผาอบผนึก และมีค่าสูงกว่าตัวอย่าง 3YSZ เมื่อเทียบที่สภาวะการเผาอบผนึกเดียวกัน ส่วนค่าการนำไอออนของขอบเกรนของตัวอย่าง 5Y มีค่าสูงกว่าตัวอย่าง 3YSZ โดยมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนึก ค่าการนำไอออนที่ 600°C มีค่าสูงสุดเมื่อตัวอย่างผ่านการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยมีค่าเท่ากับ 3.30×10^{-2} S/cm และมีความแข็งแรงในการหักงอและความต้านทานการแตกร้าวเท่ากับ 221 MPa และ $2.74 \text{ MPa/m}^{1/2}$ ตามลำดับ

จากผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่าง 10Ce พบว่ายังคงมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล แต่มีโครงสร้างทรงลูกบาศก์เกิดขึ้นร่วมด้วยหลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และจากผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ประกอบกับเทคนิค EDS พบว่าซีเรียมีการกระจายตัวในแต่ละเกรนแบบไม่สม่ำเสมอ โดยมีขนาดเกรนโตขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ ที่ผ่านการเผาอบผนึกในสภาวะเดียวกัน ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าพบว่าที่ทุกสภาวะการเผาอบผนึกตัวอย่าง 10Ce มีค่าการนำไอออนภายในเกรนด้อยกว่าตัวอย่าง 3YSZ โดยมีการเปลี่ยนแปลงไปตามสภาวะการเผาอบผนึกเพียงเล็กน้อย ส่วนค่าการนำไอออนของขอบเกรนพบว่าตัวอย่าง 5Y หลังการเผาอบผนึกเป็น 1500°C ที่เวลา 1 ชั่วโมงเป็นต้นไปจะมีค่าสูงกว่าตัวอย่าง 3YSZ เมื่อเทียบที่ภาวะเดียวกัน ค่าการนำไอออนที่ 600°C มีค่าสูงสุดเมื่อตัวอย่างผ่านการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยมีค่าเท่ากับ 0.31×10^{-2} S/cm มีค่าความแข็งแรงในการหักงอและค่าความต้านทานการแตกร้าวเท่ากับ 326 MPa และ $3.32 \text{ MPa/m}^{1/2}$ ตามลำดับ

จากผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่าง 10Ce5Y พบว่ามีเพียงโครงสร้างแบบทรงลูกบาศก์ โดยการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนึกทำให้เกิดการเติบโตของเกรน ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าพบว่าที่ทุกสภาวะการเผาอบผนึกตัวอย่าง 10Ce5Y มีค่าการนำไอออนภายในเกรนด้อยกว่าตัวอย่าง 3YSZ โดยมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามสภาวะการเผาอบผนึกเพียงเล็กน้อย ส่วนค่าการนำไอออนของขอบเกรนมีค่าสูงกว่าตัวอย่าง 3YSZ และมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนึก ค่าการนำไอออนที่ 600°C มีค่าสูงสุดเมื่อตัวอย่างผ่านการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยมีค่าเท่ากับ 0.77×10^{-2} S/cm มีค่าความแข็งแรงในการหักงอและค่าความต้านทานการแตกร้าวเท่ากับ 209 MPa และ $1.19 \text{ MPa/m}^{1/2}$ ตามลำดับ

คำสำคัญ: ค่าการนำไอออน / สมบัติเชิงกล / อิเล็กโทรไลต์ / ซีเรีย / อิตเทรีย

Thesis Title	Ionic Conductivity and Mechanical Properties of Zirconia Based Electrolyte Fabricated by Solution Coating Technique		
Author	Miss Malinee Meepho		
Degree	Master of Science (Materials Science)		
Supervisory Committee	Assist. Prof. Dr. Darunee Wattanasiriwech	Chairperson	
	Lecturer Dr. Suthee Wattanasiriwech	Member	

ABSTRACT

This research aimed to improve ionic conductivity of 3YSZ ceramic for using as an electrolyte in solid oxide fuel cell (SOFC). Ceramic powder was prepared by a simple solution coating technique. 3YSZ powder was coated with 3 types of solutions, 5 mol% yttria, 10 mol% ceria and 5 mol% yttria mixed with 10 mol% ceria (Code: 5Y, 10Ce and, 10Ce5Y respectively). The samples were sintered at 1300-1500 °C for 1-5 hours. Phase development, microstructure, electrical properties and mechanical properties of sintered samples were investigated.

For 5Y samples, the XRD results showed that after sintering at 1300 °C for 1 hour, the coated samples exhibited only tetragonal structure. Increasing sintering time to 3-5 hours resulted in co-existence of tetragonal and cubic structure. Further increasing sintering temperature to 1400-1500 °C, the crystal structure changed to tetragonal with lower tetragonality compared to the starting 3YSZ sintered at the same condition. From Transmission Electron Microscope (TEM) and Energy Dispersed X-ray Spectroscopy (EDS) analysis results, yttria was inhomogeneously distributed in individual grain. Grain growth was found when increasing sintering temperature and time. Impedance spectroscopy analysis results of all sintered samples showed that grain

interior conductivity of 5Y samples were only slightly increased with increasing sintering temperature and time and higher than that of 3YSZ at the same sintering condition. Grain boundary conductivity of the sintered samples was, however, improved with increasing sintering temperature and superior to that of 3YSZ. The highest ionic conductivity of 3.30×10^{-2} S/cm at 600°C was found in the sample sintered at 1500°C for 5 hours. Flexural strength and fracture toughness of this sample were 221 MPa and $2.74 \text{ MPa/m}^{1/2}$ respectively.

For 10Ce samples, the XRD results showed that all sintered samples, the coated samples were tetragonal except the one sintered at 1500°C for 5 hours which showed co-existence of tetragonal and cubic structure. From Transmission Electron Microscope (TEM) and Energy Dispersed X-ray Spectroscopy (EDS) analysis results, ceria was also inhomogeneously distributed in individual grain. Coating with ceria solution also caused a slightly increase in grain size of the sintered samples. Impedance spectroscopy analysis results showed that grain interior conductivity of the coated samples was inferior to that of 3YSZ and only slightly affected by the sintering conditions. Grain boundary conductivity of the coated samples was, however, improved with increasing sintering temperature and became superior to that of 3YSZ when sintered at 1500°C for 1 h. The highest ionic conductivity of 0.31×10^{-2} S/cm at 600°C was found in the sample sintered at 1500°C for 5 hours. Flexural strength and fracture toughness of this sample were 326 MPa and $3.32 \text{ MPa/m}^{1/2}$ respectively.

For 10Ce5Y samples, the XRD results showed that after sintering at all conditions, the coated samples exhibited only cubic structure. Microstructure analysis showed that the sintered samples exhibited grain growth when increasing sintering temperature and time. Impedance spectroscopy analysis results of all samples showed that grain interior conductivity of the samples was inferior to that of 3YSZ and only slightly affected by the sintering conditions. Grain boundary conductivity of the samples was, however, improved with increasing sintering temperature and superior to that of 3YSZ. The highest ionic conductivity of 0.77×10^{-2} S/cm at 600°C was found in the sample sintered at 1500°C for 5 hours. Flexural strength and fracture toughness were 209 MPa and $1.19 \text{ MPa/m}^{1/2}$ respectively.

Keywords : Ionic conductivity / Mechanical property / 3YSZ / Ceria / Yttria

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ค
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ฉ
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญภาพ	ฉ
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา	5
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
2 ทบทวนเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
2.1 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell)	6
2.2 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง	9
2.3 วัสดุเซรามิกที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง	11
2.4 การนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์	19
2.5 เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปี	23
2.6 เทคนิคการเตรียมผงเซรามิก	27
2.7 สมบัติเชิงกล	28
3 วิธีการทดลอง	32
3.1 การวิเคราะห์สมบัติเบื้องต้นของวัตถุดิบ	32
3.2 การเตรียมตัวอย่างวัสดุอิเล็กโทรไลต์	33

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3 การวิเคราะห์ผงเซรามิกที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบผงเซรามิก	37
3.4 สมบัติทางกายภาพของตัวอย่างหลังการเผาอบผนัง	38
3.5 การวิเคราะห์สมบัติการนำไอออนด้วยเครื่องมือพีแคนซ์	40
3.6 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกล	41
4 ผลการวิเคราะห์สารตั้งต้นและผลการเตรียมผงตัวอย่าง	44
4.1 สมบัติเบื้องต้นของวัตถุดิบ	44
4.2 สมบัติของผงตัวอย่างที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบผงเซรามิก	46
5 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่าง 5Y หลังการเผาอบผนัง	51
5.1 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง	51
5.2 โครงสร้างจุลภาค	57
5.3 ขนาดเกรนเฉลี่ย	64
5.4 ความหนาแน่น	67
5.5 สมบัติทางไฟฟ้า	68
5.6 สมบัติเชิงกล	79
6 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่าง 10Ce หลังการเผาอบผนัง	85
6.1 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง	85
6.2 โครงสร้างจุลภาค	90
6.3 ขนาดเกรนเฉลี่ย	95
6.4 ความหนาแน่น	95
6.5 สมบัติทางไฟฟ้า	96
6.6 สมบัติเชิงกล	107

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
7 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่าง 10Ce5Y หลังการเผาอบผนึก	112
7.1 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง	112
7.2 โครงสร้างจุลภาค	116
7.3 ขนาดเกรนเฉลี่ย	120
7.4 ความหนาแน่น	123
7.5 สมบัติทางไฟฟ้า	124
7.6 สมบัติเชิงกล	135
8 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	138
เอกสารอ้างอิง	142
ภาคผนวก	148
ภาคผนวก ก แผนภาพสมดุลภาคของระบบ $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ และ $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	148
ภาคผนวก ข การคำนวณในการเตรียมผงเซรามิก	153
ภาคผนวก ค เชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง	157
ประวัติผู้เขียน	163

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 เปรียบเทียบเทคโนโลยีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ	7
2.2 ค่าการนำไอออนที่อุณหภูมิ 750°C ของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารกลุ่มซีเรียเจือด้วย สารต่างๆ จากการทบทวนเอกสาร	17
2.3 เปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารกลุ่มเซอร์โคเนีย	29
3.1 ชนิดและแหล่งที่มาของวัตถุดิบ	32
3.2 สัดส่วนโดยโมลของการเตรียมผงตัวอย่างเซรามิก	33
3.3 รหัสย่อของตัวอย่างต่างๆ	36
4.1 องค์ประกอบของผงเซรามิก 3YSZ	44
4.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างหลังการเผาอบพ่นึก	50
5.1 ความหนาแน่นของตัวอย่าง ของตัวอย่าง 5Y ที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบพ่นึกต่างๆ	67
5.2 ค่าการนำไอออนภายในเกรน ขอบเกรน (ที่อุณหภูมิ 450°C) และค่าการนำไอออน ขอบเกรน (ที่อุณหภูมิ 600°C) ของตัวอย่าง 5Y เปรียบเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ และ 8YSZ	72
5.3 ค่าพลังงานกระตุ้นภายในเกรนและขอบเกรนของตัวอย่าง 5Y เปรียบเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ ที่อุณหภูมิ 250–450°C	73
5.4 สมบัติเชิงกลของตัวอย่าง 5Y เทียบกับงานวิจัยอื่น	84
6.1 ความหนาแน่นของตัวอย่าง 10Ce ที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบพ่นึกต่างๆ	96
6.2 ค่าการนำไอออนภายในเกรน ขอบเกรน (ที่อุณหภูมิ 450°C) และค่าการนำไอออน ขอบเกรน (ที่อุณหภูมิ 600°C) ของตัวอย่าง 10Ce เปรียบเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ	101
6.3 ค่าพลังงานกระตุ้นภายในเกรนและขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce เปรียบเทียบกับ ตัวอย่าง 3YSZ	102
7.1 ความหนาแน่นของตัวอย่าง ของตัวอย่าง 10Ce5Y ที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบ พ่นึกต่างๆ	123
7.2 ค่าการนำไอออนภายในเกรน ขอบเกรน (ที่อุณหภูมิ 450°C) และค่าการนำไอออน ขอบเกรน (ที่อุณหภูมิ 600°C) ของตัวอย่าง 10Ce5Y	128

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
7.3 ค่าพลังงานกระตุ้นภายในเกรนและขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce5Y เปรียบเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ และ 8YSZ ที่อุณหภูมิ 250–450°C	129



สารบัญภาพ

รูป	หน้า
2.1 แสดงส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง ประกอบด้วย อิเล็กโทรไลต์ ขั้วแอโนด และขั้วแคโทด	9
2.2 ลักษณะการเชื่อมต่อกันเป็นสแตคของเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่น	11
2.3 การจัดเรียงตัวของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ฟลูออไรต์ (Fluorite type structure)	12
2.4 เปรียบเทียบค่าการนำไอออนรวมของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารกลุ่มเซอร์โคเนีย	14
2.5 เฟสเจือปนที่อยู่ในบริเวณจุดเชื่อมระหว่าง 3 เกรน ในเซอร์โคเนียที่เจือด้วยอิตเทรีย 10 mol% จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	20
2.6 แบบจำลองทิศทางการเคลื่อนที่ของไอออนผ่านขอบเกรน	20
2.7 วงจรไฟฟ้าสมมูลกับทิศทางการเคลื่อนที่ของไอออน	21
2.8 โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกสัในความเป็นจริงและแบบจำลอง Brick layer	21
2.9 วงจรไฟฟ้าสมมูลเมื่อพิจารณาความต้านทานของขอบเกรนในทิศขนานกับการเคลื่อนที่ของไอออนด้วย	22
2.10 แบบจำลองวงจรไฟฟ้าสมมูล	24
2.11 กราฟอิมพีแดนซ์ของเซรามิกอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นแบบผลึกรวม	25
2.12 ความเค้นที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างของเตตระโกนอลกึ่งเสถียรที่บริเวณปลายรอยร้าว	30
3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิคการเคลือบผงเซรามิก	34
3.2 โมลเหล็กกล้าสำหรับการขึ้นรูปแบบพิมพ์อัด	35
3.3 เครื่องอัดไฮดรอลิก	35
3.4 กราฟแสดงอัตราการให้ความร้อนระหว่างกระบวนการเผาอบพูนึก	36
3.5 แผนภาพจำลองระบบการทำงานของเครื่องอิมพีแดนซ์	40
3.6 แท่นกดแบบ Ball on ring	42
3.7 แบบจำลองรอยร้าวที่เกิดจากการทดสอบด้วยหัวกดแบบ Vicker	42
4.1 ลักษณะผงเซรามิก 3YSZ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น	45

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูป	หน้า
4.2 โครงสร้างของผงเซรามิก 3YSZ ตั้งต้น	45
4.3 ลักษณะผงเซรามิกที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบผงเซรามิกของตัวอย่าง 5Y	46
4.4 ผลการวิเคราะห์ (ก) TGA และ (ข) DTA ของผงตัวอย่าง 5Y	49
4.5 ผลการวิเคราะห์ (ก) TGA และ (ข) DTA ของผงตัวอย่าง 10Ce	49
4.6 ผลการวิเคราะห์ (ก) TGA และ (ข) DTA ของผงตัวอย่าง 10Ce5Y	50
5.1 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่าง 5Y หลังการเผาอบพ่นที่อุณหภูมิ 1300–1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ	52
5.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่าง 5Y หลังการเผาอบพ่นที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง	53
5.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่าง 5Y หลังการเผาอบพ่นที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง	54
5.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่าง 5Y หลังการเผาอบพ่นที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง	55
5.5 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่าง 5Y หลังการเผาอบพ่นที่อุณหภูมิ 1300-1500°C	56
5.6 โครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง 5Y เมื่อเผาอบพ่นที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง	58
5.7 โครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง 5Y เมื่อเผาอบพ่นที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง	59
5.8 โครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง 5Y เมื่อเผาอบพ่นที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง	60
5.9 สมมุติฐานการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่างที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบผงเซรามิก	61

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูป	หน้า
5.10 ผลการวิเคราะห์ปริมาณอิทธิพลภายในเกรนขนาดใหญ่	62
5.11 ผลการวิเคราะห์ปริมาณอิทธิพลภายในเกรนที่มีขนาดเล็ก	63
5.12 ขนาดเกรนเฉลี่ยของตัวอย่าง 5Y เมื่อเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1400°C และ 1500°C เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง	64
5.13 ผลของการเพิ่มเวลาเผาอบผงต่อการกระจายขนาดของเกรนของตัวอย่าง 5Y หลังเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง	65
5.14 ผลของการเพิ่มเวลาเผาอบผงต่อการกระจายขนาดของเกรนของตัวอย่าง 5Y หลังเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา	66
5.15 การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานเชิงซ้อนของตัวอย่าง 5Y	69
5.16 ค่าการนำไอออนภายในเกรนของตัวอย่าง 5Y เมื่อเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1300-1500°C	70
5.17 ค่าการนำไอออนขอบเกรนของตัวอย่าง 5Y เมื่อเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1300-1500°C	71
5.18 ความต้านทานเชิงซ้อนของตัวอย่าง 5Y เทียบกับตัวอย่าง 3YSZ ที่เผาอบผงด้วยอุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	75
5.19 ค่าการนำไอออนภายในเกรนของตัวอย่าง 5Y เปรียบเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ เมื่อทำการเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	76
5.20 ค่าการนำไอออนขอบเกรนของตัวอย่าง 5Y เปรียบเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ และ 8YSZ เมื่อทำการเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	76
5.21 ผลของความหนาแน่นต่อค่าไอออนในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 450°C ของตัวอย่าง 5Y	78
5.22 ผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนของตัวอย่าง 5Y เมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิ 450°C	78
5.23 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผง ต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอของตัวอย่าง 5Y	80

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูป	หน้า
5.24 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยกับค่าความแข็งแรงในการหักงอของ ตัวอย่าง 5Y	80
5.25 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบพ่นิก ต่อค่าความต้านทานการแตกร้าวของ ของตัวอย่าง 5Y	82
5.26 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ย กับค่าความความต้านทานการแตกร้าวของ ตัวอย่าง 5Y	82
6.1 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่าง 10Ce หลังการเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1300–1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ	86
6.2 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่าง 10Ce หลังการเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1300°C เวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง	87
6.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่าง 10Ce หลังการเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1400°C เวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง	88
6.4 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่าง 10Ce หลังการเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1500°C เวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง	89
6.5 แสดงโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง 10Ce หลังการเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1400°C	91
6.6 แสดงโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง 10Ce หลังการเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1500°C	92
6.7 ผลการวิเคราะห์ปริมาณซีเรียภายในเกรนขนาดใหญ่	93
6.8 ผลการวิเคราะห์ปริมาณซีเรียภายในเกรนขนาดเล็ก	94
6.9 ขนาดเกรนเฉลี่ยของตัวอย่าง 10Ce ที่อุณหภูมิและเวลาการเผาอบพ่นิกต่างๆ	95
6.10 การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานเชิงซ้อนของตัวอย่าง 10Ce วัดที่อุณหภูมิ 450°C เมื่อเผาอบพ่นิกเป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 1300-1500°C	98
6.11 ค่าการนำไอออนภายในเกรนของตัวอย่าง 10Ce เมื่อเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1300-1500°C	99

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูป	หน้า
6.12 ค่าการนำไอออนขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce เมื่อเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1300-1500°C	100
6.13 ความต้านทานเชิงซ้อนของตัวอย่าง 10Ce เทียบกับตัวอย่าง 3YSZ ที่เผาอบผนังด้วยอุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	103
6.14 ค่าการนำไอออนภายในเกรนของตัวอย่าง 10Ce เทียบกับตัวอย่าง 3YSZ หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	104
6.15 ค่าการนำไอออนขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce เทียบกับตัวอย่าง 3YSZ หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	104
6.16 ผลของความหนาแน่นต่อค่าไอออนในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 450°C ของตัวอย่าง 10Ce	106
6.17 ผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce เมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิ 450°C	106
6.18 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนัง ต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอของตัวอย่าง 10Ce	108
6.19 ลักษณะของรอยแตกที่เกิดขึ้นหลังการทดสอบความแข็งแรงในการหักงอของตัวอย่าง 3YSZ และ 10Ce ที่กำลังขยาย 15000 เท่า	109
6.20 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนัง ต่อค่าความต้านทานการแตกร้าวของตัวอย่าง 10Ce	111
6.21 ผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าความต้านทานการแตกร้าวของตัวอย่าง 10Ce	111
6.22 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างบริเวณผิวหน้าที่เกิดการแตกหักของตัวอย่าง 10Ce และ 3YSZ	112
7.1 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่าง 10Ce5Y หลังการเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1300°C เวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง	113

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูป	หน้า
7.2 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่าง 10Ce5Y หลังการเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1400°C เวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง	114
7.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่าง 10Ce5Y หลังการเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1500°C เวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง	115
7.4 โครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง 10Ce5Y เมื่อเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง	117
7.5 โครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง 10Ce5Y เมื่อเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง	118
7.6 โครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง 10Ce5Y เมื่อเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง	119
7.7 ขนาดเกรนเฉลี่ยของตัวอย่าง 10Ce5Y หลังเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1400°C และ 1500°C เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง	120
7.8 การกระจายขนาดของเกรน ของตัวอย่าง 10Ce5Y เมื่อเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง	121
7.9 การกระจายขนาดของเกรน ของตัวอย่าง 10Ce5Y เมื่อเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง	122
7.10 การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานเชิงซ้อนของตัวอย่าง 10Ce5Y เมื่อเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1300-1500°C	125
7.11 ค่าการนำไอออนภายในเกรนของตัวอย่าง 10Ce5Y เมื่อเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1300-1500°C เป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง	126
7.12 ค่าการนำไอออนขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce5Y เมื่อเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1300-1500°C เป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง	127
7.13 ความต้านทานเชิงซ้อนของตัวอย่าง 10Ce5Y เทียบกับตัวอย่าง 10Ce และ 3YSZ ที่เผาอบพ่นิกด้วยอุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	131

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูป	หน้า
7.14 ค่าการนำไอออนภายในเกรนของตัวอย่าง 10Ce5Y เทียบกับตัวอย่าง 10Ce และ 3YSZ หลังเผาอบพ่นึกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	131
7.15 ค่าการนำไอออนขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce5Y เทียบกับตัวอย่าง 10Ce และ 3YSZ หลังเผาอบพ่นึกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	132
7.16 ผลของความหนาแน่นต่อค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 450°C ของตัวอย่าง 10Ce5Y	133
7.17 ผลของขนาดเกรนเฉลี่ยกับค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 450°C ของตัวอย่าง 10Ce5Y	133
7.18 เปรียบเทียบค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่ 450°C ของ ตัวอย่างต่างๆ กับ 3YSZ และ 8YSZ	134
7.19 เปรียบเทียบค่าการนำไอออนขอบเกรนที่ 600°C ของตัวอย่างต่างๆ กับ 3YSZ และ 8YSZ	134
7.20 ความแข็งแรงในการหักงอของตัวอย่าง 10Ce5Y ที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบพ่นึกต่างๆ	136
7.21 ผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอของตัวอย่าง 10Ce5Y	136
7.22 ความต้านทานการแตกร้าวของตัวอย่าง ของตัวอย่าง 10Ce5Y ที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบพ่นึกต่างๆ	137
7.23 ผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าความต้านทานการแตกร้าวของตัวอย่าง 10Ce5Y	137

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ความก้าวหน้าของวิทยาศาสตร์ในปัจจุบัน ทำให้เกิดเทคโนโลยีที่สามารถดึงเอาแหล่งพลังงานใหม่หลายแหล่งมาใช้ ไม่ว่าจะเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ ไฮโดรเจน นิวเคลียร์ เชื้อเพลิงจากพืช เช่น เอทานอล ไบโอดีเซล ฯลฯ ในจำนวนนี้เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เป็นทางเลือกหนึ่งที่มีศักยภาพสูงในการนำมาใช้งานอย่างจริงจัง โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาทางเคมีภายในเซลล์ คล้ายกับก้อนแบตเตอรี่ แต่เมื่อเชื้อเพลิงหมดสามารถเติมไฮโดรเจนเพื่อทำปฏิกิริยาไฟฟ้าเข้าไปใหม่ได้ และขณะนี้หน่วยงานต่าง ๆ ทั่วโลก ทั้งทางภาครัฐและเอกชนได้ให้ความสนใจ และร่วมลงทุนในการเตรียมพร้อมการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง เข้าสู่ตลาดพลังงานไฟฟ้า เนื่องจากเป็นพลังงานทดแทนที่สะอาดและไม่มีการปล่อยมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม จึงนับได้ว่าเทคโนโลยีนี้อาจจะเข้ามามีบทบาทอย่างมากในอนาคตต่อการพัฒนาพลังงานรูปแบบใหม่ขึ้นใช้เองในประเทศเพื่อวัตถุประสงค์ดังต่อไปนี้ (ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2550 : ระบบออนไลน์)

1. ลดปริมาณนำเข้าเชื้อเพลิง จำพวกน้ำมันและถ่านหิน
2. เป็นวิธีหนึ่งในการส่งเสริมการใช้พลังงานทดแทน เพื่อให้บรรลุเป้าหมายของการใช้พลังงานทดแทนให้ได้ 8 % ภายในปี 2554 ตามนโยบายของกระทรวงพลังงาน
3. ลดความเสี่ยงจากการพึ่งพาพลังงานที่ต้องนำเข้า
4. ลดปัญหามลภาวะทางอากาศ น้ำ รวมถึงปรากฏการณ์เรือนกระจก (Green house effect) เพื่อรักษาสิ่งแวดล้อม
5. เป็นการสร้างแหล่งผลิตกระแสไฟฟ้าขนาดเล็ก สำหรับท้องถิ่นห่างไกลเพื่อยกระดับคุณภาพชีวิตและมาตรฐานการครองชีพให้ดียิ่งขึ้น และเป็นการสร้างความเท่าเทียมกันในสังคม

เซลล์เชื้อเพลิง เมื่อแบ่งตามลักษณะของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้จะมีอยู่หลายชนิด เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline fuel cells) เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cell) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอม (Molten carbonate fuel cell) และ เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell) ในประเทศไทย ความรู้เรื่องเซลล์เชื้อเพลิงถือว่ายังอยู่ในขั้นการวิจัยและพัฒนา ยังไม่มีการใช้อย่างแพร่หลายนัก การผลิตเซลล์เชื้อเพลิงฝีมือคนไทยที่ผ่านมายังเป็นการผลิตในหน่วยเล็กๆ และมีกำลังการผลิตอยู่ระหว่าง 50 - 200 W ในปัจจุบันมีบริษัทเอกชนไทย 2 รายที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงอยู่ คือ บริษัทไฮเจนเพาเวอร์จำกัด ที่ได้ซื้อเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอมเหลว (Molten Carbonate Fuel Cell) จากประเทศสหรัฐอเมริกามาใช้งาน ณ อ.วังน้อย จ.อยุธยา และบริษัทเชลเนี่ยมไทยแลนด์จำกัด ที่ซื้อวิธีการผลิตมาจากประเทศออสเตรเลียแล้วมาประกอบเองในประเทศ

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งเป็นหนึ่งในเทคโนโลยีที่ได้รับความสนใจ ภายในเซลล์ประกอบด้วยขั้วแอโนด ขั้วแคโทด อิเล็กโทรไลต์ซึ่งเป็นของแข็งที่ทำจากสารประกอบเซรามิก และวัสดุเชื่อมต่อ โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าอยู่ในช่วง $650-1000^{\circ}\text{C}$ ขึ้นอยู่กับประเภทของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าสูงประมาณ 60% และมีข้อดีเหนือเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นคือไม่จำเป็นต้องใช้เชื้อเพลิงที่มีคุณภาพสูง เนื่องจากใช้งานที่อุณหภูมิสูง จึงสามารถเลือกใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลายกว่าเช่น เอทานอล เมทานอล มีเทน หรือก๊าซชีวภาพ ซึ่งมีต้นทุนต่ำ ทำให้สามารถพัฒนาแข่งขันกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ ได้ และยังมีความทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีอีกด้วย

อิเล็กโทรไลต์ คือ ส่วนประกอบสำคัญในการทำหน้าที่เป็นตัวนำออกซิเจนไอออนระหว่างขั้วแคโทดและขั้วแอโนด โดยต้องการให้มีคุณสมบัติที่สำคัญคือมีค่าการนำไอออนสูง เพื่อลดความต้านทานของเซลล์ แต่ไม่ต้องการให้มีการนำไฟฟ้า (อิเล็กตรอน) หรือให้มีได้แต่น้อยมากเพื่อไม่ให้เกิดไฟฟ้าลัดวงจรขึ้น สารประกอบเซรามิกที่ได้รับความสนใจเนื่องจากมีความสามารถในการนำไอออนที่ดีตัวหนึ่งคือ อิเล็กโทรไลต์ที่มีเซอร์โคเนียเจือด้วยอิตเทรีย (Y_2O_3) จากการรายงานผลการวิจัยพบว่าค่าการนำไอออนของเซอร์โคเนียอิเล็กโทรไลต์จะสูงที่สุดเมื่อปริมาณของอิตเทรีย อยู่ในช่วง 8 - 10 % โดยโมล (8YSZ) แต่มีข้อด้อยในด้านสมบัติเชิงกล ในขณะที่เมื่อปริมาณของอิตเทรีย เป็น 3 % โดยโมล (3YSZ) เซอร์โคเนียจะมีค่าการนำไอออนต่ำกว่า แต่มีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าโดยเฉพาะความต้านทานการแตกร้าว (Fracture toughness) โดยค่าการนำไอออนที่อุณหภูมิ 600°C ของ 8YSZ และ 3YSZ เท่ากับ $3.97 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ และ $1.78 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ตามลำดับ (Timakul, 2004) สำหรับค่าความต้านทานการแตกร้าว ณ อุณหภูมิห้องอยู่ในช่วง $1.3-1.6 \text{ MPa.m}^{1/2}$ และ $4-5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ และค่าความแข็งแรงในการหักงอ (Flexural strength) ณ อุณหภูมิห้องประมาณ

250–300 MPa และ 1 GPa ตามลำดับ (Badwal, et al., 2005) อย่างไรก็ตามข้อเสียของอิเล็กโทรไลต์ที่มีเซอร์โคเนียเจือด้วยอิตเทรีย คือ อุณหภูมิการใช้งานสูงประมาณ 1000°C ทำให้วัสดุต่างๆ ที่ใช้เป็นส่วนประกอบของเซลล์ต้องสามารถทนอุณหภูมิสูงได้ ซึ่งเป็นวัสดุที่มีราคาแพง จึงส่งผลให้ต้นทุนในการผลิตสูงขึ้นด้วย

แนวโน้มของการวิจัยในปัจจุบันมีความต้องการลดอุณหภูมิการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งลงมาที่อุณหภูมิประมาณ 600°C เพื่อลดต้นทุนในการผลิต จากรายงานผลการวิจัยเกี่ยวกับอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ซีเรียเจือด้วยกาโดลิเนียม (GDC) ซามาเรีย (SDC) หรืออิตเทรีย (YDC) พบว่า ณ อุณหภูมิดังกล่าวอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารกลุ่มซีเรียมีค่าการนำไอออนสูงกว่า YSZ แต่ในด้านสมบัติเชิงกลของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารกลุ่มซีเรียยังมีค่าค่อนข้างต่ำ เช่น จากงานวิจัยของ Bellon, Sammes และ Staniforth (Bellon, Sammes & Staniforth, 1998) พบว่ามีค่าความต้านทานแรงดัดโค้ง (Bending strength) ของ 20GDC หลังการเผาอบผนึก โดยใช้สารตั้งต้นเป็นผงเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอน ณ อุณหภูมิห้อง มีค่าเท่ากับ 143 ± 10 MPa และค่าความต้านทานการแตกร้าวเป็น $2.48 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ นอกจากนี้จากงานวิจัยของ Srisuwan (Srisuwan, 2007) พบว่า 10GDC ที่เตรียมด้วยวิธีการผสมผงเซรามิกมีค่าความแข็งแรงดัดโค้งเท่ากับ 177 MPa ทั้งนี้ข้อเสียของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารกลุ่มซีเรีย คือ เมื่ออยู่ภายใต้บรรยากาศความดันของออกซิเจนต่ำ ซีเรียไอออนจะเปลี่ยนเลขออกซิเดชันจาก +4 ไปเป็น +3 ทำให้เกิดอิเล็กตรอนขึ้นในระบบ ซึ่งเป็นสิ่งที่ไม่ต้องการให้เกิดขึ้น

วิธีหนึ่งที่ใช้เพิ่มความแข็งแรงให้กับวัสดุเซรามิก คือ การเติมเซอร์โคเนียโครงสร้างเตตระโกนอล (TZP) เช่น 3YSZ ลงไปในเซรามิกที่ต้องการ เนื่องจากมีค่าความต้านทานการแตกร้าวสูง เช่น ในงานวิจัยของ Zhixin และคณะ (Zhixin, et al., 2006) ทำการเติม อนุภาค 3YSZ ปริมาณ 30 wt% ลงใน 8YSZ อิเล็กโทรไลต์ พบว่ามีค่าความแข็งแรงเป็น 300 MPa และค่าความต้านทานการแตกร้าวเท่ากับ $3.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ โดยที่ค่าการนำไอออนรวมลดลงเล็กน้อย เมื่อเทียบกับ 8YSZ บริสุทธิ์ นอกจากนี้ Luo, Ball และ Stevens (Luo, Ball & Stevens, 2004) ทำการศึกษาคอมโพสิตอิเล็กโทรไลต์ (Composite electrolyte) ระหว่าง 3YSZ กับ GDC ที่เตรียมด้วยวิธีการผสมผงเซรามิกแบบดั้งเดิม และผลต่อค่าการนำไอออน พบว่าการเติม GDC 10-50 wt% ทำให้ค่าการนำไอออนลดลงเมื่อเทียบกับทั้ง 3YSZ และ GDC บริสุทธิ์ เนื่องจากสองสาเหตุ คือ วัสดุที่เตรียมได้ค่อนข้างมีความพรุนสูง โดยมีความหนาแน่นเพียง 93 % ของความหนาแน่นทางทฤษฎี และการเกิดการแพร่ของซีเรียเข้าไปในโครงสร้างของเซอร์โคเนียขนาดเซลล์หน่วย (Unit cell) จึงเพิ่มขึ้น เป็นสาเหตุให้พลังงานกระตุ้น (Activation energy) ของคอมโพสิตอิเล็กโทรไลต์นี้เพิ่มขึ้น

เทคนิคที่ใช้ในการเตรียมผงเซรามิกเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อทั้งสมบัติเชิงกล และสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ เนื่องจากมีผลต่อขนาดและลักษณะการกระจายตัวของสารซึ่งส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคที่ได้ จากรายงานผลการวิจัยพบว่าในการเตรียมตัวอย่างเซรามิกด้วยเทคนิคการเคลือบสารละลาย (Solution coating technique) ลักษณะการกระจายตัวของสารจะเป็นแบบไม่สม่ำเสมอ ซึ่ง Fang และคณะ (Fang, et al., 2005) ได้ใช้เทคนิคนี้ในการเตรียมซีเรียปริมาณ 12 mol% เคลือบบนผงเซอร์โคเนียที่มีโครงสร้างเป็นโมโนคลินิกเพื่อเพิ่มค่าความต้านทานการแตกร้าวให้กับวัสดุ นอกจากนี้ในการเคลือบผงเซอร์โคเนียที่มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลด้วย YDC พบว่าเมื่อผ่านการเผาอบผนึกจะเกิดโครงสร้างขึ้นทั้งสองเฟส คือ คิวบิก และเตตระโกนอล (Wattanasiriwech, 2008) ทั้งนี้ยังไม่ได้มีการศึกษาผลต่อค่าการนำไอออนจากการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิคดังกล่าว

เนื่องจาก 3YSZ เป็นเซอร์โคเนียโครงสร้างเตตระโกนอลที่แสดงสมบัติเชิงกลที่ดี โดยเฉพาะค่าความต้านทานการแตกร้าวแต่ค่าการนำไอออนยังต่ำอยู่ ในขณะที่อิเล็กโทรไลต์ในกลุ่มซีเรียมีค่าการนำไอออนที่ดีแต่มีข้อด้อย คือ สมบัติเชิงกลมีค่าต่ำ ดังนั้นหากเราสามารถนำวัสดุทั้งสองชนิดนี้มาผสมกัน โดยที่แต่ละสารยังคงแสดงสมบัติในส่วนที่ดีอยู่ อาจเป็นอีกวัสดุทางเลือกหนึ่งในการพัฒนาสมบัติของอิเล็กโทรไลต์ และถึงแม้ว่าจากผลงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการเตรียมคอมโพสิตอิเล็กโทรไลต์ระหว่าง 3YSZ กับ GDC ด้วยวิธีการผสมผงเซรามิก ซึ่งพบว่าค่าการนำไอออนที่ได้ยังคงมีค่าด้อยลงเนื่องจากเกิดการแพร่ระหว่างซีเรียและเซอร์โคเนีย จากการศึกษาเทคนิคการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีการเคลือบสารละลาย ผู้ทำวิจัยจึงมีแนวคิดในการนำวิธีดังกล่าวมาใช้ในการเตรียมผงเซรามิก 3YSZ เคลือบด้วยสารละลาย 2 ชนิด ได้แก่ อิตเทรีย 5 mol% เนื่องจากเป็นสารที่นิยมเติมลงในเซอร์โคเนียเพื่อเพิ่มค่าการนำไอออนในเซอร์โคเนีย และทำให้โมลรวมของอิตเทรียในเซอร์โคเนียเป็น 7.85 mol% ซึ่งอยู่ในช่วงที่ทำให้เกิดโครงสร้างทรงลูกบาศก์ที่มีค่าการนำไอออนสูงได้ ชนิดที่สอง คือ ซีเรีย 10 mol% ซึ่งจากการทบทวนเอกสารคาดว่าปริมาณดังกล่าวน่าจะทำให้เซอร์โคเนียเกิดโครงสร้างทรงลูกบาศก์ได้เช่นเดียวกัน โดยจากผลการทดลองเบื้องต้นพบว่า ค่าการนำไอออนของการเจือสารชนิดที่สองมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ดังนั้นจึงทำการทดลองโดยการผสมสารเจือทั้งสองชนิดลงในผงเซรามิก 3YSZ เพื่อเพิ่มช่องว่างออกซิเจนจากการเติมอิตเทรีย โดยในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาผลต่อค่าการนำไอออนและสมบัติเชิงกลของอิเล็กโทรไลต์ซึ่งอาจเป็นทางเลือกหนึ่งของวิธีการเตรียมตัวอย่างที่สามารถปรับปรุงค่าการนำไอออนให้กับอิเล็กโทรไลต์ได้

1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

1.2.1 เพื่อศึกษาผลของการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิคการเคลือบผงเซรามิก ของ 3YSZ อิเล็กโทรไลต์ ที่เจือด้วยอิตเทรียหรือซีเรีย ต่อค่าการนำไอออนและสมบัติเชิงกล และทำการเปรียบเทียบกับ 3YSZ อิเล็กโทรไลต์บริสุทธิ์

1.2.2 เพื่อพัฒนาองค์ความรู้เดิม และแสวงหาความรู้ใหม่ที่เกิดจากงานวิจัยในด้านการพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.3.1 สามารถปรับปรุงค่าการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ที่มีเซอร์โคเนียเป็นหลักได้ โดยที่ยังคงแสดงสมบัติเชิงกลที่ดี และทำให้มีสมบัติเทียบเคียงกับอิเล็กโทรไลต์ที่มีการใช้งานจริงในปัจจุบัน

1.3.2 สามารถนำผลการทดลองที่ได้ไปเป็นแนวทางในการศึกษา และพัฒนาอิเล็กโทรไลต์สำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งต่อไป

บทที่ 2

ทบทวนเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell)

เซลล์เชื้อเพลิง คือ อุปกรณ์ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี-ไฟฟ้า ระหว่างออกซิเจนกับไฮโดรเจนซึ่งสามารถเปลี่ยนพลังงานของเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง โดยไม่ต้องผ่านการเผาไหม้ ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงนี้ไม่ก่อมลภาวะทางอากาศ ภายในเซลล์ประกอบด้วยอิเล็กโทรดขั้วบวกและขั้วลบ เรียกว่าขั้วแคโทดและแอโนด ตามลำดับ โดยมีอิเล็กโทรไลต์ทำหน้าที่เป็นตัวนำไอออนอยู่ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนด แต่ละเซลล์จะเชื่อมต่อกันด้วยวัสดุเชื่อมต่อ (Interconnect) ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อแบ่งตามลักษณะของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้จะมีหลายชนิด เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline fuel cells) เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cell) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอม (Molten carbonate fuel cell) และ เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell) รายละเอียดดังตารางที่ 2.1

เซลล์เชื้อเพลิงที่มีการนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์แล้วคือแบบอัลคาไลน์ และแบบโพลีเมอร์ ส่วนเซลล์แบบเกลือคาร์บอเนตหลอมและแบบออกไซด์ของแข็ง ซึ่งเป็นการใช้งานที่อุณหภูมิสูงยังคงต้องได้รับการพัฒนาและวิจัยเพื่อแก้ไขและใช้เวลาเพื่อจะพัฒนาอีกระยะหนึ่งก่อนที่จะมีการนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์ ปัจจุบันอยู่ในระหว่างการศึกษาขั้นพื้นฐานและพัฒนาเซลล์ขนาดเล็กเพื่อทดสอบในห้องปฏิบัติการเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งมีข้อได้เปรียบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นคือ ไม่เกิดการกัดกร่อนเมื่ออยู่ในภาวะอุณหภูมิสูงเป็นเวลานาน ไม่จำเป็นต้องใช้เชื้อเพลิงที่มีคุณภาพสูงทำให้สามารถเลือกใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลายกว่าเช่น เอทานอล เมทานอล มีเทน หรือแก๊สชีวภาพ (Antonucci, et al., 1996; Vasileiadis & Vasileiadou, 2004; Assabumrungrat, et al., 2005) จึงมีบทบาทสำคัญสำหรับเป็นแหล่งพลังงานในอนาคต และยังมี ความทนทานต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีอีกด้วย

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบเทคโนโลยีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ

ชนิดเซลล์เชื้อเพลิง	อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้	อุณหภูมิที่ใช้ผลิตกระแสไฟฟ้า	กำลังการผลิต	ประสิทธิภาพผลิตไฟฟ้า	การนำไปใช้	ข้อดี	ข้อเสีย
โพลีเมอร์อิเล็กโทรไลต์เมมเบรน (Polymer Electrolyte Membrane)	แผ่นโพลีเมอร์บาง เช่น polyperfluorosulfonic acid	50 – 100°C	< 1 – 250 kW	50 – 60 %	• เครื่องสำรองไฟ • แหล่งพลังงานพกพา • การขนส่ง • เครื่องกำเนิดไฟฟ้าขนาดเล็ก	• ลดปัญหาการกัดกร่อนของอิเล็กโทรไลต์ • อุณหภูมิใช้งานต่ำ • ใช้เวลาในการเริ่มเดินเครื่องเร็ว	• ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีราคาแพง • ต้องใช้เชื้อเพลิงความบริสุทธิ์สูง • ความร้อนที่เกิดขึ้นมีอุณหภูมิต่ำนำไปใช้ประโยชน์ไม่ได้
อัลคาไลน์ (Alkaline)	โปตัสเซียมไฮดรอกไซด์	90 – 100°C	10 – 100 kW	60 – 70 %	• แหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าและน้ำให้กับยานอวกาศ	• ประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าสูง • ใช้สารอิเล็กโทรไลต์ราคาถูก	• ต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเป็นเชื้อเพลิงที่มีความบริสุทธิ์สูงมากซึ่งมีราคาแพง • เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการกำจัด
กรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid)	กรดฟอสฟอริก	150 – 200°C	0.05 – 1 MW	36 – 42 %	• แหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้า	• ใช้กับเชื้อเพลิงได้หลายชนิด	• ต้องใช้แพลตตินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

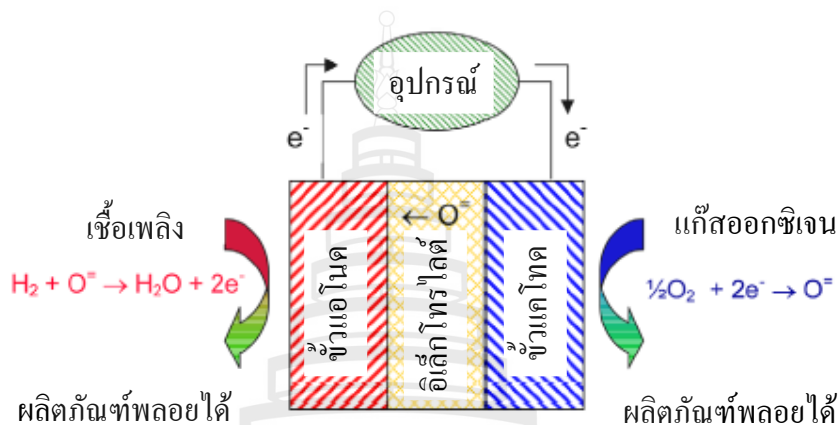
ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบเทคโนโลยีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ (ต่อ)

ชนิดเซลล์เชื้อเพลิง	อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้	อุณหภูมิที่ใช้ผลิตกระแสไฟฟ้า	กำลังการผลิต	ประสิทธิภาพผลิตไฟฟ้า	การนำไปใช้	ข้อดี	ข้อเสีย
						• เหมาะสำหรับเป็นแหล่งเครื่องกำเนิดไฟฟ้าและความร้อน	ซึ่งมีราคาแพง • ให้กระแสไฟฟ้าต่ำ • มีขนาดใหญ่และน้ำหนักมาก
เกลือคาร์บอเนตหลอม (Molten carbonate)	ลิเทียมคาร์บอเนต หรือ โซเดียมคาร์บอเนต หรือ โปแตสเซียมคาร์บอเนตที่หลอมเหลว	600 – 700°C	< 0.01 -1 MW	60 %	• แหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าขนาดใหญ่	• ประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าสูง • ใช้กับเชื้อเพลิงได้หลายชนิดเนื่องจากทำงานที่อุณหภูมิสูง	• ที่สภาวะอุณหภูมิสูงจะมีการกัดกร่อนค่อนข้างมาก • ใช้เวลาในอุ่นเครื่องนาน
ออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide)	ของแข็งทำจากสารประกอบเซรามิก เช่น เซอร์โคเนีย ออกไซด์	650-1000°C	0.05 - 3 MW	60 %	• แหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าขนาดใหญ่	• ประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าสูง • ใช้กับเชื้อเพลิงได้หลายชนิด • ทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี	• ใช้เวลาในอุ่นเครื่องนานเนื่องจากทำงานที่อุณหภูมิสูง จำเป็นต้องสร้างผนังหนาเพื่อป้องกันความร้อนที่แผ่ออกมา

(U.S. Department of Energy, 2007: ระบบออนไลน์)

2.2 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

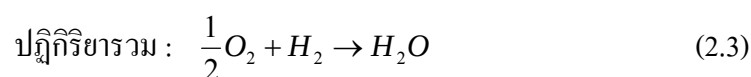
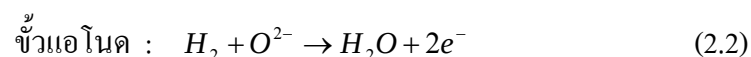
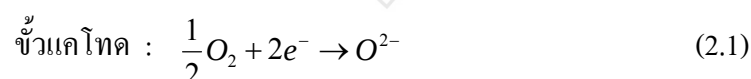
เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง มีส่วนประกอบสำคัญในหนึ่งเซลล์ คือ อิเล็กโทรไลต์ ขั้วแอโนด และขั้วแคโทด แสดงในรูปที่ 2.1



(Haile, 2003)

รูปที่ 2.1 แสดงส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง ประกอบด้วย อิเล็กโทรไลต์ ขั้วแอโนด และขั้วแคโทด

จากรูปที่ 2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง คือ เมื่อแก๊สออกซิเจนถูกป้อนเข้าที่ขั้วแคโทดจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันถูกเปลี่ยนเป็นออกไซด์ไอออน จากนั้นออกไซด์ไอออนที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ ไปเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับเชื้อเพลิงไฮโดรเจนซึ่งถูกป้อนเข้าที่ขั้วแอโนดให้อิเล็กตรอน และมีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ โดยปฏิกิริยานี้จะสามารถเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องตราบเท่าที่มีเชื้อเพลิงไฮโดรเจนป้อนเข้า การเคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องของไอออนผ่านอิเล็กโทรไลต์ ไปพร้อมกับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นผ่านวงจรภายนอก จึงทำให้เซลล์สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้



2.2.1 อิเล็กโทรไลต์

อิเล็กโทรไลต์เป็นออกไซด์ของแข็งที่ทำจากวัสดุเซรามิก มีหน้าที่เป็นตัวนำออกซิเจนไอออนระหว่างขั้วแคโทดและขั้วแอโนด ซึ่งต้องการให้มีคุณสมบัติ คือ ความสามารถในการนำไอออนสูง โดยที่ไม่นำไฟฟ้า เสถียรในสภาวะรีดักชันและออกซิเดชันเพื่อป้องกันเกิดการกัดกร่อน มีความต้านทานต่อการเปลี่ยนอุณหภูมิฉับพลัน (Thermal shock resistance) และมีสมบัติเชิงกลที่ดี เนื่องจากถูกออกแบบให้นำไปใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่น (Planar) โดยการขึ้นรูปเป็นฟิล์มบาง จึงต้องการวัสดุที่มีความแข็งแรงในการหักงอ และความต้านทานการแตกร้าวสูง (Fergus, 2006; Han, et al., 2007) วัสดุเซรามิกที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์อย่างแพร่หลายคืออิเล็กโทรไลต์ที่เซอร์โคเนียเป็นฐาน และอิเล็กโทรไลต์ที่มีซีเรียเป็นฐาน

2.2.2 ขั้วแคโทด

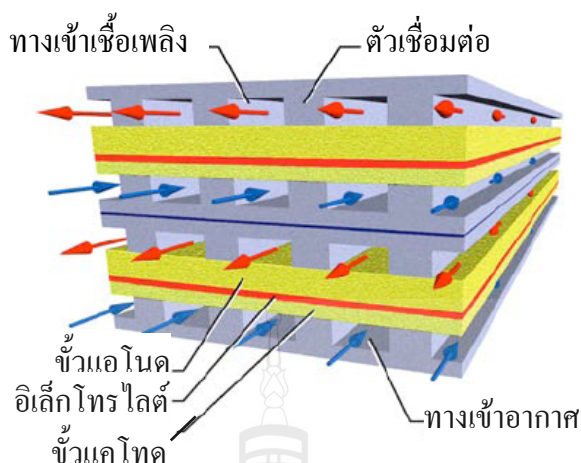
ขั้วแคโทดเป็นขั้วบวก มีหน้าที่รับอิเล็กตรอนจากขั้วแอโนด เพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจน คุณสมบัติของขั้วแคโทด คือ มีค่าการนำไฟฟ้าสูง มีการขยายตัวทางความร้อนที่สอดคล้องกับองค์ประกอบอื่นภายในเซลล์ เกิดปฏิกิริยากับอิเล็กโทรไลต์และวัสดุเชื่อมต่อ น้อยที่สุด และมีความพรุนที่เหมาะสม เพื่อให้แก๊สออกซิเจนเคลื่อนที่ผ่านไปยังรอยต่อระหว่างขั้วแคโทดและอิเล็กโทรไลต์ วัสดุที่นิยมใช้เป็นขั้วแคโทดได้แก่แลนทานัมแมงกานาไนต์ (Lanthanum manganite) ที่เจือด้วยสารกลุ่มอัลคาไลน์ (Alkaline) หรือ ธาตุหายาก (Rare earth) (Singhal, 2000)

2.2.3 ขั้วแอโนด

ขั้วแอโนดเป็นขั้วลบ มีหน้าที่รับออกซิเจนไอออนจากอิเล็กโทรไลต์เพื่อทำปฏิกิริยากับเชื้อเพลิงไฮโดรเจน และส่งอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นไปยังขั้วแคโทด ซึ่งขั้วแอโนดจะต้องมีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้า และมีความพรุนเพียงพอที่จะให้เชื้อเพลิงผ่านได้ (Singhal, 2000) วัสดุที่นิยมใช้ทำเป็นขั้วแอโนด คือ โลหะ Ni-ZrO₂

2.2.4 วัสดุเชื่อมต่อ

วัสดุเชื่อมต่อ เป็นส่วนประกอบที่ใช้ในการเชื่อมเซลล์เดี่ยวหลายๆ เซลล์มาต่ออนุกรมกันเป็นสแตค (Stack) ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งจะต้องมีค่าการขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับขั้วแอโนดและขั้วแคโทด นำไฟฟ้าได้ดี ไม่ยอมให้ออกซิเจนหรือไฮโดรเจนผ่านหรือผ่านได้น้อยมาก เพื่อป้องกันไม่ให้ออกซิเจนและไฮโดรเจนเจอกันโดยตรงระหว่างการใช้งาน และเสถียรในบรรยากาศของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยากับขั้วแอโนดและแคโทด วัสดุที่ใช้ทำเป็นตัวเชื่อมต่อคือแลนทานัมโครไมต์ (Lanthanum chromite) ซึ่งเป็นตัวนำชนิด P-type (Singhal, 2000)



(Kee, et al., 2005)

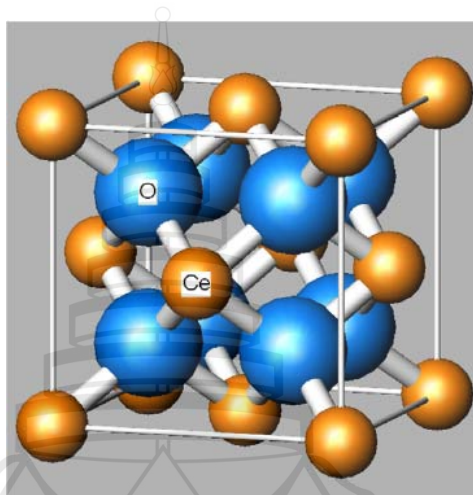
รูปที่ 2.2 ลักษณะการเชื่อมต่อกันเป็นสแตคของเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่น

นักวิจัยหลายกลุ่มทำการศึกษาและพัฒนากระบวนการของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง โดยมีความมุ่งมั่นในการศึกษาเพื่อลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงของแข็งให้อยู่ในช่วง 500 – 650°C เพื่อลดต้นทุนในการผลิต เนื่องจากในการใช้งานที่อุณหภูมิสูง ตัวเชื่อมต่อที่ใช้จะต้องเป็นวัสดุที่มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวที่อุณหภูมิสูงที่เข้ากันได้กับอิเล็กโทรไลต์และอิเล็กโทรด และมีความแข็งแรงเพียงพอที่จะทนต่อความเค้นที่เกิดขึ้นจากการขยายตัวที่อุณหภูมิสูง ซึ่งเป็นวัสดุที่มีราคาแพง และเนื่องจากวัสดุอิเล็กโทรไลต์เป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการใช้งาน ดังนั้นจึงมีความจำเป็นในการพัฒนาวัสดุเหล่านี้เพื่อให้มีคุณสมบัติที่สามารถใช้งานในช่วงอุณหภูมิต่ำได้ ซึ่งมีหลายวัสดุทางเลือกอยู่หลายชนิด เช่น เซอร์โคเนียที่ถูกทำให้เสถียร หรือ ซีเรียที่เจือด้วยกลุ่มธาตุหายาก และทำการปรับปรุงสมบัติโดยใช้วิธีการต่างๆ เช่น ด้วยเทคนิคการสังเคราะห์ผงเซรามิก ด้วยกระบวนการเผาอบผนึก หรือด้วยการเจือสารที่สามารถเพิ่มสมบัติเฉพาะเจาะจงลงไป ดังจะกล่าวต่อไป

2.3 วัสดุเซรามิกที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

เมื่อแบ่งประเภทของวัสดุเซรามิกที่นิยมใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ตามโครงสร้างผลึก สามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่มหลัก คือ โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ (Fluorite type structure) และโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) ตัวอย่างของโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ เช่น อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารกลุ่มเซอร์โคเนียหรือซีเรีย ส่วนตัวอย่างของโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ เช่น แลนทานัมกัลเลต (LaGaO₃) ในการทำหน้าที่เป็นตัวนำ

ออกซิเจนไอออน โดยส่วนใหญ่จะนิยมใช้วัสดุที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ฟลูออไรต์ เช่น สารกลุ่ม CeO_2 , ZrO_2 ซึ่งโครงสร้างผลึกประกอบด้วยไอออนบวกเช่น Ce^{4+} หรือ Zr^{4+} ที่มีการจัดเรียงตัวแบบทรงลูกบาศก์กลางหน้า (Face center cubic) โดยมีออกซิเจนไอออน (O^{2-}) ซึ่งเป็นไอออนลบบรรจุอยู่ในช่องว่างเตตระฮีดรอล (Tetrahedral site) ดังรูปที่ 2.3



(Haile, 2003)

รูปที่ 2.3 การจัดเรียงตัวของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ฟลูออไรต์ของ CeO_2 (Fluorite type structure)

2.3.1 อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารกลุ่มเซอร์โคเนีย

เซอร์โคเนียเป็นที่รู้จักกันแพร่หลายในการนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์แบบออกไซด์ของแข็ง เนื่องจากมีความเสถียรเมื่ออยู่ในบรรยากาศออกซิเดชันและรีดักชัน สำหรับเซอร์โคเนียบริสุทธิ์จะมีโครงสร้างผลึก 3 แบบ ซึ่งเสถียรที่อุณหภูมิต่างกัน คือ โมโนคลินิก (Monoclinic) เตตระโกนอล (Tetragonal) และทรงลูกบาศก์ (Cubic) โดยโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกจะเสถียรที่อุณหภูมิห้องจนถึงประมาณ 1170°C หลังจากนั้นจะเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นเตตระโกนอล ซึ่งจะเสถียรจนถึงอุณหภูมิ 2300°C และสุดท้ายจะเปลี่ยนไปเป็นทรงลูกบาศก์ โดยในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากเตตระโกนอลไปเป็นโมโนคลินิก จะทำให้ขนาดเซลล์หน่วยเปลี่ยนไปและมีปริมาตรเพิ่มขึ้นประมาณ 4-5 % ทำให้เกิดความเค้นอัด (Compression stress) ขึ้น ในขณะที่บริเวณปลายของรอยร้าวเกิดความเค้นดึง (Tensile stress) ซึ่งต้องเอาชนะความเค้นอัดที่เกิดขึ้นนี้ จึงจะสามารถเกิดการโตของรอยร้าวต่อไปได้ ดังนั้นความเค้นอัดที่เกิดจากการเปลี่ยนโครงสร้าง จึงเป็นการลดความเข้มของความเค้น (Stress) และแรงขับ (Driving force) ในบริเวณดังกล่าวทำให้

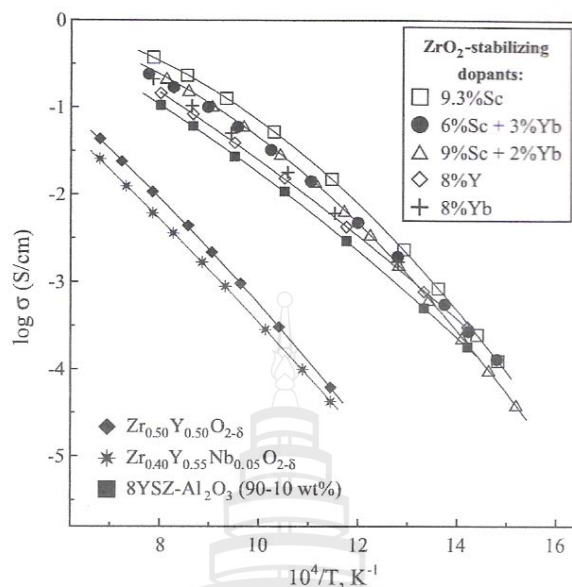
เกิดรอยร้าวต่อไปได้ยากขึ้น จึงทำให้เซอร์โคเนียโครงสร้างเตตระโกนอลมีความแข็งแรงในการหักงอ และความต้านทานการแตกร้าวมากกว่าโครงสร้างทรงลูกบาศก์

การเจือด้วยสารช่วยเสถียร ซึ่งเป็นออกไซด์ของสารที่มีประจุบวกน้อยกว่าเซอร์โคเนีย เรียกสารเหล่านี้ว่า Aliovalent oxide จะทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจน เป็นการเพิ่มค่าการนำไอออน และทำให้เซอร์โคเนียเสถียรในโครงสร้างทรงลูกบาศก์ ป้องกันการเปลี่ยนโครงสร้างกลับไปเป็นโมโนคลินิก สารช่วยเสถียรที่นิยมใช้ได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ (CaO) ซีเรียมออกไซด์ (CeO₂) อิตเทรียมออกไซด์ (Y₂O₃) หรือ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) สมการ (2.4) แสดงผลของการเจืออิตเทรียมออกไซด์ลงในเซอร์โคเนีย

การเคลื่อนที่ของออกซิเจนไอออนในอิเล็กโทรไลต์ เกิดขึ้นได้เมื่อมีช่องว่างออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างผลึก โดยที่ความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนแปรผันตรงกับอุณหภูมิ พลังงานที่ออกซิเจนไอออนใช้ในการเคลื่อนที่จากช่องว่างหนึ่งไปยังอีกช่องว่างหนึ่ง เรียกว่า พลังงานกระตุ้น (Activation energy) ในการนำไปใช้งาน พลังงานนี้จะต้องมีค่าน้อย (≤ 1 eV ณ อุณหภูมิที่ใช้งาน) การนำไอออนจึงจะเกิดได้ดี



ค่าการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารกลุ่มเซอร์โคเนียเจือด้วยสารต่างๆ แสดงในรูปที่ 2.4 จะเห็นว่าสแกนเดียมออกไซด์ (Sc₂O₃) เป็นสารเจือที่ให้ค่าการนำไฟฟ้าได้ดีที่สุด รองลงมาคือ อิตเทรียมออกไซด์ แต่โดยทั่วไปแล้วนิยมนำอิตเทรียมเป็นสารช่วยเสถียรมากกว่า เนื่องจากมีราคาถูกกว่า โดยมีค่าการนำไอออนสูงสุดเมื่อเจือด้วยอิตเทรียมประมาณ 8-11 mol% และมีโครงสร้างเป็นทรงลูกบาศก์ นอกจากนี้การเจือสารมากกว่าหนึ่งตัว ยังสามารถเพิ่มคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าได้ เช่น การเจือแคลเซียมออกไซด์ลงใน YSZ ช่วยลดพลังงานกระตุ้นในการนำไอออนได้ หรือการเจืออะลูมินา (Al₂O₃) ลง YSZ ช่วยเพิ่มคุณสมบัติเชิงกลให้ดีขึ้น แต่ค่าการนำไอออนอาจจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับปริมาณการเจือ (Fergus, 2006) อย่างไรก็ตามเซอร์โคเนียโครงสร้างทรงลูกบาศก์นี้ยังมีความแข็งแรงในการหักงอ (Flexural strength) ค่อนข้างต่ำ ทำให้ยากต่อการผลิตเป็นแผ่นอิเล็กโทรไลต์ และมีอุณหภูมิการใช้งานสูงถึง 1000°C สำหรับใช้ในระบบเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น ในขณะที่เมื่อปริมาณของอิตเทรียมเป็น 3 mol% (3YSZ) ซึ่งเกิดโครงสร้างเตตระโกนอลเกือบ 100% จะมีค่าการนำไอออนต่ำกว่าแต่มีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าจึงสามารถขึ้นรูปได้ง่ายกว่าและบางกว่า



(Kharton, Marques & Atkison, 2004)

รูปที่ 2.4 เปรียบเทียบค่าการนำไอออนรวมของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารกลุ่มเซอร์โคเนีย

จากการทบทวนเอกสารพบว่ามีสองวิธีหลักที่ใช้ในการปรับปรุงค่าการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารกลุ่มเซอร์โคเนีย คือ การพัฒนาเทคนิคการขึ้นรูปเพื่อให้ได้ฟิล์มบางระดับนาโนเมตรและอีกวิธีหนึ่ง คือ โดยการปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน เช่น ทำการเติมอะลูมินาปริมาณเล็กน้อยลงไปเพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติของขอบเกรน หรือทำการปรับเปลี่ยนกระบวนการเผาอบพ่นิก หรือทำการสังเคราะห์ผงเซรามิกตั้งต้นให้มีขนาดในระดับนาโนเมตรและมีลักษณะการเกาะตัวกันแบบหลวมๆ (Soft agglomerate) โดยงานวิจัยที่ทำการศึกษเกี่ยวกับการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารกลุ่มเซอร์โคเนีย มีดังนี้

Tuller (Tuller, 2000) ทำการศึกษาผลของโครงสร้างจุลภาคต่อค่าการนำไอออนของ YSZ อิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปี พบว่าค่าการนำไอออนของขอบเกรนจะต่ำกว่าภายในเกรนประมาณ 2-3 เท่า โดยพลังงานกระตุ้นของขอบเกรนจะอยู่ในช่วง 1.0-1.2 eV ซึ่งสูงกว่าภายในเกรนที่มีค่าประมาณ 0.84–0.93 eV

Chen และคณะ (Chen, et al., 2002) ทำการศึกษาผลของโครงสร้างทางจุลภาคต่อค่าการนำไอออนของ 8YSZ ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 50 μm เผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1200–1450°C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5°C/min เป็นเวลา 0–12 ชั่วโมง โดยค่าการนำไอออนของตัวอย่างที่เผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และ 1250°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เมื่อวัดที่อุณหภูมิ 1000°C เท่ากับ 0.105 S/cm และ 0.112 S/cm ตามลำดับ และพบว่าค่าการนำไอออนภายในเกรนขึ้นอยู่กับ

หนาแน่นสัมพัทธ์ แต่ไม่ขึ้นอยู่กับขนาดเกรน ส่วนการนำไอออนของขอบเกรนขึ้นอยู่กับทั้งความหนาแน่นสัมพัทธ์และขนาดของเกรน

นอกจากนี้ในงานวิจัยของ Muccillo และ Avila (Muccillo & Avila, 2002) ซึ่งทำการศึกษการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างและค่าการนำไอออนของเซรามิกที่ได้จากการเจือเซอร์โคเนียด้วยซีเรีย ในปริมาณ 8-20 mol% ด้วยวิธีการผสมผงเซรามิก (Powder mixing) เทียบกับตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitate) โดยทำการเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงสำหรับตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีผสมผงเซรามิก และ 2 ชั่วโมงสำหรับตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม พบว่าเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีแรก ที่มีซีเรียตั้งแต่ 12 mol% ขึ้นไปมีโครงสร้างเตตระโกนอลอย่างสมบูรณ์ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณซีเรียเป็น 20 mol% จะเกิดโครงสร้างทรงลูกบาศก์ขึ้นด้วยเล็กน้อย สำหรับตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีที่สอง ที่มีซีเรีย 12 mol% จะเกิดเป็นโครงสร้างเตตระโกนอลอย่างสมบูรณ์เช่นเดียวกัน และพบว่าตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีผสมผงเซรามิกเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์โดยการวัดในบรรยากาศปกติพบว่าที่ปริมาณซีเรียต่ำกว่า 12 mol% จะเกิดการนำไฟฟ้าเนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนขึ้นในชิ้นงาน และเมื่อมีปริมาณซีเรียตั้งแต่ 12 mol% ขึ้นไป จะเกิดการนำไฟฟ้าเนื่องจากการเคลื่อนที่ของไอออนเป็นหลัก โดยที่ค่าความต้านทานภายในเกรนจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณซีเรียที่เจือลงไป

Guo และ Zhang (Guo & Zhang, 2003) ทำการศึกษการนำไอออนของ 3YSZ โดยทำการเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1175–1600°C เป็นเวลา 2–10 ชั่วโมง เพื่อให้มีขนาดเกรนที่ต่างกัน ตั้งแต่ 120–1330 nm พบว่าถึงแม้ว่าที่บริเวณขอบเกรนจะมีเฟสเจือปนอยู่น้อยมากก็ตาม แต่ค่าการนำไอออนของขอบเกรนยังคงน้อยกว่าภายในเกรนอยู่ประมาณ 2 เท่า ในขณะที่การนำไอออนของขอบเกรนจะเพิ่มขึ้นเมื่อเกรนมีขนาดเล็กลง โดยทำการวัดในช่วงอุณหภูมิ 250–600°C

จากรายงานผลการวิจัยของ Kamnony (Kamnony, 2005) ซึ่งศึกษาค่าการนำไอออนภายในเกรน และขอบเกรนของ 3YSZ อิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปี ที่อุณหภูมิ 800°C และ 600°C พบว่ามีค่าเท่ากับ 0.0207 S/cm และ 0.0045 S/cm ตามลำดับ และของ 8YSZ อิเล็กโทรไลต์ ที่อุณหภูมิ 800°C และ 600°C พบว่ามีค่าเท่ากับ 0.065 S/cm และ 0.0003 S/cm ตามลำดับ

Badwal และคณะ (Badwal, et al., 2005) ทำการศึกษาค่าการนำไอออนของ 3YSZ อิเล็กโทรไลต์ โดยใช้สารตั้งต้น 2 แบบ ได้แก่ แบบแรกเป็นผงเซรามิกที่สามารถเผาอบผงได้ที่อุณหภูมิต่ำ (Easy sintering grade) ทำการเปรียบเทียบกับแบบที่สอง คือ ผงเซรามิกเชิงพาณิชย์ (Commercial grade) ของบริษัท Tosoh ประเทศญี่ปุ่น พบว่าทั้งสองตัวอย่างหลังการเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีค่าการนำไอออนที่อุณหภูมิ 850°C เท่ากับ 0.024 S/cm

นอกจากนี้ Badwal และคณะ ยังพบว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600°C เซอร์โคเนียอิเล็กโทรไลต์ที่มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล มีค่าความต้านทานภายในเกรนต่ำกว่าเซอร์โคเนียอิเล็กโทรไลต์ที่มีโครงสร้างเป็นทรงลูกบาศก์ แต่ยังคงมีความต้านทานรวมสูงกว่าเนื่องจากซิลิกาเฟสบริเวณขอบเกรน อย่างไรก็ตาม เซอร์โคเนียอิเล็กโทรไลต์ที่มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลมีสมบัติเชิงกลดีกว่าเนื่องจากมีปรากฏการณ์ Transformation toughening ดังจะกล่าวต่อไปในหัวข้อที่ 2.7.1

2.3.2 อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารกลุ่มซีเรีย

ซีเรียบริสุทธิ์ต่างจากเซอร์โคเนีย คือ เป็นโครงสร้างลูกบาศก์ฟลูออไรด์แบบเสถียร โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปตามอุณหภูมิ และสามารถเพิ่มค่าการนำไอออนได้โดยการเติมด้วยสารเจือ เช่น แคลเซียมออกไซด์ อิตเทรียมออกไซด์ แกโดลิเนียมออกไซด์ หรือซามาเรียมออกไซด์ เพื่อเพิ่มจำนวนช่องว่างออกซิเจน ตามสมการที่ 2.4 จากผลรายงานการวิจัยโดยส่วนใหญ่กล่าวว่าธาตุที่ให้ค่าการนำไอออนที่ดีที่สุด คือ แกโดลิเนียมไอออน (Gd^{3+}) และซามาเรียมไอออน (Sm^{3+}) อย่างไรก็ตามจากการรวบรวมข้อมูลค่าการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ที่มีซีเรียเป็นหลักเจือด้วยสารต่างๆ ของ Maa และคณะ (Maa, et al., 2004) ดังแสดงในตารางที่ 2.2 จะเห็นได้ว่าค่าการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารกลุ่มซีเรียเจือด้วยอิตเทรียมสามารถเทียบเคียงได้กับสารเจือตัวอื่นๆ เช่น แกโดลิเนียม หรือซามาเรียม นอกจากนี้ยังมีราคาถูกกว่าสารชนิดอื่นอีกด้วย

ข้อดีของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารกลุ่มซีเรีย คือ มีค่าการนำไอออนสูงกว่าอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารกลุ่มเซอร์โคเนียในช่วงอุณหภูมิปานกลาง ($500\text{--}650^{\circ}\text{C}$) จึงเป็นอีกวัสดุตัวเลือกหนึ่งที่น่าสนใจสำหรับนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งในช่วงอุณหภูมิประมาณ 600°C อย่างไรก็ตามวัสดุชนิดนี้มีข้อเสียคือเมื่ออยู่ภายใต้ความดันบรรยากาศออกซิเจนต่ำกว่า 10^{-10} atm ซีเรียไอออน Ce^{4+} จะเปลี่ยนเลขออกซิเดชันเป็น Ce^{3+} ทำให้เกิดอิเล็กตรอนและเกิดการนำไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิง ส่งผลต่อการลดประสิทธิภาพการทำงานและอาจทำให้เกิดไฟฟ้าลัดวงจรขึ้นได้ (Abrantes, et al., 2003; Xiong, et al., 2002) ซึ่งทำให้วัสดุชนิดนี้ไม่สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ โดย Minh และ Takahashi (Minh & Takahashi, 1995) และ Geoffrey, Tompsett และ Sammes (Geoffrey, Tompsett & Sammes, 1997) ได้เสนอวิธีแก้ปัญหาดังกล่าวทางหนึ่ง คือ การเคลือบด้วยชั้นบางของ YSZ ไปบนของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารกลุ่มซีเรียเพื่อยับยั้งการนำอิเล็กตรอนขึ้นในเซลล์ อย่างไรก็ตามจากผลการทดลองพบว่าการเผาอบผนึกพร้อมกันของชั้นซีเรียกับเซอร์โคเนียได้เกิดการแพร่ระหว่างกันขึ้น ที่อุณหภูมิประมาณ 1400°C และฟิล์มจะแยกออกเป็นชั้นๆ (Horita, et al., 1997) นอกจากนี้ของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารกลุ่มซีเรียยังมีข้อเสียอีกประการหนึ่ง คือ สมบัติเชิงกล

ตารางที่ 2.2 ค่าการนำไอออนที่อุณหภูมิ 750°C ของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารกลุ่มซีเรียเจือด้วย
สารต่างๆ จากการทบทวนเอกสาร

ประเภทอิเล็กโทรไลต์	ค่าการนำไอออน (S/cm)	แหล่งอ้างอิง
$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$	0.019	Dirstine และคณะ (1979)
$\text{Ce}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$	0.02	Wang และคณะ (1980)
$\text{Ce}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_2$	0.04	Pascual และคณะ (1984)
$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$	0.055	Yahiro และคณะ (1988)
$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$	0.065	Herle และคณะ (1996)
$\text{Ce}_{0.82}\text{Gd}_{0.18}\text{O}_2$	0.026	Dirstine และคณะ (1979)
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$	0.033	Eguchi และคณะ (1992)
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$	0.057	Zhang และคณะ (2002)
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$	0.059	Hohnke และคณะ (1981)
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$	0.065	Kudo และคณะ (1975)
$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$	0.031	Dirstine และคณะ (1979)
$\text{Ce}_{0.82}\text{Sm}_{0.18}\text{O}_2$	0.04	Balazs และคณะ (1995)
$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$	0.061	Eguchi และคณะ (1992)
$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$	0.069	Yahiro และคณะ (1988)

ค่อนข้างต่ำ โดยความแข็งแรงในการหักงอของ GDC หลังการเผาอบพ่นิกโดยใช้สารตั้งต้นเป็นผงเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอน ณ อุณหภูมิห้อง มีค่าเท่ากับ 143 ± 10 MPa และค่าความต้านทานการแตกร้าวเป็น $2.48 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (Bellon, Sammes & Staniforth, 1998)

วิธีการหนึ่งที่ใช้ในการเพิ่มความแข็งแรงให้กับวัสดุ คือ การเติมอนุภาคเซอร์โคเนีย โครงสร้างเตตระโกนอลลงในวัสดุที่ต้องการ เพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดกลไกการเปลี่ยนโครงสร้างเพื่อเพิ่มความแข็งแรง เช่น Zhixin และคณะ (Zhixin, et al., 2006) ทำการเติมอนุภาค 3YSZ ปริมาณ 0-50 wt% ลงในผง 8YSZ ด้วยวิธีการผสมผงเซรามิก พบว่าภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือเมื่อปริมาณ 3YSZ เท่ากับ 30 wt% และเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สามารถเพิ่มความแข็งแรงให้กับวัสดุผสมได้ โดยที่ค่าการนำไอออนต่ำลงเล็กน้อย โดยมีค่าความแข็งแรงในการหักงอและค่าความต้านทานการแตกร้าวเท่ากับ 300 MPa และ $3.7 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ตามลำดับ และค่าการนำไอออนที่

1000°C เท่ากับ 0.11 S/cm นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาผลการผสมอนุภาค 3YSZ ลงใน GDC ต่อค่าการนำไอออน (Sammeas & Zhihong Cai, 1997; Zhou, et al., 2004; Luo, J., Ball, R. J. & Stevens, R., 2004) เช่น จากการศึกษาของ Luo, Ball และ Stevens ศึกษาผลการเติมอนุภาค $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ปริมาณ 0-50 wt% ลงในผง 3YSZ ด้วยวิธีผสมผงเซรามิก ต่อค่าการนำไอออน พบว่าระหว่างกระบวนการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400-1600°C จะเกิดการแพร่ของซีเรียเข้าไปในโครงสร้างของเซอร์โคเนีย และมีขนาดเซลล์หน่วยใหญ่ขึ้น เนื่องจากซีเรียไอออน (Ce^{4+}) มีขนาด 0.87 Å เข้าไปแทนที่เซอร์โคเนียไอออน (Zr^{4+}) ที่มีขนาดเล็กกว่า คือ 0.72 Å ทำให้สมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสมเปลี่ยนไป โดยมีค่าพลังงานกระตุ้นมากขึ้น ส่งผลให้ค่าการนำไอออนต่ำลง ซึ่งในงานวิจัยของ Sammeas และคณะ และ Zhou และคณะ ก็พบว่าเกิดการแพร่ระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียทำให้ค่าการนำไอออนที่ได้ลดลงเช่นเดียวกัน

จากผลการทดลองดังกล่าวข้างต้นพบว่าการแพร่ระหว่างวัสดุสองชนิดนี้ ทำให้ค่าการนำไอออนของวัสดุผสมที่ได้มีค่าด้อยลง ซึ่งมีงานวิจัยที่ได้ทดลองหาวิธีการเพื่อที่จะหลีกเลี่ยงปัญหาการเกิดการแพร่ ได้แก่ ในปี ค.ศ. 1999 Tsoga และคณะได้ทำการสังเคราะห์ผง GDC ให้มีขนาดเล็กและเกาะตัวกันแบบหลวมๆ ด้วยเทคนิคการคกตะกอนร่วม เพื่อให้สามารถเผาอบผนึกที่ได้ อุณหภูมิต่ำกว่า 1400°C ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิที่เกิดการแพร่ พบว่าเกิดการแพร่ขึ้นระหว่างซีเรียและเซอร์โคเนีย และค่าการนำไอออนที่ได้ก็ลดลง เมื่อเทียบกับทั้ง YSZ และ GDC แบบบริสุทธิ์ (Tsoga, et al., 1999) ต่อมาในปี 2003 Ball และ Stevens ทำการทดลองโดยใช้ผงเซรามิกแบบเกาะตัวกันหนาแน่นของ 3YSZ โดยนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1300°C ก่อน ทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น และเพื่อลดพื้นที่ผิว เป็นการช่วยลดหรือจำกัดการเกิดการแพร่ ซึ่งพบว่ายังคงเกิดการแพร่ขึ้นระหว่างซีเรียและเซอร์โคเนีย และค่าการนำไอออนที่ได้ก็ลดลง เมื่อเทียบกับทั้ง YSZ และ GDC แบบบริสุทธิ์เช่นเดียวกัน (Ball & Stevens, 2003)

จากรายงานผลการวิจัยข้างต้นจะเห็นได้ว่าสำหรับอิเล็กโทรไลต์ 3YSZ ถึงแม้จะมีค่าความต้านทานภายในเกรนต่ำ แต่มีค่าความต้านทานของขอบเกรนสูงเมื่อเทียบกับ 8YSZ อิเล็กโทรไลต์ จึงทำให้มีค่าการนำไอออนรวมต่ำกว่า 8YSZ ซึ่งวิธีหนึ่งที่สามารถลดค่าความต้านทานของขอบเกรนให้กับ 3YSZ คือการทำให้ชิ้นงานหลังการเผาอบผนึกมีขนาดเกรนอยู่ในระดับนาโนเมตร นอกจากนี้การที่ 3YSZ มีสมบัติเชิงกลที่ดีจึงถูกนำมาผสมกับอิเล็กโทรไลต์ชนิดอื่นเพิ่มเพิ่มความแข็งแรงให้กับวัสดุนั้น อย่างไรก็ตามยังคงมีปัญหาจากการแพร่ดังกล่าวข้างต้น ที่ทำให้ค่าการนำไอออนของวัสดุผสมที่ได้แย่ง ทั้งนี้ในงานวิจัยข้างต้นใช้ 3YSZ เป็นเพียงส่วนหนึ่งของวัสดุผสมหลัก ซึ่งยังไม่มีการศึกษาโดยที่ใช้ 3YSZ เป็นวัสดุหลักแล้วทำการปรับปรุงค่าการนำไอออนโดย

การเติมสารช่วยเสถียรชนิดต่างๆ ลงไป ดังนั้นจึงเป็นเรื่องที่ทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจในการ
ทำการศึกษาการปรับปรุงค่าการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ชนิด 3YSZ

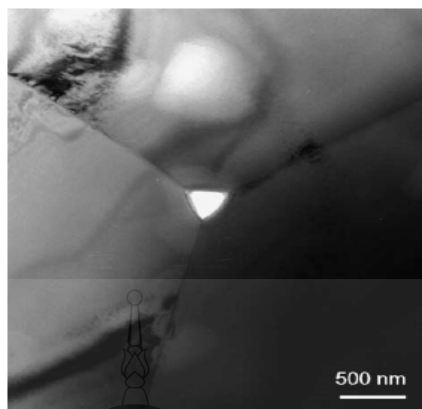
2.4 การนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์

โครงสร้างระดับจุลภาคของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ เป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อสมบัติการนำ
ไอออนของอิเล็กโทรไลต์โดยเฉพาะขอบเกรน เนื่องจากบริเวณขอบเกรนจะมีซิลิกาเฟสสะสมอยู่
โดยแทรกอยู่ระหว่างเกรน ซึ่งเป็นเฟสที่ขัดขวางการเคลื่อนที่ของออกซิเจนไอออนผ่านขอบเกรน
ทำให้จำนวนช่องว่างของออกซิเจนไอออนที่บริเวณขอบเกรนลดลง ขอบเกรนจึงมีค่าการนำไอออน
ต่ำ แต่เมื่อมีอุณหภูมิสูงเพียงพอ (มากกว่า 600°C) ผลของความต้านทานจากขอบเกรนจะหายไป
(Han, et al., 2007)

สำหรับสมบัติการนำไฟฟ้าของขอบเกรน ซึ่งมีซิลิกอนไดออกไซด์เป็นสิ่งเจือปนส่วน
ใหญ่ที่พบในเซรามิกเซอร์โคเนีย นอกจากนี้ยังมีออกไซด์ของแอลคาไลน์และโลหะทรานซิชัน โดย
ระหว่างกระบวนการเผาอบผนึก สิ่งเจือปนเหล่านี้จะไปสะสมอยู่บริเวณขอบเกรน เกิดปฏิกิริยา
กลายเป็นซิลิกาเฟสแทรกอยู่ระหว่างเกรน ซึ่งมีผลต่อสมบัติการนำไอออนของเซอร์โคเนียที่เจือด้วย
สารช่วยเสถียร

Badwal และคณะ (1992; 1998) ได้เสนอแบบจำลองของเฟสซิลิกาที่แทรกอยู่ระหว่าง
เกรนเป็น 2 แบบคือ

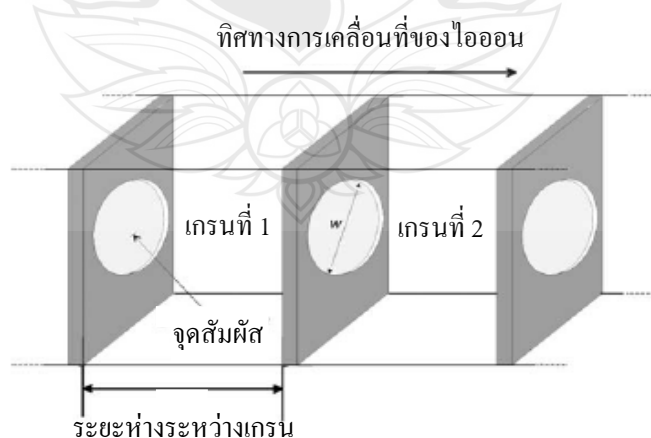
1. Brick layer model คือ ซิลิกาเฟสเป็นเฟสต่อเนื่องที่ปกคลุมอยู่รอบๆ เกรน การ
เคลื่อนที่ของไอออนผ่านขอบเกรนจึงต้องผ่านซิลิกาเฟสด้วย ทั้งนี้การเคลื่อนที่ของออกซิเจน
ไอออนผ่านช่องว่างออกซิเจนในซิลิกาเฟสจะสามารถเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อวัสดุนั้นจะต้องเป็นตัวนำ
ไฟฟ้าที่ดี
2. Easy path model คือ เกรนกับเกรนสัมผัสกันโดยตรง แต่มีบางบริเวณที่ถูก
ขวางด้วยซิลิกาเฟส จากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission
Electron Microscope) พบว่าส่วนใหญ่ซิลิกาเฟสจะอยู่บริเวณจุดเชื่อมระหว่าง 3 เกรน (Triple grain
junction) ดังรูปที่ 2.5



(Guo & Waser, 2006)

รูปที่ 2.5 เฟสเจือปนที่อยู่ในบริเวณจุดเชื่อมระหว่าง 3 เกรน ในเซอร์โคเนียที่เจือด้วยอิตเทรีย 10 mol% จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

การนำไอออนสำหรับแบบจำลองที่สองสามารถเกิดขึ้นได้สองทิศทาง คือ ผ่านบริเวณที่เกรนกับเกรนสัมผัสกันโดยตรงหรือผ่านซิลิกาเฟส ซึ่งกรณีหลังนี้จะมีความสำคัญก็ต่อเมื่อมีซิลิกาเฟสปกคลุมเกรนอยู่เป็นจำนวนมาก ถ้าซิลิกาเฟสสามารถนำไฟฟ้าได้ การเคลื่อนที่ของไอออนผ่านขอบเกรนจะเกิดได้สองเส้นทางข้างต้น แต่เนื่องจากองค์ประกอบและโครงสร้างของซิลิกาเฟสคล้ายกับแก้วซึ่งไม่นำไฟฟ้า จึงสามารถตั้งสมมติฐานได้ว่าซิลิกาเฟสมีความสามารถในการนำไอออนต่ำมาก ดังนั้นการเคลื่อนที่ของไอออนผ่านขอบเกรนจึงเลือกที่จะผ่านบริเวณที่เกรนสัมผัสกับเกรนโดยตรงเพียงอย่างเดียว ซิลิกาเฟสจึงเป็นเพียงตัวที่บ่งบอกสัดส่วนที่เกรนสัมผัสกัน และยังเป็นตัวขัดขวางการเคลื่อนที่ของไอออนผ่านขอบเกรน โดยแบบจำลองเส้นทางการเคลื่อนที่ของไอออนผ่านขอบเกรนในกรณีนี้แสดงในรูปที่ 2.6

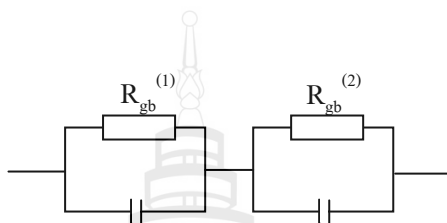


(Guo & Waser, 2006)

รูปที่ 2.6 แบบจำลองทิศทางการเคลื่อนที่ของไอออนผ่านขอบเกรน

โดยสมมติให้บริเวณที่เกรนสัมผัสกับเกรนเป็นวงกลม โดยมีความต้านทานจากซิลิกาเฟสซึ่งเป็นตัวขัดขวางการเคลื่อนที่ของไอออนเป็น $R_{gb}^{(1)}$ นอกจากนี้บริเวณที่เกรนสัมผัสกันยังมีความต้านทานเกิดขึ้นด้วยโดยให้สัญลักษณ์เป็น $R_{gb}^{(2)}$

เมื่อเขียนเป็นวงจรไฟฟ้าสมมูลกับทิศทางการเคลื่อนที่ของไอออนตามแบบจำลองที่ 2 ดังรูปที่ 2.7



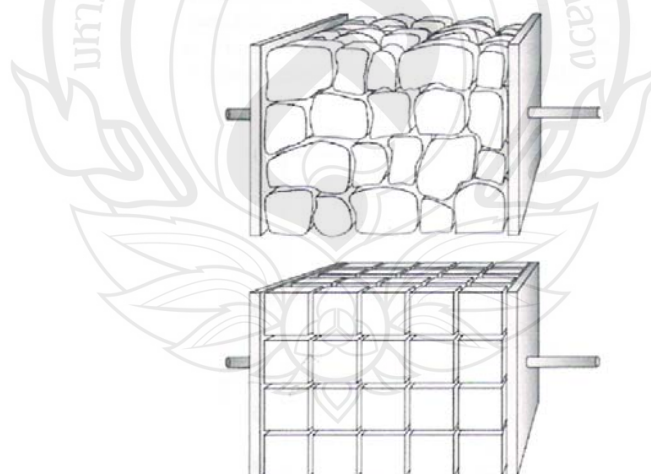
(Guo & Waser, 2006)

รูปที่ 2.7 วงจรไฟฟ้าสมมูลกับทิศทางการเคลื่อนที่ของไอออน

$$\text{จะได้ } R_{gb} = R_{gb}^{(1)} + R_{gb}^{(2)} \quad (2.5)$$

จาก Brick layer model ซึ่งสมมติให้เกรนมีลักษณะเป็นลูกบาศก์ที่มีขนาดเท่าๆ กัน ดัง

รูปที่ 2.8



(Guo & Waser, 2006)

รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกในความเป็นจริงและแบบจำลอง Brick layer

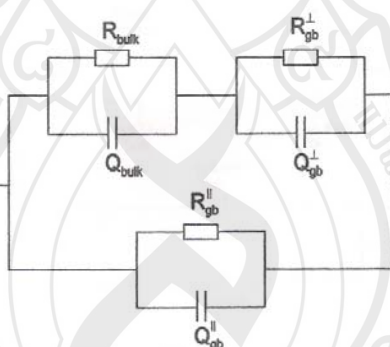
จากรูปจะเห็นว่าการเคลื่อนที่ของไอออนผ่านภายในเกรนสามารถเกิดขึ้นได้สองเส้นทางคือในทิศทางขนานหรือตั้งฉากกับขอบเกรน โดยถ้าภายในเกรนมีขนาดใหญ่กว่าขอบเกรน

ประมาณ 1000 เท่า ความต้านทานของการเคลื่อนที่ในทิศทางกับเกรนจะมีค่ามากกว่าความต้านทานในทิศตั้งฉากมาก ทำให้มีไอออนผ่านได้น้อยมาก จึงไม่น่ามาคิดเป็นความต้านทานรวม ในกรณีนี้จะได้ความต้านทานรวมเป็น

$$R_{\text{tot}} = R_{\text{bulk}} + R_{\text{gb}}^{\perp} \quad (2.6)$$

แต่ในกรณีที่พิจารณาความต้านทานของขอบเกรน ในทิศที่ไอออนเคลื่อนที่ผ่านในแนวขนานด้วย ซึ่งจะได้วงจรไฟฟ้าสมมูลดังรูปที่ 2.9 และมีความต้านทานรวมเป็น

$$R_{\text{tot}} = \frac{(R_{\text{bulk}} + R_{\text{gb}}^{\perp})R_{\text{gb}}}{(R_{\text{bulk}} + R_{\text{gb}}^{\perp} + R_{\text{gb}})} \quad (2.7)$$



(Guo & Waser, 2006)

รูปที่ 2.9 วงจรไฟฟ้าสมมูลเมื่อพิจารณาความต้านทานของขอบเกรนในทิศทางกับการเคลื่อนที่ของไอออนด้วย

2.5 เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปี (Impedance Spectroscopy Technique)

(Wattanasiriwaeach, 1997; Kamnoi, 2005)

อิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปีคือเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะทางไฟฟ้าของวัสดุเล็กทรอนิกส์ของแข็ง โดยการวัดแอมพลิจูดและเฟสที่เปลี่ยนแปลงไปจากการตอบสนองของวัสดุเนื่องจากการป้อนด้วยศักย์ไฟฟ้าที่มีความถี่ที่ค่าหนึ่ง ซึ่งนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง โดยทั่วไปจะทำการศึกษาผลของโครงสร้างทางจุลภาค อุณหภูมิ ความดัน หรืออัตราการไหลของเชื้อเพลิงที่มีต่อประสิทธิภาพการทำงานของอิเล็กโทรไลต์

ในการหาความสัมพันธ์ระหว่างผลที่ได้จากเครื่องวิเคราะห์กับสมบัติทางไฟฟ้าหรือโครงสร้างจุลภาคของวัสดุ ในขั้นตอนแรกจะต้องสร้างวงจรไฟฟ้าสมมูลที่ประกอบด้วยตัวต้านทานและตัวเก็บประจุในอุดมคติของวัสดุ ดังกล่าวข้างต้นในหัวข้อ 2.4 ซึ่งจะทำให้ทราบการตอบสนองทางไฟฟ้าแบบคร่าวๆ ก่อน

สำหรับวัสดุที่มีลักษณะผลึกรวม (Polycrystalline materials) พฤติกรรมการตอบสนองทางไฟฟ้าจะไม่เป็นไปตามแบบอุดมคติ ซึ่งมักจะพบในรูปของเชิงซ้อนอันเนื่องมาจากหลายๆ ปัจจัย เช่น เกิดจุดบกพร่องในโครงสร้าง ความเป็นเนื้อเดียวกัน สิ่งปนเปื้อน และลักษณะของขอบเกรน

2.5.1 หลักการของอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปี

หลักการของอิมพีแดนซ์มีการพัฒนามาจากหลักการของไฟฟ้ากระแสสลับ ซึ่งอธิบายการตอบสนองของวงจรไฟฟ้าต่อการเปลี่ยนแปลงกระแสหรือศักย์ไฟฟ้าในรูปของความถี่

สำหรับหลักการไฟฟ้ากระแสตรง นิยามความต้านทานโดย Ohm's law

$$E = IR \quad (2.8)$$

โดยที่ E คือ ศักย์ไฟฟ้า (V)

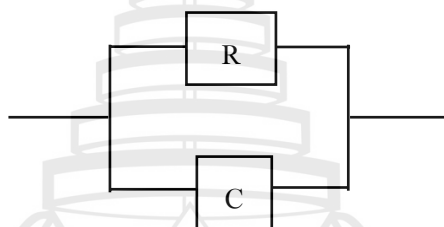
I คือ กระแสไฟฟ้า (A)

R คือ ความต้านทาน (Ω)

ในทฤษฎีไฟฟ้ากระแสสลับซึ่งความถี่ไม่เท่ากับศูนย์ มีสมการคือ

$$E = IZ \quad (2.9)$$

โดยที่ Z คือ อิมพีแดนซ์ เป็นความต้านทานในวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ ซึ่งจะวัดในหน่วยโอห์ม ตัวต้านทาน ตัวเก็บประจุ และตัวเหนี่ยวนำที่อยู่ในวงจรนี้ อิมพีแดนซ์จะแสดงค่าออกมาในรูปของเชิงซ้อน โดยมีค่าความต้านทานเป็นส่วนจริง ส่วนค่าเก็บประจุและค่าการเหนี่ยวนำเป็นส่วนจินตภาพ ซึ่งทำการวัดค่าอิมพีแดนซ์โดยการป้อนศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับให้กับเซลล์แล้ววัดกระแสไฟฟ้าที่ผ่านเซลล์ การตอบสนองต่อศักย์ไฟฟ้านี้จะออกมาในรูปของไฟฟ้ากระแสสลับ โดยจะเรียกอัตราส่วนระหว่างศักย์ไฟฟ้าต่อกระแส ว่าอิมพีแดนซ์ ซึ่งเป็นความต้านทานเชิงซ้อน และจะมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามความถี่ของศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนเข้ามา ลักษณะของการตอบสนองที่เกิดขึ้นนี้ จะมีความสัมพันธ์กับสมบัติของวัสดุ



รูปที่ 2.10 แบบจำลองวงจรไฟฟ้าสมมูล

จากรูปที่ 2.10 อิมพีแดนซ์ของตัวต้านทาน R คือ $Z_R = R$ และอิมพีแดนซ์ของตัวเก็บประจุ C คือ $Z_C = \frac{1}{i\omega C}$ ต่อกันแบบขนาน ดังนั้นสามารถเขียนสมการได้ดังนี้

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (2.10)$$

หรือ จัดรูปแบบสมการใหม่ให้อยู่ในรูปของ Z โดยแบ่งส่วนจริงกับส่วนจินตภาพ ดังนี้

$$Z = \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2} - \frac{R^2 C \omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2} i \quad (2.11)$$

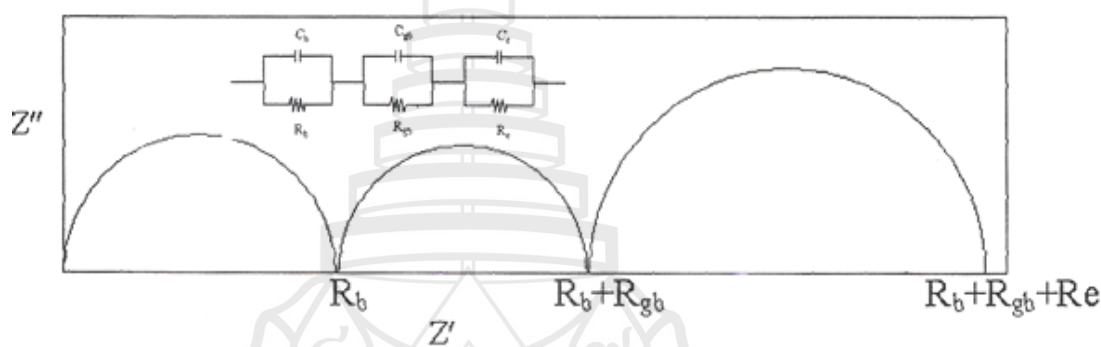
โดย

$$Z' = \text{real}(Z) = \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \quad (2.12)$$

และ

$$Z'' = \text{imaginary}(Z) = \frac{R^2 C \omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \quad (2.13)$$

เมื่อนำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟระหว่าง Z' กับ Z'' จะได้กราฟที่มีลักษณะเป็นรูปครึ่งวงกลมมีรัศมีเท่ากับ $R/2$ และมีจุดศูนย์กลางของวงกลมอยู่ที่จุด $(R/2, 0)$ ดังรูปที่ 2.11



(Kamnoy, 2005)

รูปที่ 2.11 กราฟอิมพีแดนซ์ของเซรามิกอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นแบบผลึกรวม

2.5.2 การวิเคราะห์ข้อมูล

ในวัสดุเซรามิกประเภทออกไซด์ กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์จะประกอบด้วยส่วนของครึ่งวงกลมสามวง ดังแสดงในรูปที่ 2.11 ซึ่งแต่ละชุดของวงจร RC จะเชื่อมต่อกันแบบอนุกรม โดยส่วนของครึ่งวงกลมแรกจะแทนสมบัติของเกรน ครึ่งวงกลมที่สองแทนสมบัติของขอบเกรน และส่วนของครึ่งวงกลมสุดท้ายแทนการตอบสนองเนื่องจากอิเล็กโทรด

ส่วนที่ใช้ในการหาค่าการนำไอออนคือ ครึ่งวงกลมสองส่วนแรก โดยจากกราฟสามารถหาค่าความต้านทานได้จากจุดตัดของแต่ละส่วนโค้งบนแกนจริงจะได้ R_{bulk} และ R_{gb} ตามลำดับ และหาค่าการเก็บประจุจากสมการ $\omega_{max} RC = 1$ โดยที่ ω_{max} คือความถี่สูงสุดของครึ่งวงกลมที่หนึ่งและสอง จะได้ C_{bulk} และ C_{gb}

หาค่าการนำไอออนของเกรนจากสมการ

$$\sigma_{bulk} = \frac{L}{R_{bulk} A} \quad (2.14)$$

โดยที่ σ_{bulk} คือ การนำไอออนของเกรน (S/cm)

R_{bulk} คือ ความต้านทานของเกรน (Ω)

A คือ พื้นที่หน้าตัดของขั้วทดสอบ (cm^2)

L คือ ความหนาของขั้วทดสอบ (cm)

สำหรับค่าการนำไอออนของเกรนสามารถหาได้ในลักษณะเดียวกัน โดยแทนค่าจาก R_{bulk} เป็น R_{gb}

นอกจากนี้ สามารถเขียนค่าการนำไอออนซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในรูปของเลขชี้กำลัง

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (2.15)$$

หรือ $\ln \sigma T = \ln \sigma_0 - \frac{Q}{kT} \quad (2.16)$

โดยที่ σ คือ ค่าการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ (S/cm)

σ_0 คือ ค่าคงที่หน้าเลขชี้กำลัง

Q คือ พลังงานกระตุ้นในการเคลื่อนที่ของไอออน

T คือ อุณหภูมิ (K)

k คือค่าคงที่ของโบลซ์มานน์ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.381×10^{-23} J/K

จากสมการ 2.16 เมื่อนำมาสร้างกราฟระหว่าง $\ln(\sigma T)$ กับ $1000/T$ จะได้กราฟเส้นตรง โดยที่ความชันของกราฟคือค่าพลังงานกระตุ้น โดยเรียกการสร้างกราฟลักษณะนี้ว่า Arrhenius plot

2.6 เทคนิคการเตรียมผงเซรามิก

เทคนิคที่ใช้ในการเตรียมผงเซรามิกเซอร์โคเนียที่อยู่ในรูปเสถียร มีอยู่หลายวิธีด้วยกัน เทคนิคที่นิยมใช้คือการตกตะกอนร่วม (Co-precipitate) โดยเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีนี้สารเจือมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในโครงสร้างของเซอร์โคเนีย นอกจากนี้ยังมีอีกเทคนิคหนึ่งคือเทคนิคการเคลือบผงเซรามิก (Solution coating technique) จากรายงานผลการวิจัยของ Fang และคณะ

(Fang, et al., 2005) พบว่าผงเซรามิกที่ผ่านการเตรียมด้วยผงเทคนิคนี้ เมื่อผ่านการเผาอบผนึกด้วยอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมแล้ว ลักษณะการแพร่ของสารเจือจะเกิดการกระจายตัวแบบไม่สม่ำเสมอ งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิคการเคลือบผงเซรามิก มีดังต่อไปนี้

Bowen และคณะ (1999) ใช้หลักการของการเกิดโครงสร้างแบบแก่นและเปลือก (Core – Shell) ในการปรับปรุงค่าการนำไอออนและค่าความต้านทานต่อการเปลี่ยนอุณหภูมิฉับพลัน (Thermal shock resistance) ของเซอร์โคเนียที่เจือด้วยอิตเทรีย 2.9 mol% (Y-TZP) และทำการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300–1700°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าโครงสร้างที่ได้มีลักษณะโครงสร้างแบบแก่นและเปลือก โดยบริเวณเปลือกมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล ส่วนบริเวณแก่นเป็นโครงสร้างโมโนคลินิก ซึ่งเซอร์โคเนียโครงสร้างเตตระโกนอลที่เจือด้วยอิตเทรียที่มีโครงสร้างแบบแก่นและเปลือกนี้จะมีค่าการนำไอออนของขอบเกรน และค่าความต้านทานต่อการเปลี่ยนอุณหภูมิฉับพลันสูงกว่าเซอร์โคเนียโครงสร้างเตตระโกนอลที่เจือด้วยอิตเทรียที่เตรียมด้วยวิธีอื่น

Fang และคณะ (2005) ทำการศึกษาผลการเตรียมผงเซรามิกเซอร์โคเนียที่เจือด้วยซีเรีย 12 mol% ด้วยเทคนิคการเคลือบผงเซรามิกเทียบกับตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยทำการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 15°C/min พบว่าผงเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมจะมีโครงสร้างเตตระโกนอล 100 % ในขณะที่ผงเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบประกอบด้วยโครงสร้างโมโนคลินิกและเตตระโกนอลในปริมาณ 63 % และ 37 % ตามลำดับ โดยโครงสร้างโมโนคลินิกจะอยู่ภายในเกรน และซีเรียจะกระจายอยู่ตามขอบเกรน แสดงให้เห็นว่ากระบวนการที่ใช้ในการเตรียมผงเซรามิก มีผลต่อการกระจายตัวของซีเรียในเซอร์โคเนียต่างกัน นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมอะลูมินาเพิ่มลงไปจะช่วยให้ซีเรียกระจายตัวในเกรนได้ดีขึ้นอีกด้วย

Wattanasiriwech (2008) ทำการเตรียมผงเซรามิกเซอร์โคเนียโครงสร้างเตตระโกนอล (TZP) ที่ทำให้เสถียรด้วยสารอิตเทรียเจือในซีเรีย (YDC) ด้วยวิธีการเคลือบสารละลาย โดยมีอัตราส่วนของซีเรียและอิตเทรีย คิดเป็น 8.2 และ 3.2 mol% ตามลำดับ จากนั้นทำการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300–1600°C เป็นเวลา 1, 3 และ 5 ชั่วโมง พบว่าระหว่างกระบวนการเผาอบผนึก YDC จะแพร่เข้าไปในอนุภาคของ TZP โดยความสามารถในการแพร่จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนึก ซึ่งตัวอย่างที่เผาอบผนึกที่อุณหภูมิตั้งแต่ 1300–1600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากเตตระโกนอลไปเป็นทรงลูกบาศก์ และทรงลูกบาศก์ร่วมกับเตตระโกนอลตามลำดับ

จากข้างต้นจะเห็นว่า ในการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิคการเคลือบสารละลายลงบนผงเซรามิก สารเจือจะเกิดการกระจายตัวแบบไม่สม่ำเสมอบนผงเซรามิกตั้งต้น ซึ่งมีผลต่อการเปลี่ยนแปลง

โครงสร้างของสารตั้งต้นซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณสารเจือ โดยสามารถทำให้ตัวอย่างเกิดโครงสร้างร่วมกันทั้งสองแบบเนื่องจากมีปริมาณของสารเจือต่างกัน จากลักษณะของการเกิดโครงสร้างแบบร่วมกันดังกล่าว ดังนั้นหากทำการเตรียมผงเซรามิกเซอร์โคเนียที่มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลเคลือบด้วยสารละลายของสารช่วยเสถียรในปริมาณที่เหมาะสม จึงน่าจะมีแนวโน้มที่ทำให้เกิดโครงสร้างเตตระโกนอลร่วมกับโครงสร้างแบบทรงลูกบาศก์ได้เช่นเดียวกัน นอกจากนี้เทคนิคดังกล่าวยังเป็นวิธีการที่ง่าย ไม่ยุ่งยากในการเตรียมตัวอย่างอีกด้วย

2.7 สมบัติเชิงกล

สมบัติสำคัญสำหรับวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ที่จะต้องคำนึงถึงรองลงมาจากการนำไอออนคือสมบัติเชิงกล เนื่องมาจากการใช้งานองค์ประกอบในเซลล์ที่เป็นวัสดุเซรามิกจะต้องรับแรงที่เกิดขึ้นเนื่องจากทั้งกระบวนการผลิต การขยายตัวทางความร้อนที่ต่างกับวัสดุอื่น และแรงกระทำจากภายนอก โดยความสามารถในการรับแรงสูงสุดจะแตกต่างกันไปตามสมบัติของวัสดุที่ใช้ภาวะการใช้งาน และรูปแบบเซลล์ เช่น แบบแผ่นหรือแบบท่อ ดังนั้นอิเล็กโทรไลต์ที่ดีไม่เพียงแต่มีค่าการนำไอออนสูงเท่านั้น แต่ควรมีความแข็งแรงและความต้านทานการแตกร้าวที่ดีด้วย เพราะหากอิเล็กโทรไลต์เกิดรอยร้าวหรือเกิดการแตกหักสามารถส่งความเสียหายต่ออุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้เช่นเดียวกัน

สำหรับอิเล็กโทรไลต์ที่มีเซอร์โคเนียเจือด้วยยิธรีย เช่น 8YSZ ซึ่งมีโครงสร้างเป็นทรงลูกบาศก์ จะมีค่าการนำไอออนสูง แต่ความแข็งแรงจะลดลงเมื่ออายุการใช้งานนานขึ้น เนื่องจากการขยายตัวทางความร้อนสูงทำให้เกิดความเค้นเนื่องจากความร้อน (Thermal stress) และเกิดการเติบโตของเกรน (Grain growth) นอกจากนี้การที่ไม่เกิด Transformation toughening ซึ่งจะกล่าวต่อไปในหัวข้อ 2.7.1 ยังทำให้มีความต้านทานการแตกร้าวต่ำ ในการขึ้นรูปจึงต้องมีความหนาประมาณ 150 μm เพื่อให้สะดวกต่อการเคลื่อนย้าย และการประกอบขึ้นเป็นเซลล์ สำหรับ TZP อิเล็กโทรไลต์ ถึงแม้ว่าจะมีค่าการนำไอออนต่ำกว่า 8YSZ อุ่นหภูมิการใช้งาน แต่ได้รับความสนใจเนื่องจากมีข้อดีในด้านสมบัติเชิงกล และสามารถขึ้นรูปได้บางกว่า ซึ่งจากการศึกษาความหนาของ YSZ อิเล็กโทรไลต์ฟิล์มที่มีผลต่อค่าการนำไอออน ของ Kosacki และคณะ (2005) พบว่าค่าการนำไอออนจะเพิ่มขึ้นเมื่อลดความหนาของ YSZ ฟิล์มลง ตารางที่ 2.3 แสดงสมบัติเชิงกลของ 8YSZ และ 3YSZ อิเล็กโทรไลต์

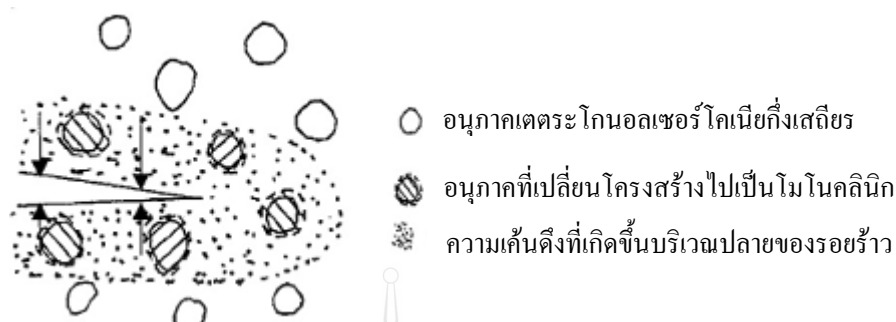
ตารางที่ 2.3 เปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้สารกลุ่มเซอร์โคเนีย

สมบัติ	ชนิดของอิเล็กทรอนิกส์	
	3YSZ	8YSZ
ขนาดเกรนเฉลี่ย	< 0.5 μm	> 5 μm
ความแข็งแรงในการหักงอ		
- อุณหภูมิห้อง	> 1 GPa	250-300 MPa
- อุณหภูมิใช้งาน 1000°C	350-400 MPa	150-200 MPa
ความต้านทานการแตกร้าว	4-5	1.3-1.6
ณ อุณหภูมิห้อง	MPa.m ^{1/2}	MPa.m ^{1/2}

(Badwal, et al., 2005; Kwon, et al., 2001)

2.7.1 กลไกการเกิดปรากฏการณ์ Transformation toughening ในเซอร์โคเนียเซรามิก

ในเซรามิกเซอร์โคเนีย จะเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากเตตระโกนอลกึ่งเสถียรไปเป็น โมโนคลินิก เมื่ออุณหภูมิลดลงหรือมีแรงกระทำต่อวัสดุ ซึ่งการเปลี่ยนโครงสร้างนี้จะทำให้เซลล์หน่วยมีปริมาตรเพิ่มขึ้นประมาณ 4-5 % เนื่องจากการเปลี่ยนขนาดเซลล์หน่วย ทำให้เกิดความเค้นอัด (Compression stress) ขึ้นในวัสดุ และหากเกิดรอยร้าวขึ้นในวัสดุ ที่บริเวณปลายของรอยร้าวจะเกิดความเค้นดึง (Tensile stress) ซึ่งต้องเอาชนะความเค้นอัดที่เกิดขึ้นนี้จึงจะสามารถเกิดต่อรอยร้าวไปได้ ดังนั้นความเค้นอัดที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยน โครงสร้าง จึงเป็นการลดความเข้มของความเค้น (Stress) และแรงขับ (Driving force) ในบริเวณดังกล่าวทำให้เกิดรอยร้าวต่อไปได้ยากขึ้น จึงทำให้วัสดุมีความต้านทานต่อการแตกร้าว (Fracture toughness) สูงดังรูปที่ 2.12



(Xue-JunJin, 2005)

รูปที่ 2.12 ความเค้นที่เหนียวทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างของเตตระโกนอลกึ่งเสถียรที่บริเวณปลายรอยร้าว

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาสมบัติเชิงกลของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารกลุ่มเซอร์โคเนีย

Shi และคณะ (Shi, et al., 1996) ศึกษาผลของโครงสร้างจุลภาค และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างระหว่างเกิดการแตกร้าวต่อค่าความต้านทานการแตกร้าวของ 3Y-TZP ที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม โดยทำการเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1450°C และ 1550°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าค่าความต้านทานการแตกร้าวจะเพิ่มขึ้นตามความหนาแน่นสัมพัทธ์ และความหนาแน่นมีผลต่อปริมาณการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างระหว่างเกิดการแตกร้าว และสัดส่วนโครงสร้างที่เกิดขึ้น โดยเมื่อความหนาแน่นมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 96 % จะมีปริมาณโครงสร้างเตตระโกนอลลดลง เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างเป็นโมนอคลินิกเพิ่มขึ้น จากการที่เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นหลังการเผาอบผงที่อุณหภูมิสูงขึ้น จึงทำให้โครงสร้างเตตระโกนอลไม่เสถียร

Singh และคณะ (Sing, et al., 1996) ศึกษาผลของภาวะการเผาอบผงและโครงสร้างจุลภาคต่อค่าความต้านทานการแตกร้าวของเซรามิกเซอร์โคเนียที่เจือด้วยอิตเทรียมความเข้มข้น 2.5 mol% โดยใช้ผงเซรามิกตั้งต้น 2 ชนิดที่เตรียมด้วยวิธีการต่างกัน คือ เตรียมด้วยวิธีการการเคลือบและวิธีการตกตะกอนร่วม โดยทำการเผาอบผงในช่วงอุณหภูมิ 1350–1600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบมีค่าความต้านทานการแตกร้าวลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผง โดยมีค่าความต้านทานการแตกร้าวสูงสุดเท่ากับ 12.2 MPa.m^{1/2} ของตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1350°C และเมื่อเผาอบผงสูงกว่า 1400°C จะเกิดการเติบโตของเกรนอย่างรวดเร็ว ในทางตรงกันข้าม ค่าความต้านทานการแตกร้าวของตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผงหรือขนาดเกรนที่โตขึ้น

นอกจากนี้ จากผลการรายงานวิจัยเรื่องเทคนิคการเคลือบอิทธิหรือสารละลายอื่นไปบนอนุภาคเซอร์โคเนีย และสมบัติเชิงกลที่ได้ เช่น ความต้านทานการแตกร้าวเป็นสิ่งที่ได้รับความสนใจ เนื่องจากเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมที่เผาภายใต้ภาวะเดียวกัน จะให้ค่าความต้านทานการแตกร้าวมากกว่า เนื่องจากสารช่วยเสถียรจะเกิดการกระจายตัวแบบไม่สม่ำเสมอ ซึ่งมีผลทำให้เกรนของเซอร์โคเนียประกอบด้วย เปลือกที่มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลและแก่นที่มีโครงสร้างเป็นทรงลูกบาศก์ ดังงานวิจัยต่อไปนี้

จากงานวิจัยของ Yuan และคณะ (Yuan, et al., 2000) ซึ่งทำการเคลือบสารละลายซีเรียที่มีความเข้มข้น 12 mol% ลงบนผงเซอร์โคเนียที่มีโครงสร้างเป็นโมโนคลินิก โดยเติมผงอะลูมินา 2 wt% เพื่อยับยั้งการเติบโตของเกรน จากนั้นเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าตัวอย่างที่ได้มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล และเมื่อศึกษาสมบัติเชิงกลเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม พบว่าตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบผงเซรามิกมีขนาดเกรนเล็กกว่า 100 nm และเล็กกว่าวิธีตกตะกอนร่วม โดยมีค่าความต้านทานการแตกร้าวเท่ากับ 11 MPa.m^{1/2} (ทำการทดสอบด้วย หัวกดวิกเกอร์ (Vicker) แรงกด 30 กิโลกรัม ในขณะที่ตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมมีค่าเท่ากับ 5.8 MPa.m^{1/2})

Huang และคณะ (Huang, et al., 2007) ศึกษาสมบัติเชิงกลของผงเซอร์โคเนียโครงสร้างโมโนคลินิกที่เคลือบด้วยอิทธิในปริมาณ 1 mol% และซีเรียในปริมาณ 4-8 mol% โดยเติมผงอะลูมินา 2 wt% เพื่อยับยั้งการเติบโตของเกรน จากนั้นเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 20 นาที พบว่าตัวอย่างที่ได้มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล โดยมีโครงสร้างทรงลูกบาศก์เกิดขึ้นเล็กน้อย และมีขนาดเกรนเฉลี่ยใหญ่ขึ้นเมื่อปริมาณซีเรียเพิ่มขึ้น โดยมีค่าเป็น 0.58, 0.64 และ 0.68 μm ตามลำดับ แต่มีค่าความต้านทานการแตกร้าว ซึ่งทดสอบด้วย หัวกด Vicker แรงกด 30 กิโลกรัม ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณซีเรีย โดยมีค่าเท่ากับ 13.96, 9.12 และ 5.17 MPa.m^{1/2} ตามลำดับ

จากดังกล่าวข้างต้นจะเห็นได้ว่าวิธีการที่ใช้ในการเตรียมผงเซรามิกมีผลต่อสมบัติเชิงกล เนื่องจากลักษณะการกระจายตัวของสารเจือที่หลังการเผาอบผงต่างกัน โดยในการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิคการเคลือบสารละลายจะมีลักษณะการกระจายตัวของสารเจือแบบไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นเทคนิคนี้จึงเป็นวิธีการหนึ่งที่สามารถใช้ในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้กับวัสดุได้

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 การวิเคราะห์สมบัติเบื้องต้นของวัตถุดิบ

วัตถุดิบที่ใช้ในงานวิจัยนี้ มีแหล่งที่มาดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ชนิดและแหล่งที่มาของวัตถุดิบ

วัตถุดิบ	ความบริสุทธิ์ (%)	แหล่งที่มา
3YSZ	99.9	TOSOH Corporation, ประเทศญี่ปุ่น
อิตเทรียมไนเตรด ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)	99.9	ALDRICH, ประเทศสหรัฐอเมริกา
ซีเรียมไนเตรด ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)	99.9	ALDRICH, ประเทศสหรัฐอเมริกา

จากตารางที่ 3.1 จะเห็นว่าซีเรียมไนเตรดที่ใช้เป็นสารตั้งต้นนั้น ซีเรียมไอออนมีประจุเป็น $3+$ เนื่องจากสารประกอบไนเตรดดังกล่าวมีความสามารถในการละลายมากกว่าการใช้ซีเรียมไอออนตั้งต้นที่มีประจุเป็น $4+$ จึงนิยมเตรียมซีเรียมไนเตรดในรูปนี้มากกว่า โดยระหว่างการให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ $70-100^\circ C$ (Kenzo, Naoyoshi & Naruo, 1999) จะถูกดึงน้ำออกจากโมเลกุล จากนั้น Ce^{3+} จะถูกออกซิไดส์โดยออกซิเจนที่อยู่ในสารละลายและจากไนเตรดไอออน (NO_3^-) กลายเป็น Ce^{4+} ในที่สุด

3.3.1 การตรวจสอบลักษณะทางกายภาพ

ทำการเตรียมตัวอย่างโดย นำผง 3YSZ ปริมาณเล็กน้อยโรยลงบนแท่นวางตัวอย่าง นำไปเคลือบทองด้วยเทคนิค Sputtering เป็นเวลา 90 วินาที โดยใช้กระแสไฟฟ้าประมาณ 15 mA จากนั้นนำไปตรวจสอบลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) (ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-5410LV)

3.3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิค XRD

ทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารตั้งต้นด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (บริษัท PANalytical รุ่น X'Pert PRO MPD ประเทศเนเธอร์แลนด์) กวาดผ่านตัวอย่างด้วยมุม 2theta ในช่วง 20–80 องศา ความละเอียดของการเพิ่มมุม (Step size) เป็น 0.0167 องศา และใช้เวลาในการรับสัญญาณแต่ละมุม (time/step) 5 วินาที

3.2 การเตรียมตัวอย่างวัสดุอิเล็กโทรไลต์

3.2.1 การเตรียมผงตัวอย่าง

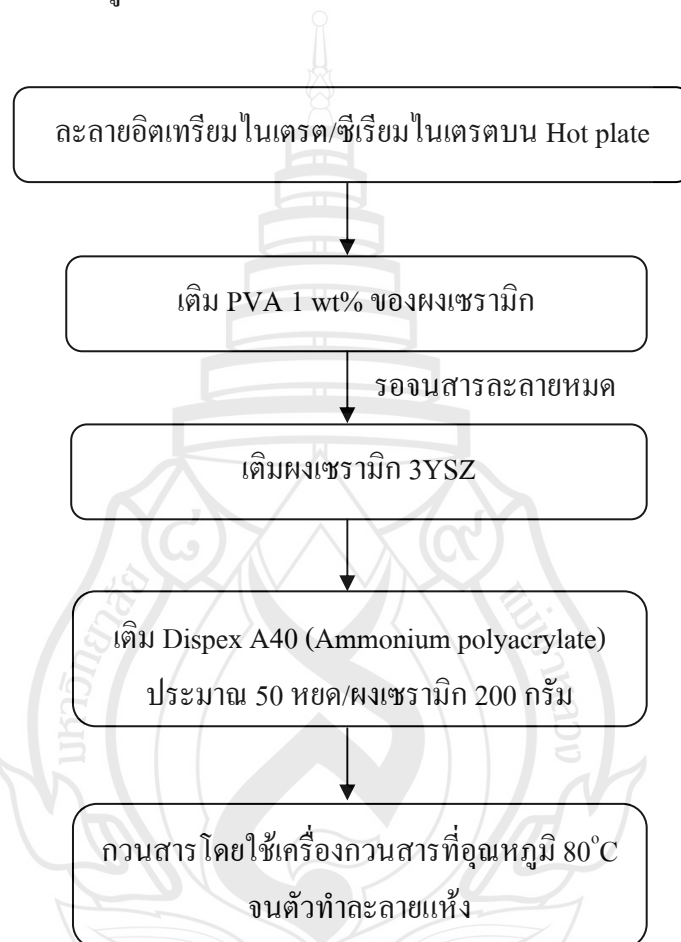
สัดส่วนโดยโมลของผงเซรามิกที่ทำการเตรียมสำหรับเป็นอิเล็กโทรไลต์ มีอัตราส่วนดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สัดส่วนโดยโมลของการเตรียมผงตัวอย่างเซรามิก

ชื่อตัวอย่าง	3YSZ	CeO ₂	Y ₂ O ₃
3YSZ	1.0	0	0
10Ce	0.90	0.1	0
5Y	0.95	0	0.05
10Ce5Y	0.85	0.1	0.05

การเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิคการเคลือบผงเซรามิก มีขั้นตอนดังนี้ ชั่งน้ำหนักวัตถุดิบในเตรตหรือซีเรียมนิเตรตให้ได้ตามสัดส่วนโดยโมลที่ต้องการ นำไปละลายบนเครื่องกวนสาร (Magnetic stirrer) โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย รอจนกระทั่งสารละลายหมดจึงเติม PVA (Polyvinyl

alcohol) 1 wt% ของผง 3YSZ ที่ต้องการเตรียม รอให้สารละลายหมดอีกครึ่งจึงเติมผง 3YSZ ลงไป หลังจากนั้นเติมสารช่วยกระจายตัว Displex A40 (Ammonium polyacrylate) ประมาณ 50 หยด/ผง เซรามิก 200 กรัม จากนั้นกวนสารทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 80°C จนสารผสมแห้ง จึงนำไปบดโกร่ง และ ร่อนผ่านตะแกรง 200 เมช (ความกว้างของช่องเท่ากับ $74\ \mu\text{m}$) ขั้นตอนในการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี เคลือบผงเซรามิกแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิคการเคลือบผงเซรามิก

3.2.2 การอัดขึ้นรูปชิ้นทดสอบ

อัดขึ้นรูปตัวอย่างด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกที่กำลังอัด 100 MPa โดยใช้ผงเซรามิก น้ำหนัก 1 กรัม และ 2 กรัมสำหรับโมลเหล็กกล้าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1.5 cm และ 2 cm ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 3.2 ซึ่งขนาด 1 cm ใช้สำหรับการทดสอบลักษณะทางไฟฟ้า และขนาด 2 cm ใช้สำหรับการทดสอบสมบัติเชิงกล โดยเครื่องอัดไฮดรอลิกที่ใช้ในงานวิจัยนี้แสดงที่รูปที่



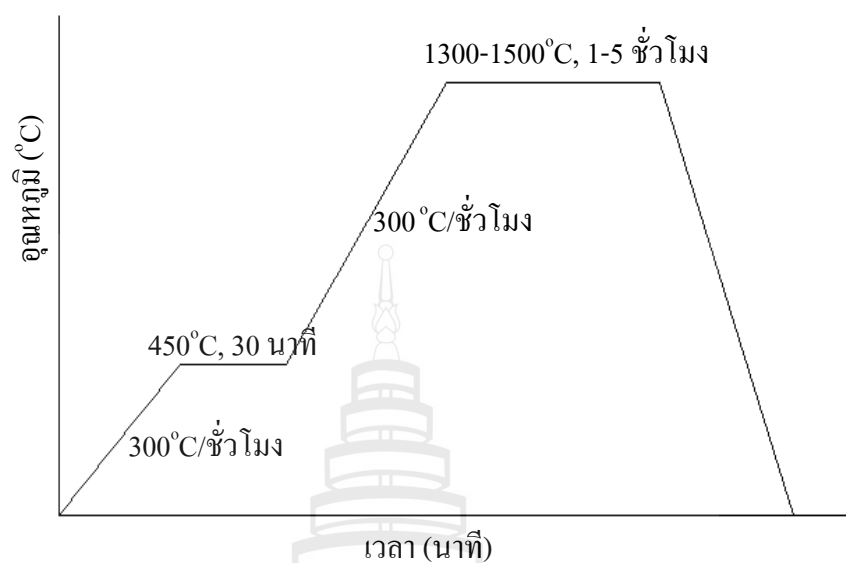
รูปที่ 3.2 โมลเหล็กกล้าสำหรับการขึ้นรูปแบบพิมพ์อัด



รูปที่ 3.3 เครื่องอัดไฮดรอลิก

3.2.3 การเผาอบพนัก

เมื่อตัวอย่างที่ได้จากการอัดขึ้นรูป ทำการเผาอบพนักที่อุณหภูมิ 1300–1500°C โดยใช้เตาไฟฟ้าภายใต้บรรยากาศปกติ (เตาสมศักดิ์ ชัพพลาย) ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5°C/min ภายใต้บรรยากาศปกติ โดยคงที่ไว้เป็นเวลา 1, 3 และ 5 ชั่วโมง หลังจากนั้นปล่อยให้เย็นลงตามปกติ รูปที่ 3.4 แสดงอัตราการให้ความร้อนของเตาเผา และเพื่อให้ง่ายต่อการอธิบาย จึงกำหนดรหัสย่อของตัวอย่างต่างๆ ดังตารางที่ 3.3



รูปที่ 3.4 กราฟแสดงอัตราการให้ความร้อนระหว่างกระบวนการเผาอบพนัก

ตารางที่ 3.3 รหัสย่อของตัวอย่างต่างๆ

รหัสย่อตัวอย่าง	อุณหภูมิการเผาอบพนัก (°C)	เวลาการเผาอบพนัก (ชั่วโมง)
5Y-131	1300	1
5Y-133	1300	3
5Y-135	1300	5
5Y-141	1400	1
5Y-143	1400	3
5Y-145	1400	5
5Y-151	1500	1
5Y-153	1500	3
5Y-155	1500	5

ตารางที่ 3.3 รหัสย่อของตัวอย่างต่างๆ (ต่อ)

รหัสย่อตัวอย่าง	อุณหภูมิการเผาอบผนึก (°C)	เวลาการเผาอบผนึก (ชั่วโมง)
10Ce-131	1300	1
10Ce-133	1300	3
10Ce-135	1300	5
10Ce-141	1400	1
10Ce-143	1400	3
10Ce-145	1400	5
10Ce-151	1500	1
10Ce-153	1500	3
10Ce-155	1500	5
10Ce5Y-131	1300	1
10Ce5Y-133	1300	3
10Ce5Y-135	1300	5
10Ce5Y-141	1400	1
10Ce5Y-143	1400	3
10Ce5Y-145	1400	5
10Ce5Y-151	1500	1
10Ce5Y-153	1500	3
10Ce5Y-155	1500	5

3.3 การวิเคราะห์ผงเซรามิกที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบผงเซรามิก

3.3.1 การวิเคราะห์ทางความร้อน

ทำการวิเคราะห์ทางความร้อนผงเซรามิก ด้วยเครื่อง Thermobalance (รุ่น TGA/STDA 851° ยี่ห้อ METTLER TOLEDO) ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 1400 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 °C/min ภายใต้บรรยากาศปกติด้วยอัตราการไหล 50 mL/min

3.4 สมบัติทางกายภาพของตัวอย่างหลังการเผาอบผนึก

3.4.1 การหาความหนาแน่นด้วยวิธีการวัดขนาด (Geometrical method)

ตัวอย่างที่ได้จากการอัดขึ้นรูป และหลังการเผาอบผนึกมีลักษณะเป็นรูปทรงกระบอก ทำการหาปริมาตรโดยการวัดความหนาและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง จำนวน 3 ครั้ง/ชิ้น ด้วยดิจิตอลไมโครมิเตอร์ (Digital micrometer) ความละเอียด 3 ตำแหน่ง ซึ่งนำหนักด้วยเครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 4 ตำแหน่ง นำค่าที่ได้มาคำนวณหาความหนาแน่นจากสมการที่ 3.1 โดยทำซ้ำ 5 ชิ้น/ตัวอย่าง เพื่อหาค่าเฉลี่ย

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

โดยที่ D คือ ความหนาแน่น (g/cm^3) (Bulk density)

m คือ น้ำหนักของชิ้นงาน (g)

V คือ ปริมาตรของชิ้นงาน (cm^3)

3.4.2 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค

ทำการเตรียมตัวอย่างโดยเริ่มด้วยการขัดผิวหน้า เพื่อให้ได้ระนาบและผิวเรียบยิ่งขึ้น โดยใช้แผ่นขัดเพชร และสุดท้ายทำการขัดมัน ด้วยผงเพชรความละเอียดสูงสุด $1 \mu\text{m}$ จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปทำการกัดผิวหน้าด้วยความร้อน (Thermal etching) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการเผาอบผนึก 100°C เป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้ให้เห็นขอบเกรน สุดท้ายนำตัวอย่างไปเคลือบทองบนผิวหน้าชิ้นงานด้วยเครื่อง Gold sputtering เป็นเวลา 60 วินาที โดยใช้กระแสไฟฟ้าประมาณ 15 mA นำตัวอย่างที่ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) (ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-5410LV)

3.4.3 การหาขนาดเกรนเฉลี่ย

หาขนาดเกรนเฉลี่ยของตัวอย่างด้วยวิธี Line interception โดยใช้ภาพถ่ายเกรนของตัวอย่างที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ลากเส้นผ่านรูปเกรนจากขอบด้านหนึ่งไปยังอีกด้านหนึ่ง และนับจำนวนเกรนที่เส้นตัดผ่าน ทำการลากเส้นผ่านเกรนในทิศทางต่างๆ จำนวนหลายเส้น จากนั้นหาผลรวมของความยาวของเส้นทั้งหมดที่ลากผ่านเกรนและจำนวนเกรนทั้งหมดที่ถูกตัดผ่าน และนำมาคำนวณหาขนาดเกรนเฉลี่ยจากสมการ (3.2)

$$\bar{d} = 1.56m \frac{\sum I_n}{\sum i_n} \quad (3.2)$$

โดยที่ $\bar{d}$ คือ ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)

m คือ กำลังขยายของภาพ (Magnification factor)

I_n คือ ความยาวของเส้นที่ลากผ่านเกรน

i_n คือ จำนวนเกรนที่ถูกตัดผ่าน

3.4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วย XRD

เตรียมชิ้นทดสอบโดยการขัดผิวหน้าด้วยแผ่นขัดเพชรเพื่อให้ได้ระนาบ จากนั้นนำไปทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (บริษัท PANalytical รุ่น X'Pert PRO MPD ประเทศเนเธอร์แลนด์) กวาดผ่านตัวอย่างด้วยมุม 2θ ในช่วง 20 – 80 องศา ความละเอียดของการเพิ่มมุม (Step size) เป็น 0.0167 องศา และใช้เวลาในการรับสัญญาณแต่ละมุม (time/step) 5 วินาที

3.4.4 การวิเคราะห์ปริมาณทางเคมี

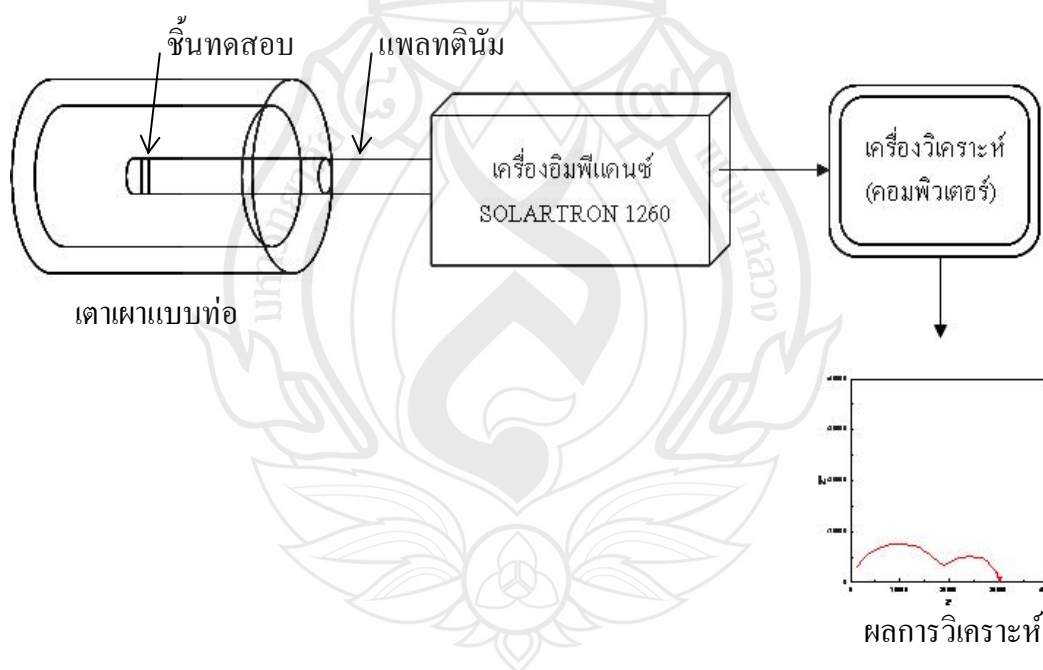
ทำการวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณที่แท้จริงของสารเจือในชิ้นงานหลังการเผาอบผกด้วยเครื่อง XRF (X-Ray Fluorescence) (ยี่ห้อ HORIBA รุ่น MESA-500W) โดยใช้เวลาในการยิงชิ้นงานเท่ากับ 300 วินาที

ทำการวิเคราะห์การกระจายตัวของสารเจือในแต่ละเกรนโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope) (ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2010) ด้วยความต่างศักย์ 200 กิโลโวลต์ ทำงานร่วมกับเครื่อง EDS (Energy Dispersed X-ray spectroscopy) (ยี่ห้อ OXFORD) โดยใช้วิธีการคำนวณของ Cliff-Lorimer ด้วยซอฟต์แวร์ ISIS

การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านขั้นแรกเตรียมชิ้นงานให้บางประมาณ 0.1 mm ด้วยแผ่นขัดเพชรจากการขัดหยาบไปจนถึงขัดละเอียดตามลำดับ จากนั้นทำการขัดเงาด้วยแผ่นฟิล์มเพชรความละเอียด 30, 15, 9, 3, และ 1 μm ตามลำดับ จากนั้นนำชิ้นงานไปยิงด้วยไอออนของอาร์กอนเพื่อให้ชิ้นงานบางลงอีก (Precision Ion Polishing System) ด้วยมุม 2 องศา และความต่างศักย์ 2 keV จนกระทั่งมีความหนาประมาณ 100 nm หรือบางจนกระทั่งอิเล็กตรอนสามารถส่องผ่านได้ เมื่อได้ความบางที่ต้องการแล้วนำชิ้นงานไปเคลือบผิวด้วยคาร์บอน แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านต่อไป

3.5 การวิเคราะห์สมบัติการนำไอออนด้วยเครื่องมือพีแดนซ์

ชุดเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ประกอบด้วย Frequency Response Analyzer (FRA) รุ่น SOLARTRON SI 1260 Impedance/Gain-phase analyzer, ที่วางตัวอย่าง (Sample holder), เครื่องวิเคราะห์ (Data analyzer) และ เตาเผาแบบท่อ (Tube furnace) แสดงในรูปที่ 3.5 ทำการเตรียมชิ้นทดสอบสำหรับการทดสอบด้วยเครื่องมือพีแดนซ์โดยนำชิ้นตัวอย่างมาทาด้วยเงินทั้งสองด้านเพื่อทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรด จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำตัวอย่างที่ได้วางลงในที่วางตัวอย่าง โดยให้ขดลวดแพลตตินัมสัมผัสที่แต่ละด้านของชิ้นทดสอบ ก่อนนำเข้าเตาเผาแบบท่อ เครื่องจะทำการเก็บข้อมูลในช่วงความถี่ของอิมพีแดนซ์ตั้งแต่ $1-10^6$ Hz ในช่วงอุณหภูมิ $250-600^{\circ}\text{C}$ โดยทำการวัดทุกๆ 50°C เครื่องวิเคราะห์จะทำการแปรผลข้อมูลออกมาในรูปของกราฟระหว่างส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'')



รูปที่ 3.5 แผนภาพจำลองระบบการทำงานของเครื่องมือพีแดนซ์

ในการวัดที่แต่ละอุณหภูมิเครื่องจะทำการวัด 2 ครั้ง โดยในการวัดครั้งที่ 2 จะต้องได้กราฟที่ทับกันสนิทกับการวัดครั้งแรก ซึ่งแสดงว่าระบบเสถียร ณ อุณหภูมิที่ทำการวัด ข้อมูลที่ได้จากกราฟคือค่าความต้านทานของเกรน (R_{gb}) และขอบเกรน (R_{bb}) นำมาคำนวณหาค่าการนำ

ไออนจากสมการที่ (2.14) และสร้างกราฟระหว่าง $\ln(\sigma T)$ กับ $1000/T$ จะได้กราฟเส้นตรง และจากค่าความชันของกราฟ นำมาหาค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy) ได้จากสมการ (2.16)

3.6 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกล

3.6.1 การวัดความแข็งแรงในการหักงอ

ทำการทดสอบความแข็งแรงของชิ้นงานด้วยเครื่อง Universal Testing Machine (บริษัท Instron รุ่น 5583 ประเทศสหรัฐอเมริกา) ด้วยวิธี Three point bending โดยใช้หัวกดแบบ Ball on ring แสดงในรูปที่ 3.6 ด้วยอัตราการเคลื่อนที่ของหัวกด 5 mm/min ชิ้นทดสอบวางบนวงแหวนรองรับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 12.5 mm โดยชิ้นทดสอบมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 16 mm ทำการทดสอบจำนวน 10 ชิ้นทดสอบ/ตัวอย่าง จากนั้นนำค่าที่ได้จากการทดสอบ มาคำนวณหาค่าความแข็งแรงจากสมการ (3.3) ของ Kirstein และ Woolley (Wattanasiriwech, 1997)

$$\sigma_{\max} = 3F \frac{(1+\nu)}{4\pi^2} \left[\frac{(1-\nu)}{(1+\nu)} \cdot \frac{(2a^2 - b^2)}{2R^2} + 2 \frac{\ln(a)}{b} + 1 \right] \quad (3.3)$$

โดยที่ $\sigma_{\max}$ คือ ความเค้นสูงสุด (MPa)

F คือ แรงกด (N)

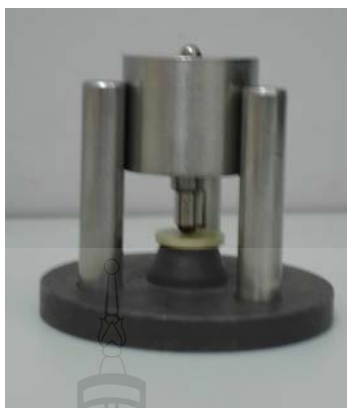
ν คือ อัตราส่วนปัวซอง

t คือ ความหนาของชิ้นทดสอบ (mm)

a คือ รัศมีวงแหวนรองรับ (mm)

b คือ t/3 (mm)

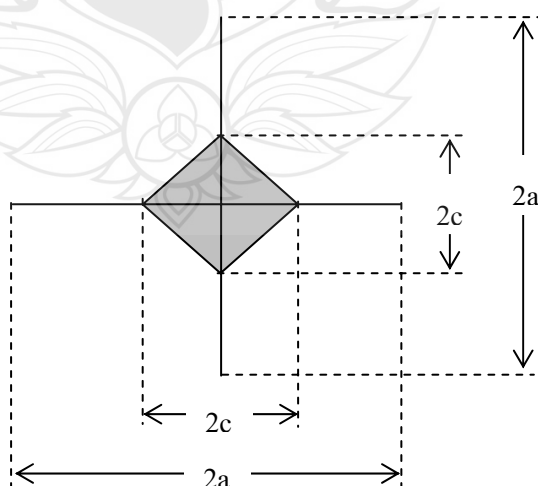
R คือ รัศมีของชิ้นทดสอบ (mm)



รูปที่ 3.6 แท่นกดแบบ Ball on ring

3.6.2 การวัดค่าความต้านทานการแตกร้าว

ค่าความต้านทานการแตกร้าวหาได้จากรอยร้าวที่เกิดขึ้นจากการกดด้วยเทคนิค Indentation โดยใช้หัวกดแบบ Vicker รูปปิรามิด ทำการเตรียมตัวอย่างโดยขัดผิวหน้าเพื่อให้ได้ระนาบและผิวเรียบยิ่งขึ้น และสุดท้ายทำการขัดมันโดยใช้ผงขัดเพชรความละเอียดสูงสุด 1 ไมโครเมตร จากนั้นนำไปทดสอบด้วยเครื่อง Micro hardness tester (บริษัท MATSUZAWA รุ่น MMT-3 ประเทศญี่ปุ่น) กดด้วยแรงขนาด 2 กิโลกรัม ทิ้งไว้เป็นเวลา 10 วินาที ที่ทำการทดสอบจำนวน 10 ครั้ง/ตัวอย่าง เพื่อหาค่าเฉลี่ย นำขึ้นทดสอบที่กดแล้วไปวัดความยาวของรอยร้าวที่เกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.7 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด จากนั้นนำค่าที่ได้มาหาค่าความต้านทานการแตกร้าวจากสมการ (3.4) (Meyers & Chawla, 1999)



รูปที่ 3.7 แบบจำลองรอยร้าวที่เกิดจากการทดสอบด้วยหัวกดแบบ Vicker

$$K_{Ic} = \delta \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{a^{3/2}} \quad (3.4)$$

โดยที่ δ = Geometrical factor (0.016 ± 0.004 เมื่อทดสอบด้วยหัวกดแบบ Vickers)

E = Elastic modulus โดยที่ $E = 200$ GPa

H = ความแข็ง (GPa)

P = แรงกด (N)

a = รังสีรอยร้าว (m)



บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์สารตั้งต้นและผลการเตรียมผงตัวอย่าง

4.1 สมบัติเบื้องต้นของวัตถุดิบ

4.1.1 องค์ประกอบ

ผงเซรามิก 3YSZ ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ผลิตโดยบริษัท TOSOH ประเทศญี่ปุ่น ซึ่งเตรียมด้วยวิธีพ่นฝอย (Spray drying) เกรด TZ-3Y-E (Easy sintering grade) ซึ่งมีผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของโดยบริษัท NANYO COMPLEX ประเทศญี่ปุ่นดังตารางที่ 4.1

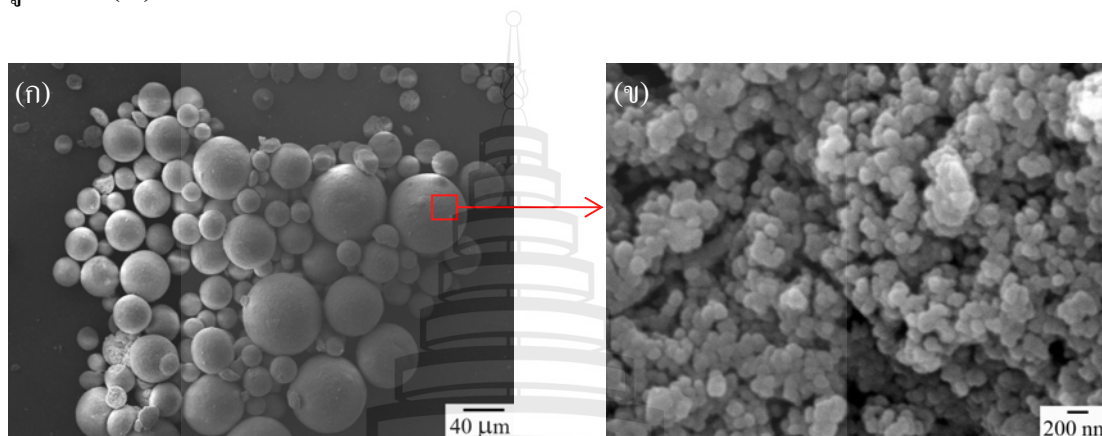
ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบของผงเซรามิก 3YSZ

องค์ประกอบ	wt%
Y_2O_3	5.26
Al_2O_3	0.251
SiO_2	0.003
Na_2O	ไม่เกิน 0.002

มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) เท่ากับ $15.1 \text{ m}^2/\text{g}$ หรือคิดเป็นขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 66.23 nm

4.1.2 ลักษณะทางกายภาพ

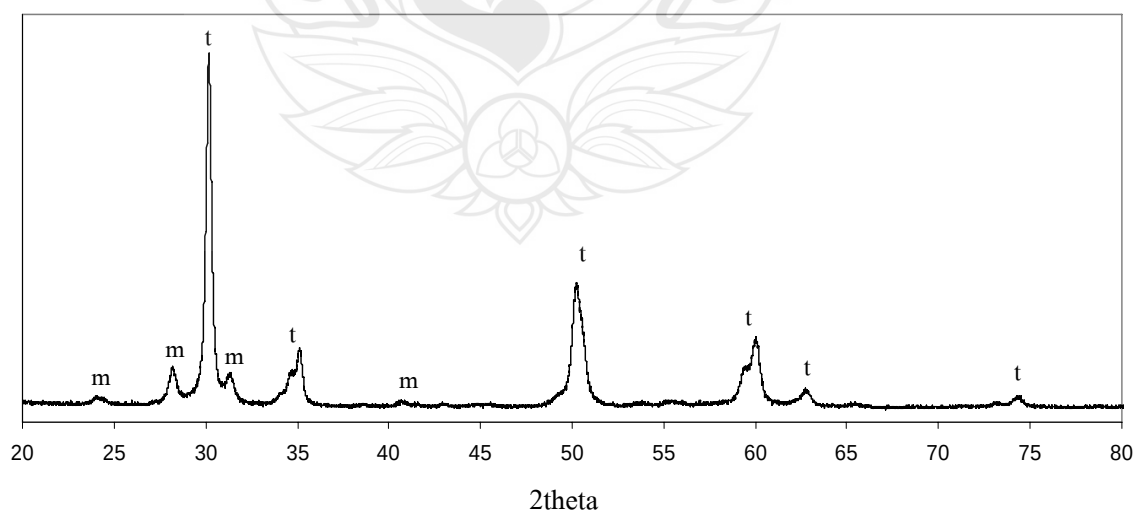
ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงลักษณะของผงเซรามิก 3YSZ ที่เตรียมวิธีปั่นฝอย มีลักษณะเป็นเกรนูล ดังแสดงในรูปที่ 4.1 (ก) โดยที่อนุภาคเกาะกลุ่มกันแบบแข็งแรง (Hard agglomerate) ซึ่งแต่ละเกรนูลจะประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็กจำนวนมากดังรูปที่ 4.1 (ข)



รูปที่ 4.1 ลักษณะผงเซรามิก 3YSZ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น

4.1.3 โครงสร้างผลึก

รูปที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงเซรามิก 3YSZ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ก่อนการเผาอบพบว่ามีผงเซรามิกมีโครงสร้างหลักเป็นเตตระโกนอล โดยมีโครงสร้างโมโนคลินิกร่วมด้วยเล็กน้อย

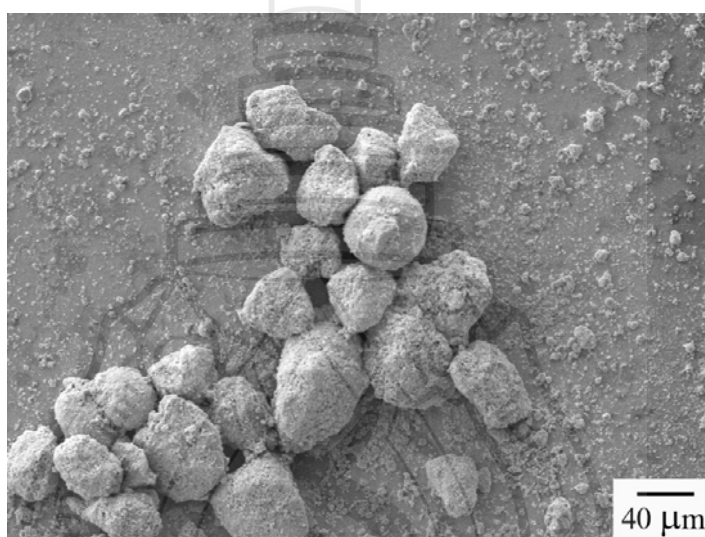


รูปที่ 4.2 โครงสร้างของผงเซรามิก 3YSZ ตั้งต้น (t = เตตระโกนอล m = โมโนคลินิก)

4.2 สมบัติของผงตัวอย่างที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบผงเซรามิก

4.2.1 ลักษณะทางกายภาพ

ผงตัวอย่างที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบผงเซรามิกยังคงมีลักษณะของการเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น ซึ่งเป็นลักษณะของผงแกรนูล แต่มีรูปร่างไม่เป็นทรงกลมเมื่อเทียบกับผง 3YSZ ตั้งต้น เนื่องจากผ่านการบดโม่และร่อนผ่านตะแกรง จึงทำให้เกิดการเสียรูป ตัวอย่างของลักษณะผงเซรามิกที่เตรียมได้แสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 ลักษณะผงเซรามิกที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบผงเซรามิกของตัวอย่าง 5Y

4.2.2 ผลการวิเคราะห์ทางความร้อน

รูปที่ 4.4-4.6 แสดงผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของผงตัวอย่าง 5Y, 10Ce และ 10Ce5Y ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.4 ผลการสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (Thermogravimetric Analysis: TGA) ของผงตัวอย่าง 5Y ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิประมาณ 600°C มีน้ำหนักหายไปประมาณ 12 % ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค DTA (Differential thermal analysis) พบว่าในช่วงนี้เกิดกระบวนการดูดความร้อน เนื่องจากเกิดการสลายตัวของความชื้น สารช่วยยึดเกาะ (PVA) ในเตรต ปฏิกริยาการสลายตัวของสารประกอบในเตรตไปอยู่ในรูปของออกไซด์ที่ตกลงในผงเซรามิก รวมทั้งสารช่วยกระจาย (Disperx A40) อย่างไรก็ตามจากผลการวิเคราะห์ทางความร้อนไม่สามารถบอกได้อย่างชัดเจนว่าจะเกิดการแพร่ของอิทธิพลที่อุณหภูมิใด อาจเนื่องมาจาก

ปริมาณสารที่เจือมีน้อยทำให้เครื่องไม่สามารถตรวจจับได้ ซึ่งจากการทบทวนผลงานวิจัยของ Wattanasiriwech และคณะ (Wattanasiriwech, et al., 2006) ซึ่งทำการเคลือบผงเซรามิกเซอร์โคเนียด้วยโซลของอิตเทรียมออกไซด์ในปริมาณ 8 mol% จากผลการวิเคราะห์โดยติดตามการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ประกอบกับการวิเคราะห์ทางความร้อนพบว่าอิตเทรียมเริ่มเกิดการแพร่เข้าไปอยู่ในโครงสร้างของเซอร์โคเนียที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000°C นอกจากนี้ ต่อมาในปี 2008 Wattanasiriwech และ Wattanasiriwech (Wattanasiriwech & Wattanasiriwech, 2008) ได้ทำการเตรียมผงเซรามิกเซอร์โคเนียโครงสร้างเตตระโกนอลที่เจือด้วยอิตเทรียมในซีเรียด้วยเทคนิคการเคลือบสารละลาย พบว่าอิตเทรียมในเตตระโกนอลจะเปลี่ยนไปเป็นอิตเทรียมออกไซด์ที่อุณหภูมิประมาณ 250°C ดังนั้นในงานวิจัยนี้สามารถทำการตรวจสอบการแพร่ของอิตเทรียมว่าสอดคล้องผลข้างต้นหรือไม่ ได้จากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่างหลังการเผาอบผก โดยจะต้องไม่พบฟิสิกของอิตเทรียมออกไซด์ และจะต้องสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเมื่อเทียบกับสารตั้งต้นเนื่องจากเกิดการแทนที่เซอร์โคเนียด้วยอิตเทรียม ซึ่งจะกล่าวต่อไปในบทที่ 5

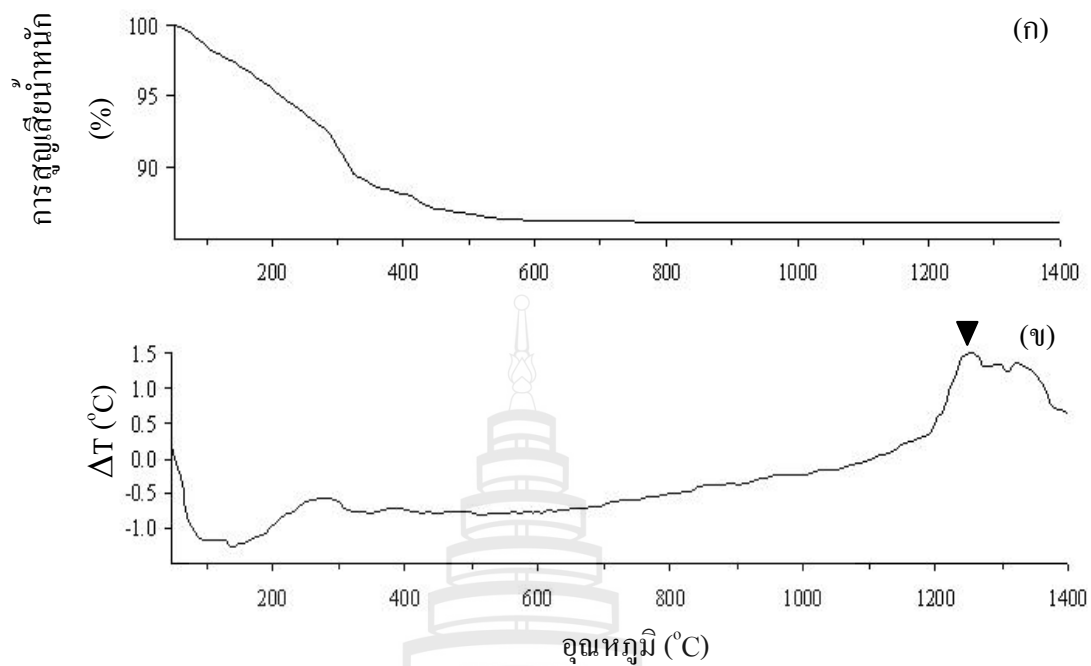
จากรูปที่ 4.5 พบว่าผงตัวอย่าง 10Ce ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงประมาณ 600°C มีมวลหายไปประมาณ 1.3 % เนื่องจากเกิดการสลายตัวของความชื้น สารช่วยยึดเกาะ (PVA) รวมทั้งสารช่วยกระจาย (Disperx A40) ที่เติมลงในผงเซรามิก และเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสารประกอบในเตตระโกนอลไปอยู่ในรูปของออกไซด์ดังกล่าวข้างต้น และจากผลการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค DTA พบว่าเกิดกระบวนการดูดความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ $900\text{--}1180^{\circ}\text{C}$ อาจเนื่องมาจากซีเรียที่เคลือบอยู่บริเวณผิวเกิดการแพร่เข้าไปในผงเซอร์โคเนีย ซึ่งสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Wattanasiriwech และ Wattanasiriwech (Wattanasiriwech & Wattanasiriwech, 2008) ที่พบว่าซีเรียจะเริ่มเกิดการแพร่ในเซอร์โคเนียที่อุณหภูมิประมาณ 1100°C

และจากรูปที่ 4.6 ผลการสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนของผงตัวอย่าง $10\text{Ce}5\text{Y}$ ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงประมาณ 600°C มีค่าประมาณ 7% ซึ่งผลการวิเคราะห์ทางความร้อน พบว่าในช่วงนี้เกิดกระบวนการดูดความร้อน อันเนื่องมาจากเกิดการสลายตัวของความชื้น สารช่วยยึดเกาะ (PVA) รวมทั้งสารช่วยกระจาย (Disperx A40) ที่เติมลงในผงเซรามิก และเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสารประกอบในเตตระโกนอลไปอยู่ในรูปของออกไซด์ดังกล่าวข้างต้น

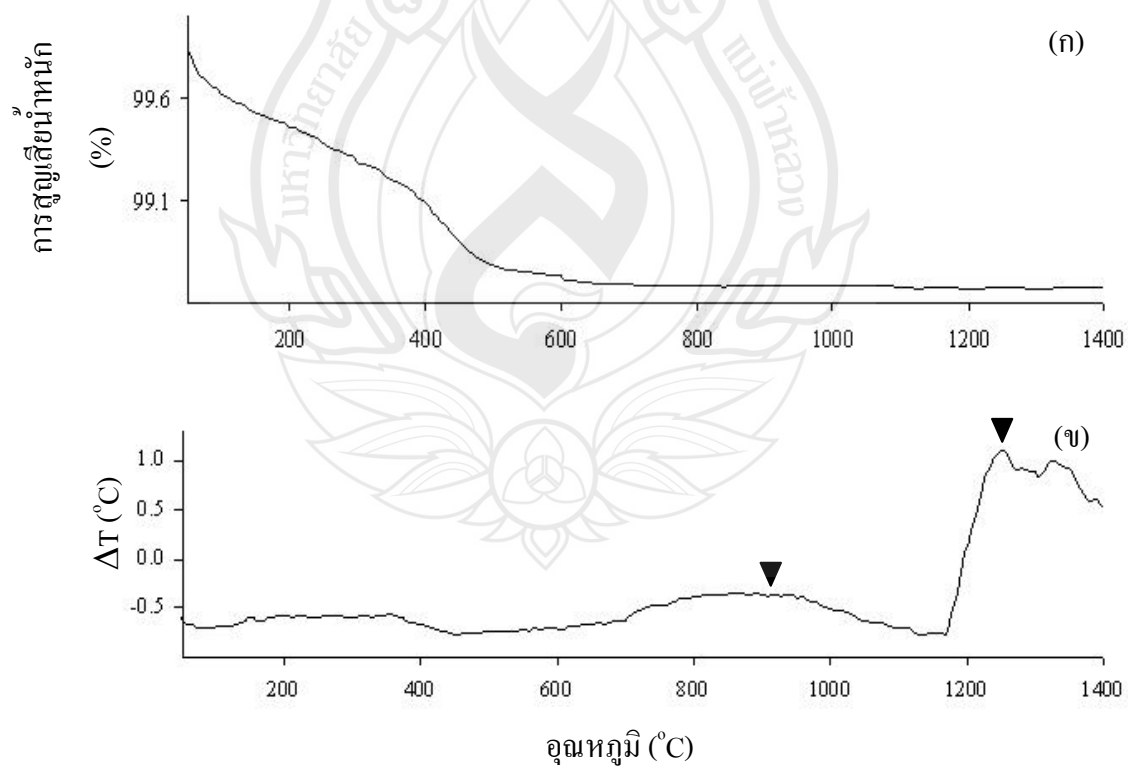
ทั้งนี้เมื่อพิจารณาจากผงเซรามิกที่เตรียมทั้ง 3 ชนิด พบว่ามีเปอร์เซ็นต์การสูญเสียมวลไม่เท่ากัน โดยเฉพาะในผงตัวอย่าง 10Ce มีการหายไปของมวลเพียง 1.3% เนื่องมาจากในการเตรียม CeO_2 จาก $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ นั้น ออกซิเจนที่มีอยู่ในสารละลายและจากในเนรตไอออนบางส่วนถูกนำมาใช้เป็นตัวออกซิไดซ์เพื่อให้เปลี่ยน Ce^{3+} ไปเป็น Ce^{4+} ดังกล่าวในหัวข้อ 3.1 ทำให้ในการเคลือบด้วยสารละลายซีเรียในเตตระโกนอลจึงมีการสูญเสียน้ำหนักน้อย นอกจากนี้ยังอาจมีผลจาก

ความชื้นของสารตั้งต่างกันด้วย จากผลของ DTA ในรูปที่ 4.4-4.6 จะเห็นว่าทุกตัวอย่างเกิดกระบวนการดูดความร้อนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 1250°C ซึ่งจากการอ้างอิงผลงานวิจัยข้างต้น คาดว่าอุณหภูมิที่เกิดการแพร่ของอิทธิพลและซีเรียในเซอร์โคเนียคือ ต่ำกว่า 1000°C และประมาณ 1100°C ตามลำดับ ดังนั้นกระบวนการดูดความร้อนที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 1250°C จึงน่าจะเกิดขึ้นเนื่องจากกลไกอื่น โดยอาจเกิดขึ้นเนื่องจาก Strain energy จากการ Recrystallisation หรือจากการเกิดการเติบโตของเกรน (Wattaasiriwech, et al., 2006)

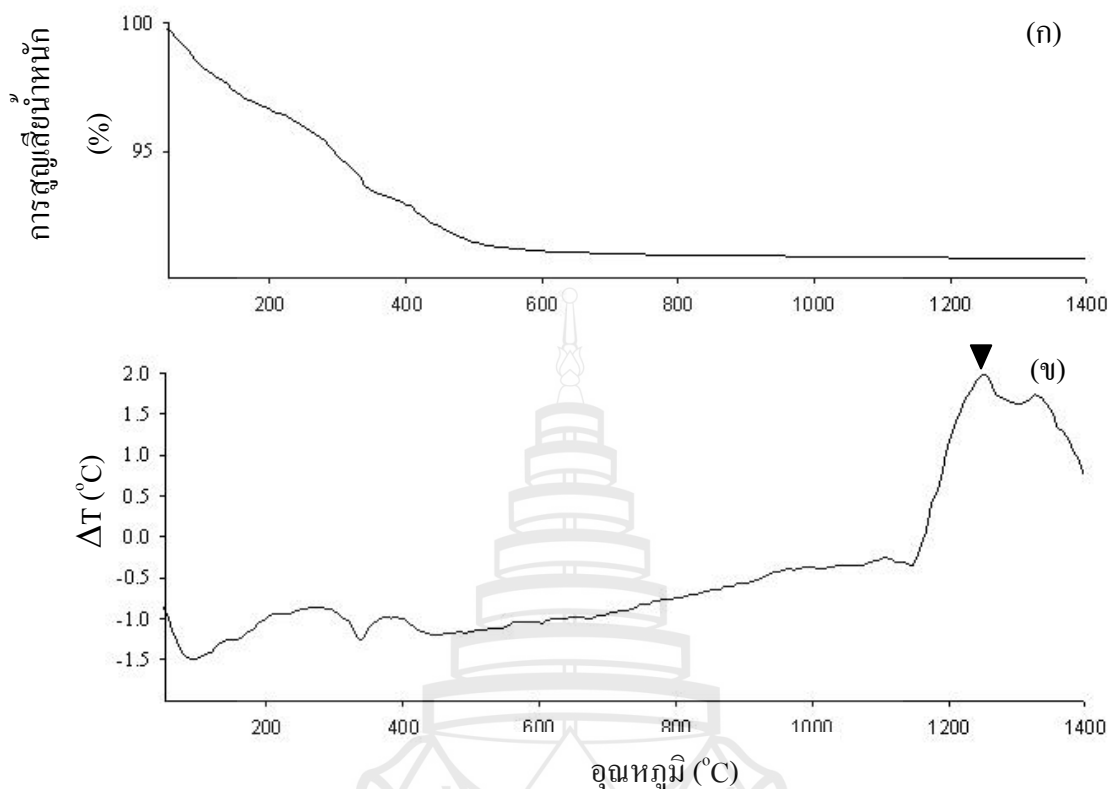
จากผลการวิเคราะห์ทางความร้อน จะได้ว่าสารที่เคลือบผงเซรามิกน่าจะเกิดการแพร่เข้าไปในโครงสร้างเซอร์โคเนียที่อุณหภูมิเฉลี่ยต่ำกว่า 1100°C ซึ่งคาดว่าที่อุณหภูมินี้เป็นต้นไปสารเจือจะสามารถแพร่เข้าไปอยู่ในโครงสร้างของสารตั้งต้นแล้ว นอกจากนี้จากข้อมูลของบริษัทผู้ผลิตผงเซรามิก 3YSZ กล่าวว่าผงเซรามิกแบบ Easy sintering grade ซึ่งใช้ในงานวิจัยนี้สามารถเผาอบผนึกเพื่อให้เกิดความหนาแน่นได้ตั้งที่อุณหภูมิต่ำถึง 1300°C ดังนั้นในการเผาอบผนึกตัวอย่างจึงเริ่มที่อุณหภูมิ 1300°C และเมื่อพิจารณาจากสมการ 2.6 และ 2.7 ซึ่งพบว่าความสามารถในการแพร่จะเปลี่ยนแปลงไปตามเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาอบผนึก จึงทำการทดลองที่อุณหภูมิและเวลาการเผาอบผนึกต่างๆ คือ $1300-1500^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1, 3 และ 5 ชั่วโมง เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดของการเผาอบผนึกสำหรับตัวอย่างที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบผงเซรามิก



รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ (ก) TGA และ (ข) DTA ของผงตัวอย่าง 5Y



รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ (ก) TGA และ (ข) DTA ของผงตัวอย่าง 10Ce



รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ (ก) TGA และ (ข) DTA ของผงตัวอย่าง 10Ce5Y

4.2.3 องค์ประกอบทางเคมี

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างหลังการเผาอบผงด้วยเทคนิค XRF พบว่ามีองค์ประกอบดังตารางที่ 4.2 พบว่ามีปริมาณสอดคล้องกับผลการคำนวณที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง (ภาคผนวก ข)

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างหลังการเผาอบผง

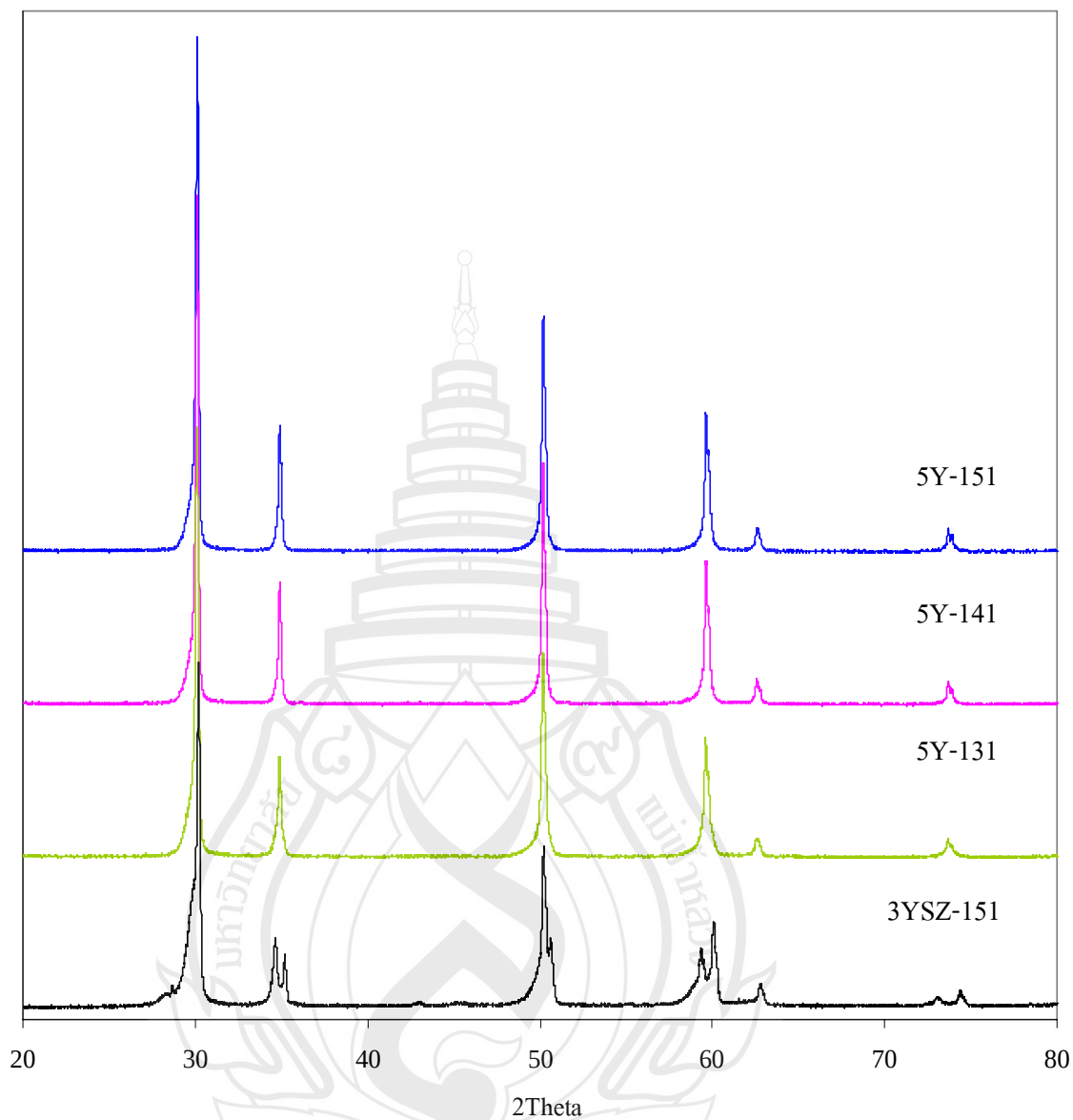
ตัวอย่าง	องค์ประกอบ (mol%)		
	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	CeO ₂
5Y	92.58	7.42	-
10Ce	87.77	2.82	9.41
10Ce5Y	80.41	7.59	12.00

บทที่ 5

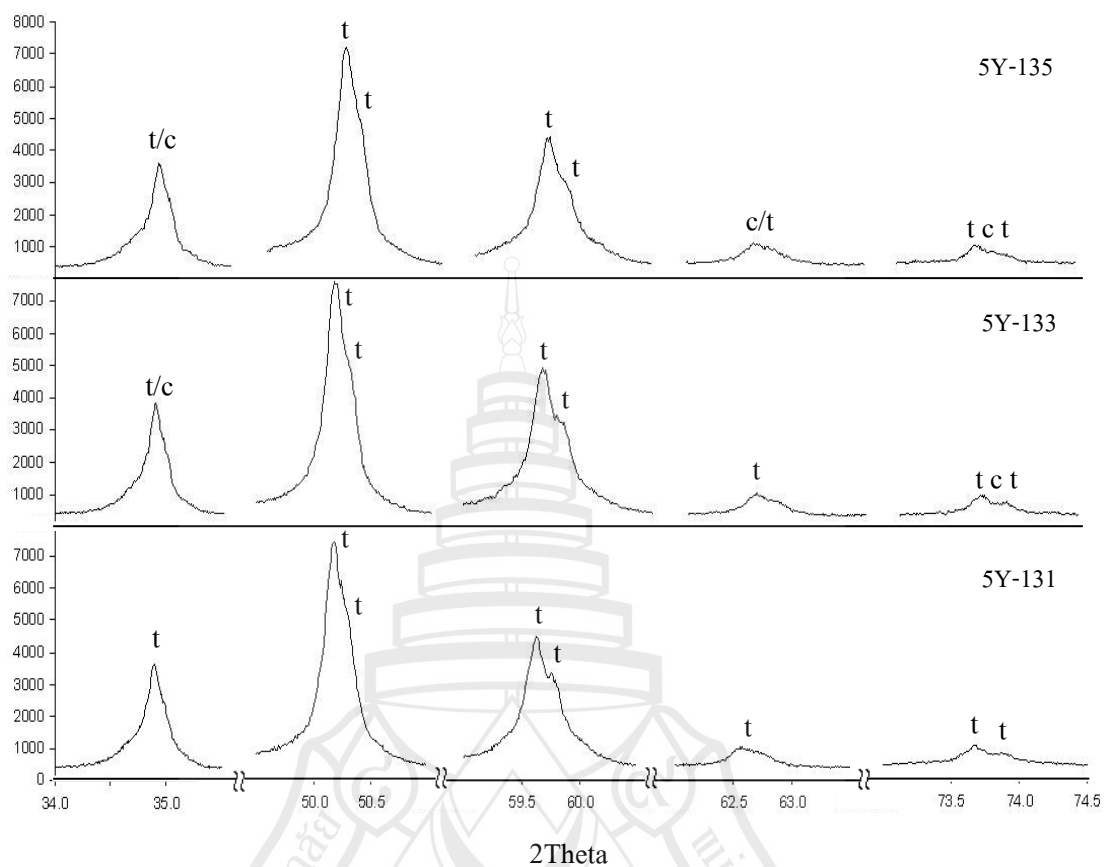
ผลการวิเคราะห์ตัวอย่าง 5Y หลังการเผาอบผืน

5.1 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง

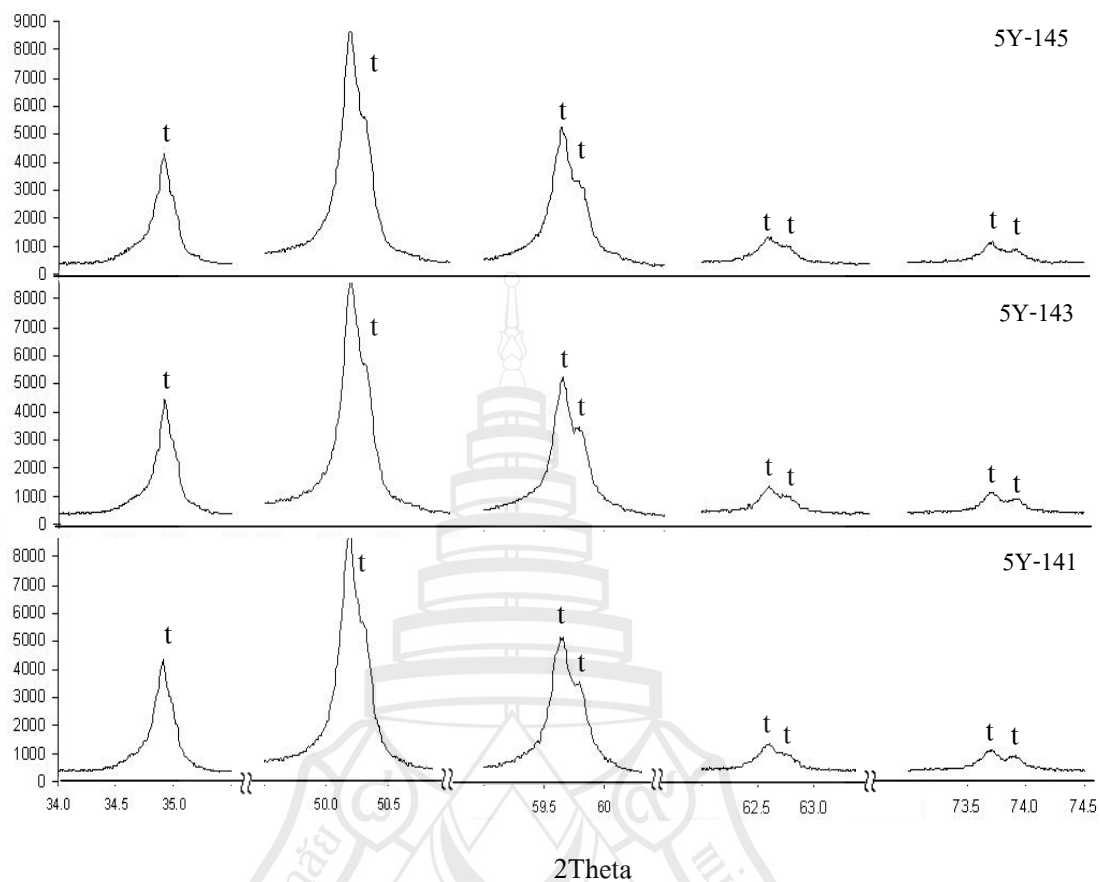
การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของตัวอย่าง 5Y หลังการเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1300–1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เทียบกับตัวอย่าง 3YSZ แสดงในรูปที่ 5.1 ไม่พบฟีกของอิตเทรียหลังการเผาอบผืนตั้งแต่อุณหภูมิ 1300°C เป็นต้นไป มีเพียงแต่การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่มีลักษณะเข้าสู่โครงสร้างทรงลูกบาศก์แสดงให้เห็นว่าเกิดการแทนที่ของอิตเทรียในเซอร์โคเนียแล้ว สอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Wattanasiriwech และคณะ (Wattanasiriwech, et al., 2006) ซึ่งกล่าวว่าอิตเทรียเริ่มเกิดการแพร่เข้าไปอยู่ในโครงสร้างของเซอร์โคเนียได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000°C และเพื่อให้เห็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่แต่ละอุณหภูมิการเผาอบผืนชัดเจนขึ้น จึงตัดมาแสดงเฉพาะฟีกที่ตำแหน่ง 2theta ต่างๆ ของตัวอย่างหลังการเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1300–1500°C แสดงในรูปที่ 5.2–5.4 ตามลำดับ จากรูปที่ 5.2 พบว่าหลังการเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าตัวอย่าง 5Y ยังคงมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลแต่มีการ Splitting ของฟีกต่างไปจากตัวอย่าง 3YSZ มาก เนื่องจากความแตกต่างของค่าคงที่แลตทิซ a และ c ลดลง โดยเกิดโครงสร้างแบบทรงลูกบาศก์ร่วมด้วยเมื่อเพิ่มเวลาการเผาอบผืน เพื่อให้เห็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างระหว่างทรงลูกบาศก์กับเตตระโกนอลชัดเจนขึ้น จึงนำผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกในช่วง 2theta เท่ากับ 72–75 องศา มาแสดงในรูปที่ 5.5 โดยจะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 1300°C เวลา 1 ชั่วโมงจะพบเพียงฟีก (400)t และ (004)t ของโครงสร้างเตตระโกนอล เมื่อเพิ่มเวลาเป็น 3 และ 5 ชั่วโมงจะพบฟีก (400)c ของโครงสร้างทรงลูกบาศก์เพิ่มขึ้น 1 ฟีก สำหรับผลการเพิ่มอุณหภูมิเผาอบผืนพบว่าตัวอย่าง 5Y จะแสดงความเป็นเตตระโกนอลมากขึ้นคือการที่ค่าคงที่แลตทิซ a และ c ต่างกันมากขึ้น โดยสังเกตจากมุม 2theta ในช่วง 72–75 จะมีการ Splitting ของฟีกมากขึ้น



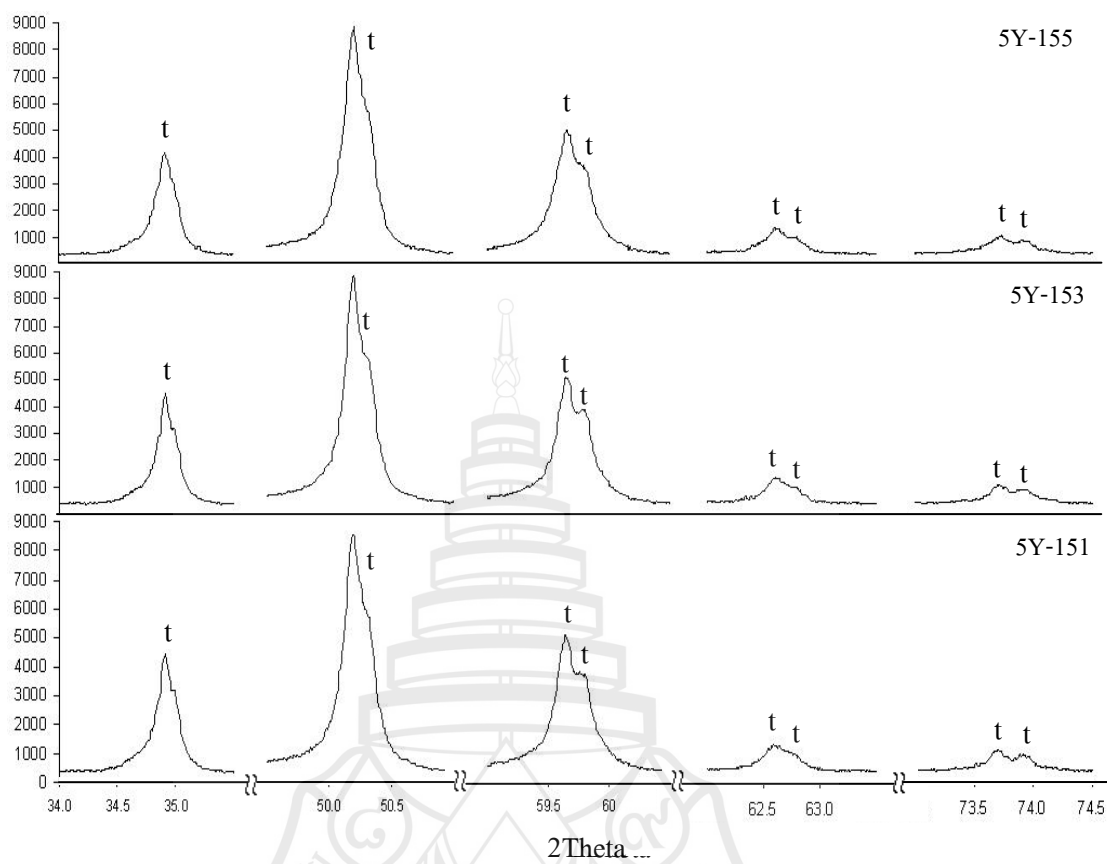
รูปที่ 5.1 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่าง 5Y หลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1300–1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ



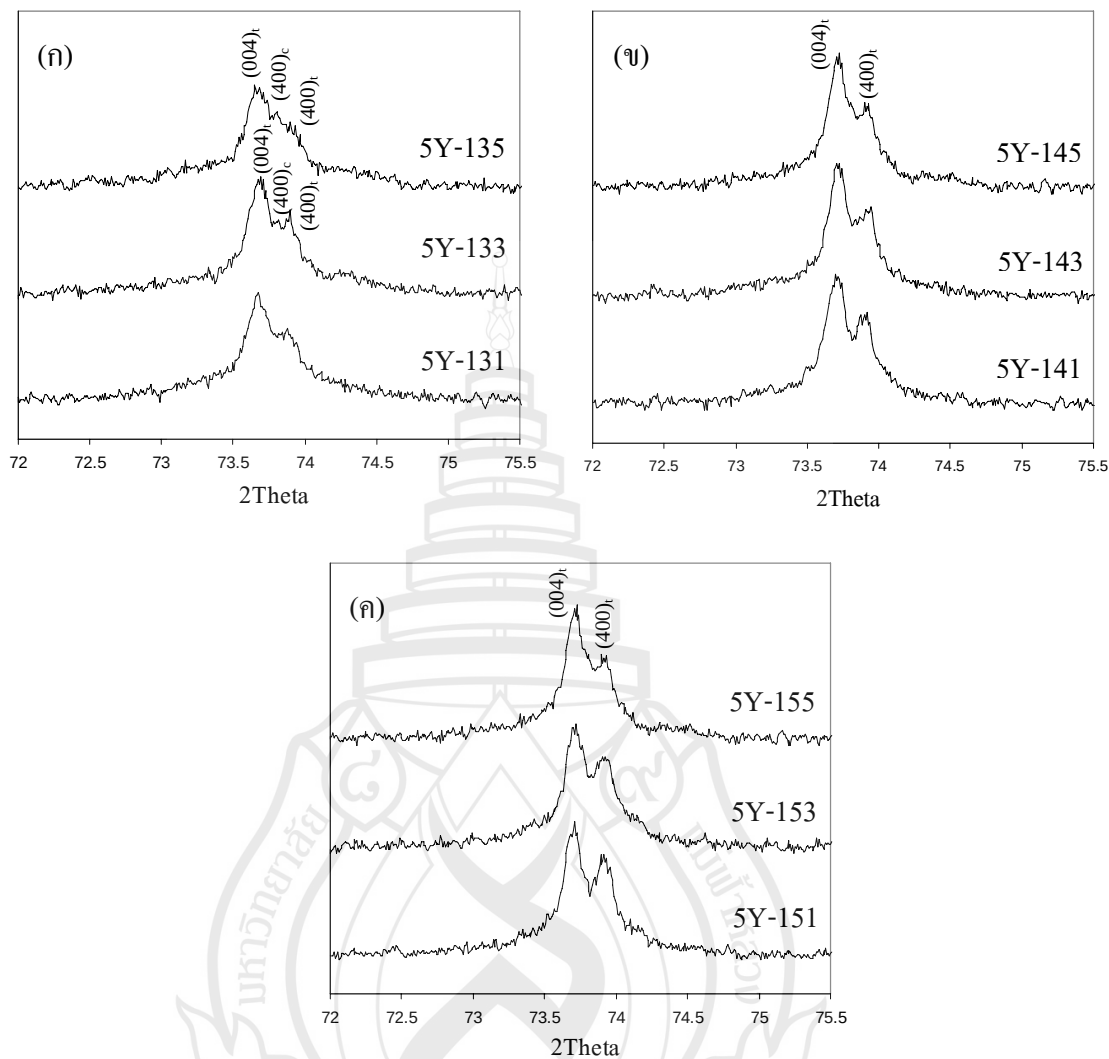
รูปที่ 5.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่าง 5Y หลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง (c = ทรงลูกบาศก์ t = เตตระโกนอล)



รูปที่ 5.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่าง 5Y หลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1400 °C เป็นเวลา 13 และ 5 ชั่วโมง (t = เติตระโกนอล)



รูปที่ 5.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่าง 5Y หลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 13 และ 5 ชั่วโมง (t = เตตระโกนอล)



รูปที่ 5.5 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่าง 5Y หลังการเผาอบพูนที่อุณหภูมิ
(ก) 1300°C (ข) 1400°C และ (ค) 1500°C

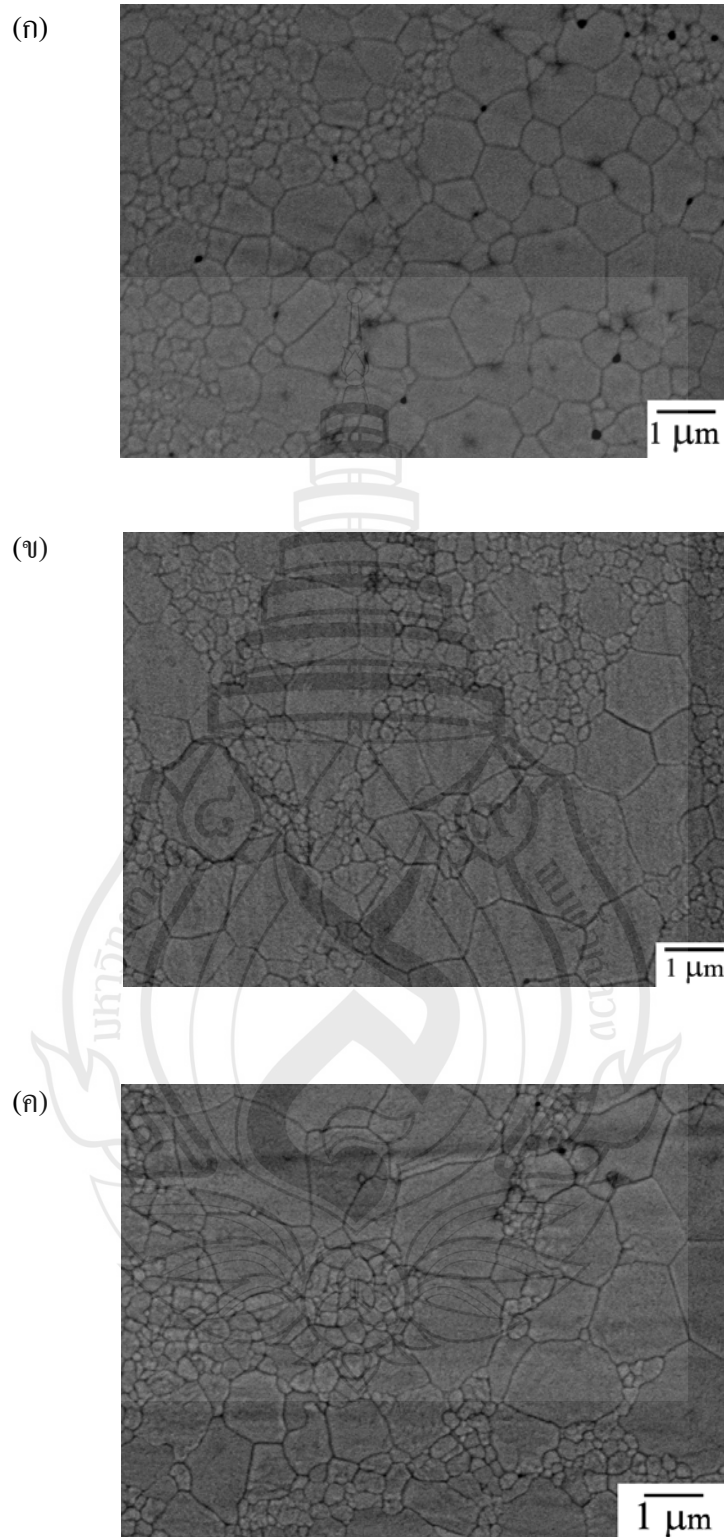
5.2 โครงสร้างจุลภาค

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด เพื่อวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง 5Y โดยผลของเวลาเผาอบผนึกต่อโครงสร้างจุลภาคที่อุณหภูมิ 1300-1500°C แสดงในรูปที่ 5.6-5.8 ตามลำดับ

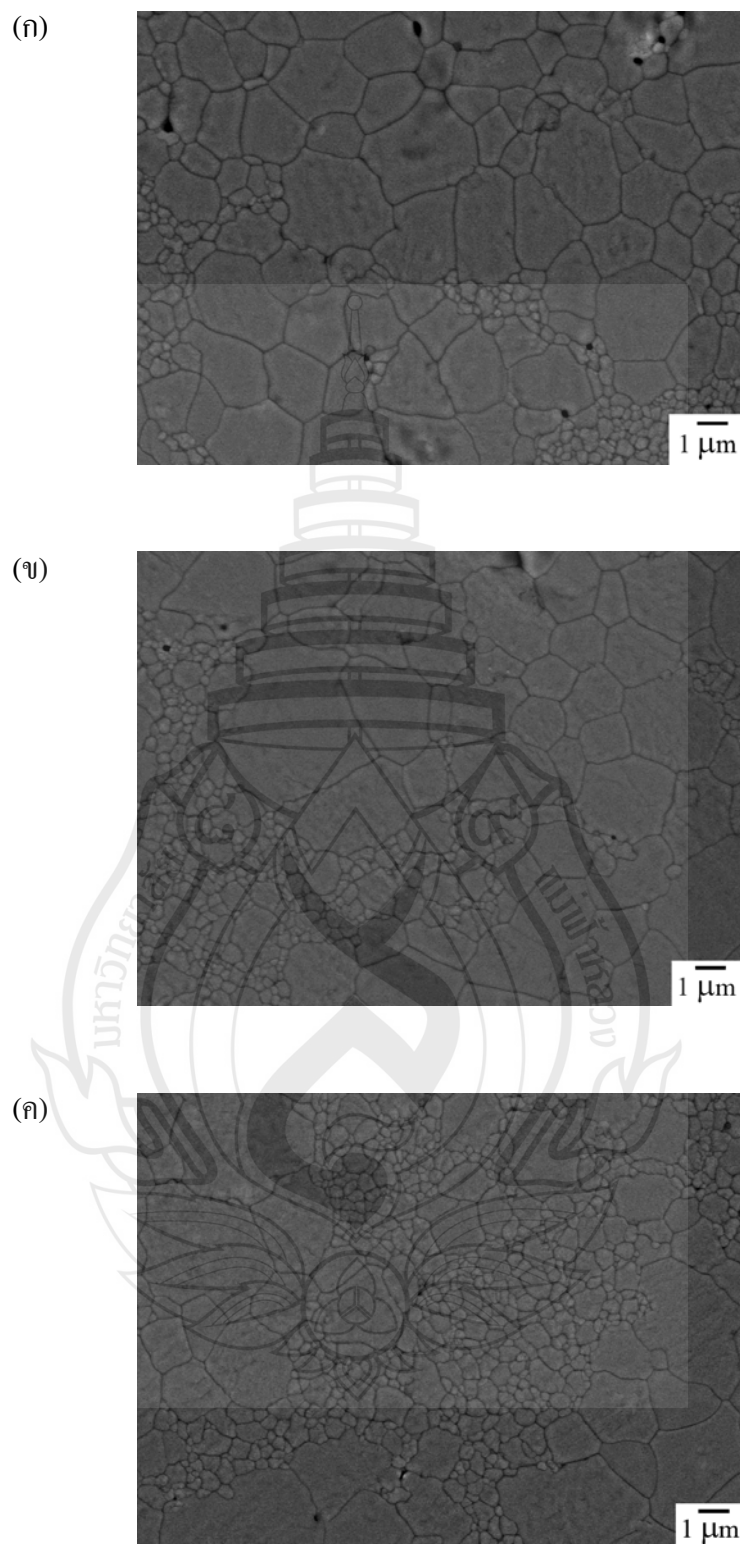
ที่อุณหภูมิการเผาอบผนึก 1300°C พบว่าตัวอย่าง 5Y มีการกระจายขนาดของเกรนไม่สม่ำเสมอ อาจเนื่องมาจากการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิคการเคลือบสารละลายลงบนผงเซรามิกตั้งต้นที่มีลักษณะการเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่นของอนุภาคเป็นเกรนรูปร่างรูปที่ 4.1 ซึ่งผงเซรามิกก่อนการเผาอบผนึกจะถูกเคลือบผิวด้วยอิตเทรียอย่างสม่ำเสมอ แต่ละเกรนูลมีขนาดเล็กใหญ่แตกต่างกันไป โดยเกรนูลขนาดใหญ่จะมีปริมาณของอิตเทรียต่อปริมาตรน้อยกว่าเกรนูลที่มีขนาดเล็ก และระหว่างการเผาอบผนึกอิตเทรียจะเกิดการแพร่จากบริเวณผิวหน้าของเกรนูลเข้าไปภายใน ปริมาณการกระจายตัวของอิตเทรียในเซอร์โคเนียที่ได้หลังการอบผนึกจึงไม่เท่ากัน โดยการอ้างอิงจากผลการศึกษาของ A.H. Chokshi (2002) ซึ่งกล่าวว่าการแยกตัวของอิตเทรียมไอออนบริเวณขอบเกรนในเซอร์โคเนียที่เจือด้วยอิตเทรีย 8 mol% จะมีปริมาณน้อยกว่าในเซอร์โคเนียที่เจือด้วยอิตเทรีย 3 mol% ซึ่งผลของการมีแยกตัวของสารเจือเจือเจือจะทำให้มีอัตราการเติบโตของเกรนสูงกว่า และให้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ K. Matsui และคณะ (K. Matsui, et al., 2008) ที่ทำการศึกษาการแยกตัวของอิตเทรียมไอออนบริเวณขอบเกรนในตัวอย่างเซอร์โคเนียที่เจือด้วยอิตเทรียเช่นเดียวกัน

จากเหตุผลดังกล่าวข้างต้นจะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณการเจืออิตเทรียในเซอร์โคเนียเพิ่มขึ้นการแยกตัวของอิตเทรียมไอออนบริเวณขอบเกรนจะลดลง ขณะเดียวกันก็จะมีอัตราการเติบโตของเกรนสูงขึ้น และเมื่อพิจารณาจากงานวิจัยนี้ที่มีปริมาณอิตเทรียเพิ่มขึ้นจาก 3 mol% เป็น 7.42 mol% ประกอบกับผลจากโครงสร้างจุลภาค จึงอาจกล่าวได้ว่าในบริเวณที่มีเกรนขนาดใหญ่เกิดขึ้นเนื่องจากมีปริมาณของอิตเทรียสูงทำให้การอัตราการเติบโตของเกรนสูงกว่าบริเวณที่มีปริมาณอิตเทรียต่ำ โดยในรูปที่ 5.9 แสดงสมมุติฐานการเกิดโครงสร้างทรงลูกบาศก์และเตตระโกนอลในตัวอย่างที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบผงเซรามิก เมื่อเพิ่มเวลาการเผาอบผนึกเป็น 3 และ 5 ชั่วโมง ขนาดเกรนโตขึ้นเล็กน้อย

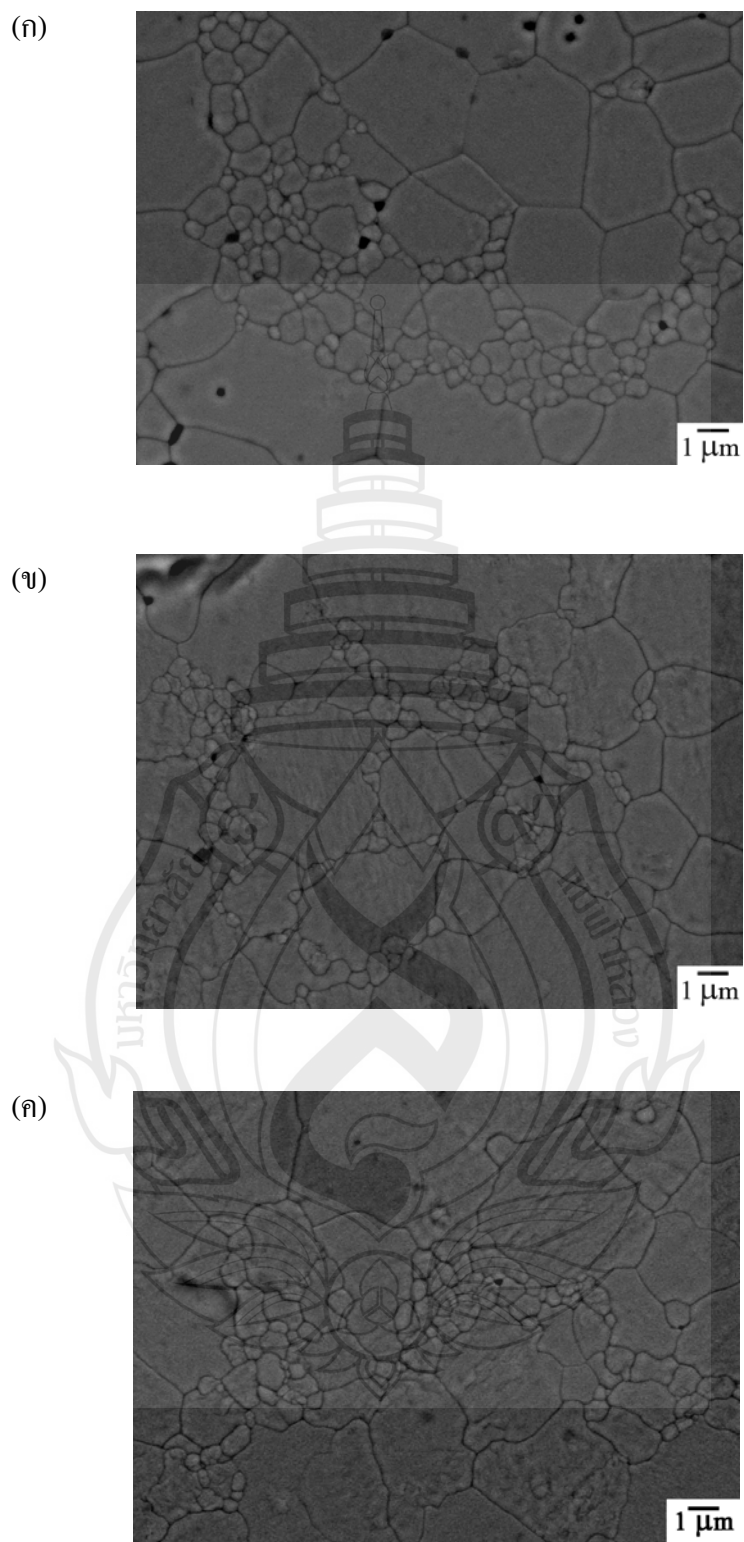
ผลของอุณหภูมิการเผาอบผนึกต่อโครงสร้างจุลภาคเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1400°C พบว่าเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นและมีขนาดเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1500°C ดังรูปที่ 5.7 และ 5.8 ตามลำดับ



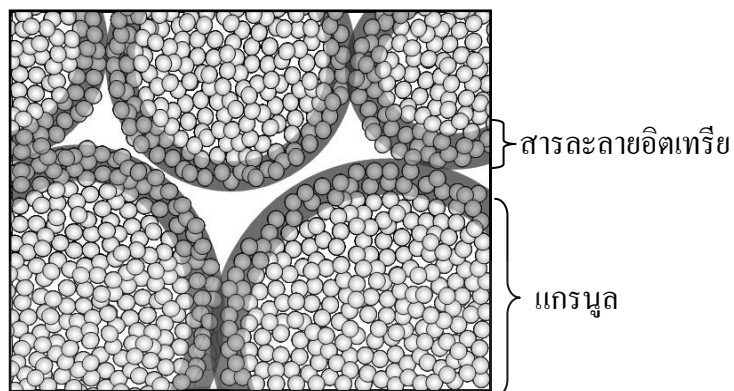
รูปที่ 5.6 โครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง 5Y เมื่อเผาอบผนึ่งที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา (ก) 1 (ข) 3 และ (ค) 5 ชั่วโมง



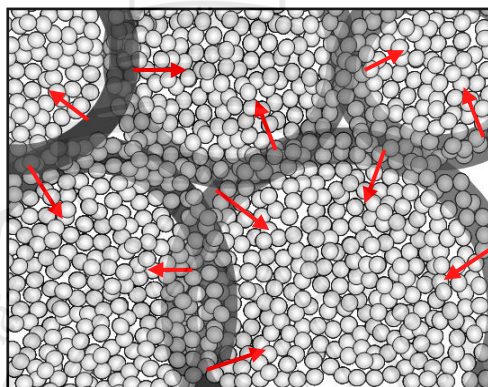
รูปที่ 5.7 โครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง 5Y เมื่อเผาอบผนึ่งที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา (ก) 1 (ข) 3 และ (ค) 5 ชั่วโมง



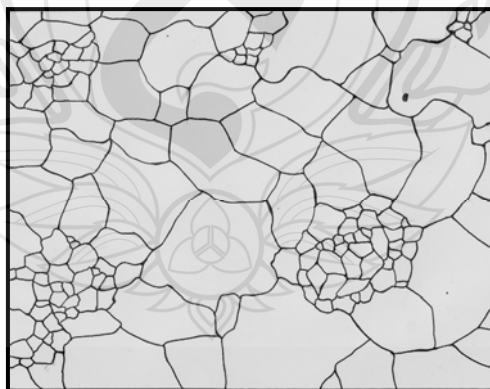
รูปที่ 5.8 โครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง 5Y เมื่อเผาอบผนึ่งที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา (ก) 1 (ข) 3 และ (ค) 5 ชั่วโมง



(ก) ลักษณะผงที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบผงเซรามิกก่อนการเผาอบพ่น



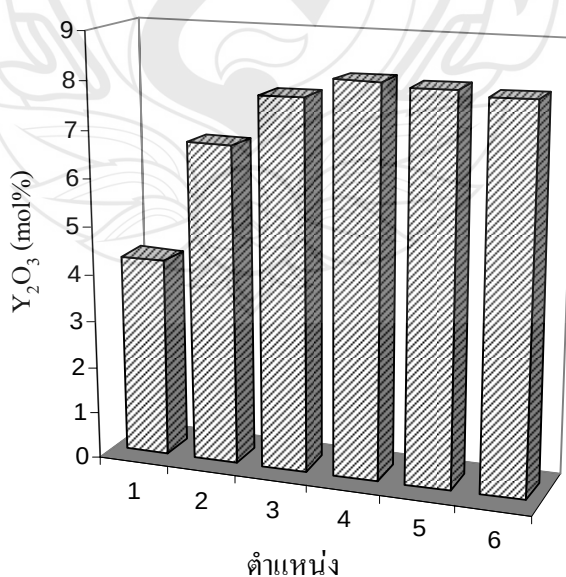
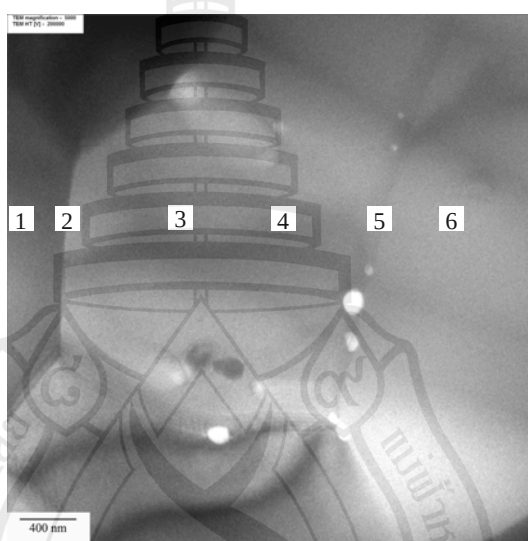
(ข) ลักษณะผงเซรามิกหลังการอัดขึ้นรูป และทิศทางการแพร่ของอิทธิฤทธิ์ระหว่างการเผาอบพ่น



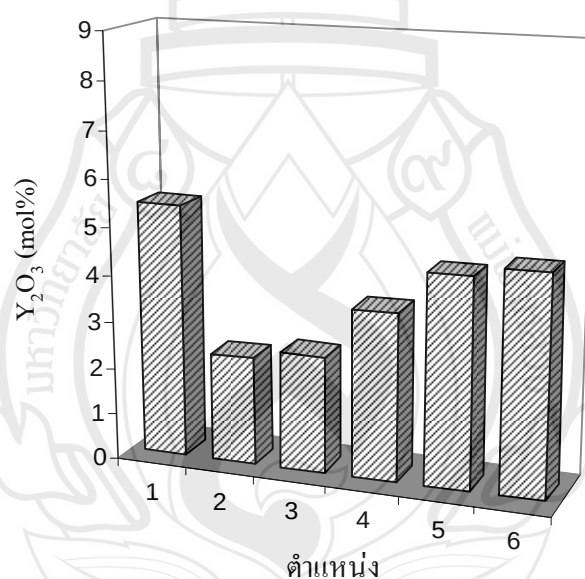
(ค) ลักษณะของเกรนที่ได้หลังการเผาอบพ่น

รูปที่ 5.9 สมมติฐานการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่างที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบผงเซรามิก

ในการตรวจสอบลักษณะการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอของอิตเทรียในเซอร์โคเนียที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบสารละลาย ทำโดยการวิเคราะห์ปริมาณของอิตเทรียที่กระจายตัวในเซอร์โคเนียของตัวอย่าง 5Y ที่เผาอบพ่นึกด้วยอุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค EDS จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ผลการวิเคราะห์ปริมาณการกระจายตัวโดยคิดเป็นเปอร์เซ็นต์โดยโมลของอิตเทรียในเซอร์โคเนียในเกรนขนาดใหญ่และขนาดเล็กแสดงในรูปที่ 5.10 และ 5.11 ตามลำดับ



รูปที่ 5.10 ผลการวิเคราะห์ปริมาณอิตเทรียภายในเกรนขนาดใหญ่

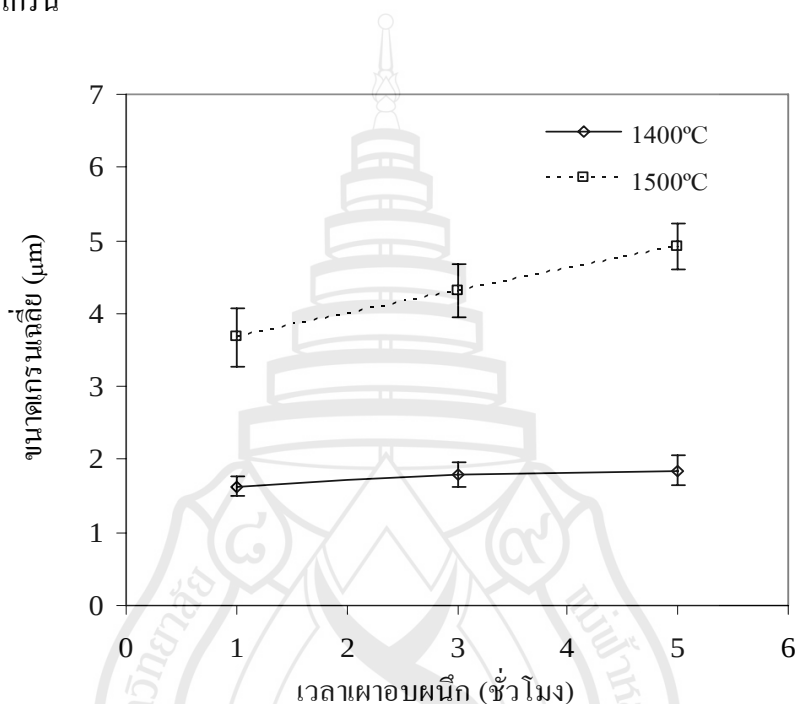


รูปที่ 5.11 ผลการวิเคราะห์ปริมาณอิตเทรียภายในเกรนที่มีขนาดเล็ก

จากผลการวิเคราะห์พบว่าในเกรนที่มีขนาดใหญ่จะมีปริมาณของอิตเทรียกระจายตัวอยู่มากกว่าในเกรนขนาดเล็กซึ่งทำให้เกิดการเติบโตของเกรน และมีปริมาณสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ปริมาณด้วยเทคนิค XRF ที่พบว่าตัวอย่าง 5Y หลังการเผาอบพูนก็มีปริมาณอิตเทรียมออกไซด์เฉลี่ยเท่ากับ 7.42 mol% ซึ่งสามารถยืนยันความเป็นไปได้ของสมมติฐานข้างต้น

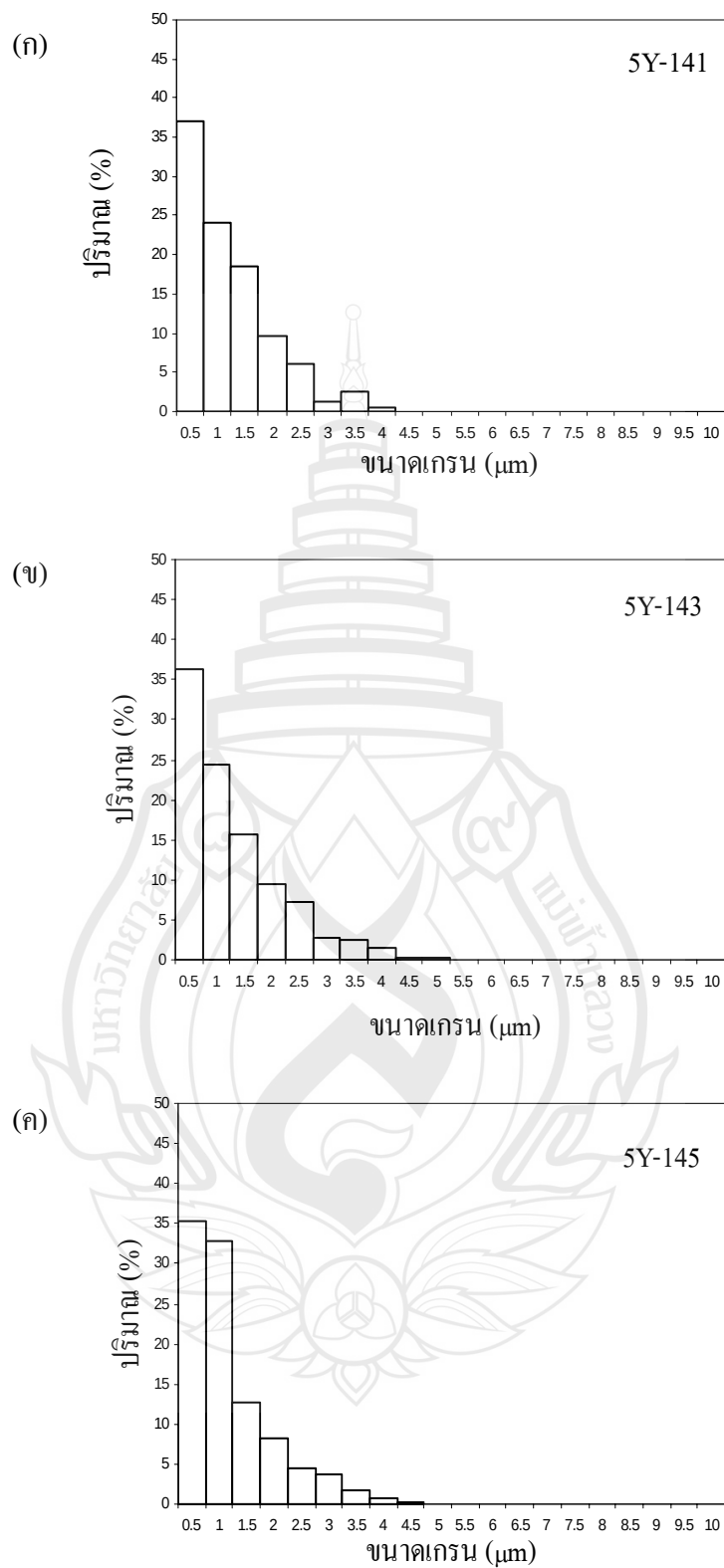
5.3 ขนาดเกรนเฉลี่ย

ผลจากการหาขนาดเกรนเฉลี่ยด้วยวิธี Line interception แสดงในรูปที่ 5.12 พบว่าที่อุณหภูมิ 1500°C เกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มเวลาในการเผาอบผนิก เนื่องจากเกิดการเติบโตของเกรน

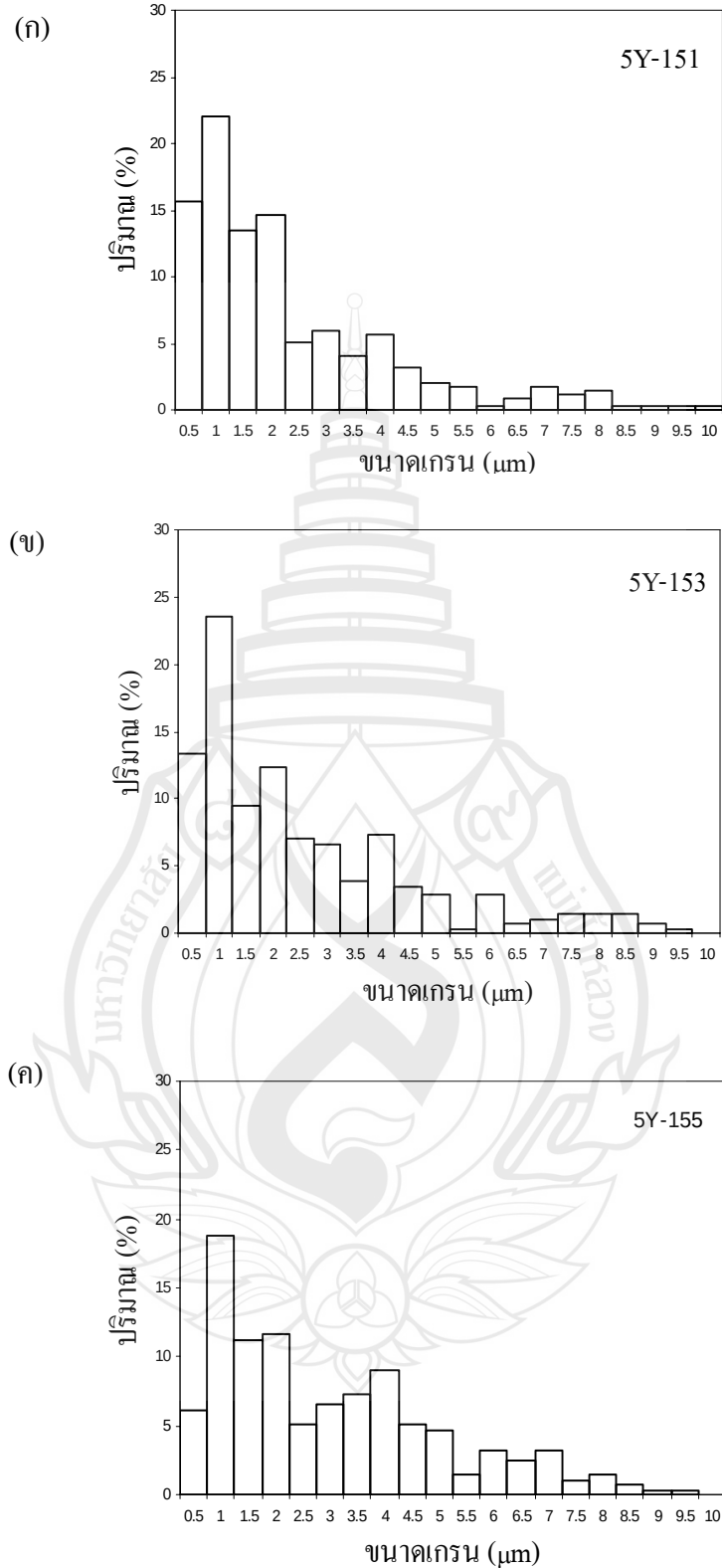


รูปที่ 5.12 ขนาดเกรนเฉลี่ยของตัวอย่าง 5Y เมื่อเผาอบผนิกที่อุณหภูมิ 1400°C และ 1500°C เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง

เนื่องจากตัวอย่าง 5Y มีขนาดเกรนไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นเพื่อให้ได้ข้อมูลมากขึ้นจึงทำการหาการกระจายขนาดของเกรนที่อุณหภูมิและเวลาการเผาอบผนิกต่างๆ ดังรูปที่ 5.13 และ 5.14 พบว่าตัวอย่าง 5Y ที่เผาอบผนิกที่อุณหภูมิ 1400°C มีเกรนขนาดเล็กกว่า 1 μm โดยเกรนขนาดใหญ่ขึ้นจะมีสัดส่วนลดลงตามลำดับ และมีขนาดเกรนใหญ่ที่สุดประมาณ 5 μm สำหรับตัวอย่าง 5Y เมื่อเผาอบผนิกที่อุณหภูมิ 1500°C เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นมากเนื่องจากเกิดการเติบโตของเกรน และมีขนาดเกรนใหญ่ที่สุดประมาณ 9.5 μm



รูปที่ 5.13 ผลของการเพิ่มเวลาเผาอบผนึกต่อการกระจายขนาดของเกรนของตัวอย่าง 5Y หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา (ก) 1 (ข) 3 และ (ค) 5 ชั่วโมง



รูปที่ 5.14 ผลของการเพิ่มเวลาเผาอบผนึกต่อการกระจายขนาดของเกรนของตัวอย่าง 5Y หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา (ก) 1 (ข) 3 และ (ค) 5 ชั่วโมง

5.4 ความหนาแน่น

ความหนาแน่นของตัวอย่าง 5Y ที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผืนิกต่างๆ แสดงในตารางที่ 5.1 พบว่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผืนิก โดยมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เฉลี่ยประมาณ 97% แต่พบว่ามีความหนาแน่นต่ำกว่าตัวอย่าง 3YSZ และ 8YSZ ซึ่งเป็นชิ้นงานที่เตรียมจากผงเซรามิกสำเร็จรูป ที่มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงกว่า 98% อาจเนื่องมาจากผงเซรามิกที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบสารละลายมีลักษณะไม่เป็นทรงกลมเมื่อเทียบกับผงตั้งต้น ดังกล่าวมาแล้วในบทที่ 4 รูปที่ 4.3 ทำให้การไหลตัวระหว่างกระบวนการอัดขึ้นรูปแย่ลง และมีการจัดเรียงตัวของอนุภาคในชิ้นงานไม่ชิดกันมากพอ จึงทำให้ความหนาแน่นที่ได้ต่ำกว่าชิ้นงานที่เตรียมจากผงเซรามิกสำเร็จรูปโดยตรง

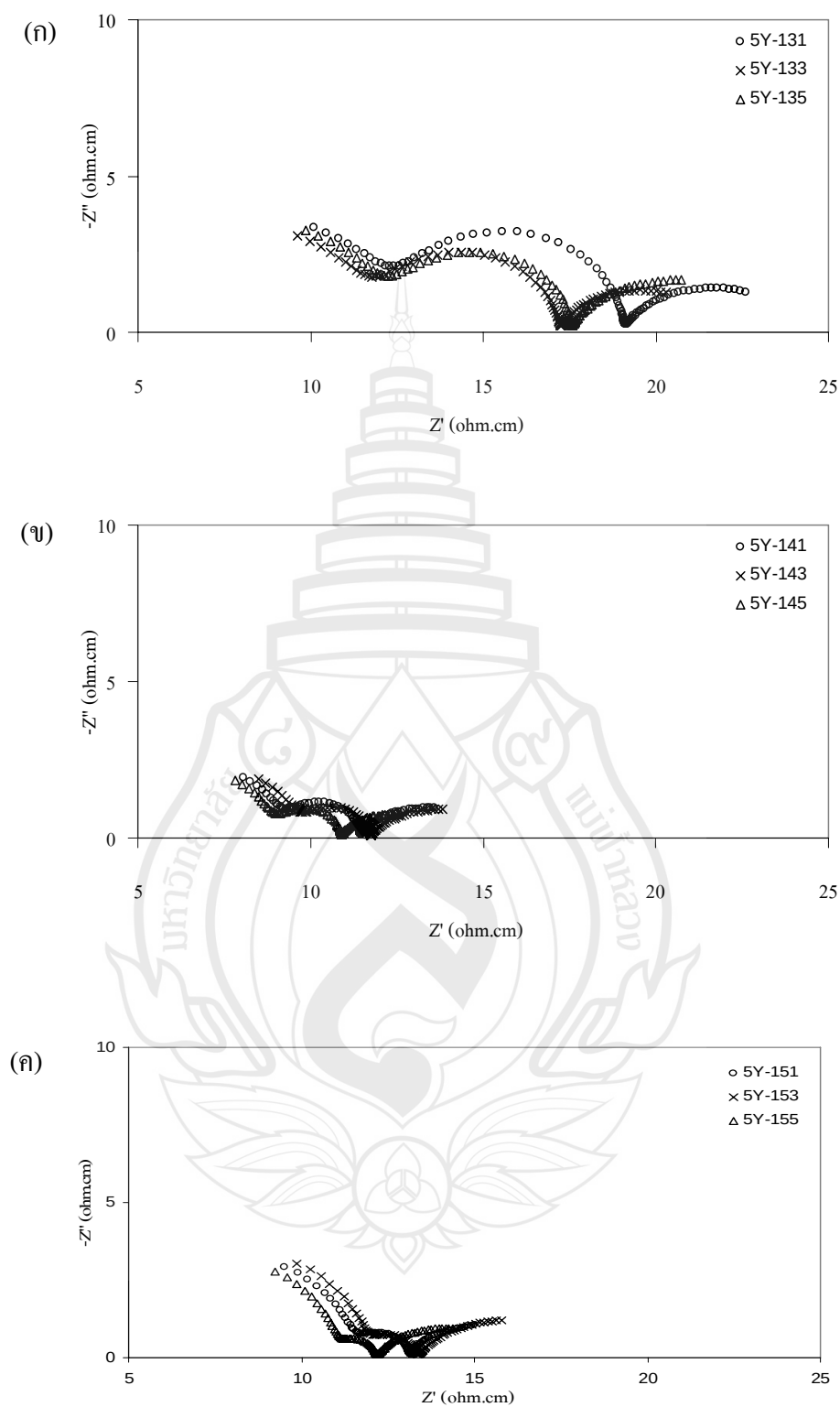
ตารางที่ 5.1 ความหนาแน่นของตัวอย่าง 5Y, 3YSZ และ 8YSZ ที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผืนิกต่างๆ

ตัวอย่าง	ความหนาแน่น (g/cm ³)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)
5Y-131	5.61 ± 0.06	95.38 ± 0.96
5Y-133	5.69 ± 0.01	96.70 ± 0.14
5Y-135	5.67 ± 0.04	96.35 ± 0.65
5Y-141	5.72 ± 0.03	97.25 ± 0.48
5Y-143	5.68 ± 0.04	96.60 ± 0.76
5Y-145	5.69 ± 0.05	96.83 ± 0.85
5Y-151	5.73 ± 0.02	97.47 ± 0.36
5Y-153	5.67 ± 0.02	96.46 ± 0.33
5Y-155	5.73 ± 0.04	97.44 ± 0.61
3YSZ-151	5.94 ± 0.02	98.94 ± 0.29
8YSZ-151	5.84 ± 0.02	98.98 ± 0.42

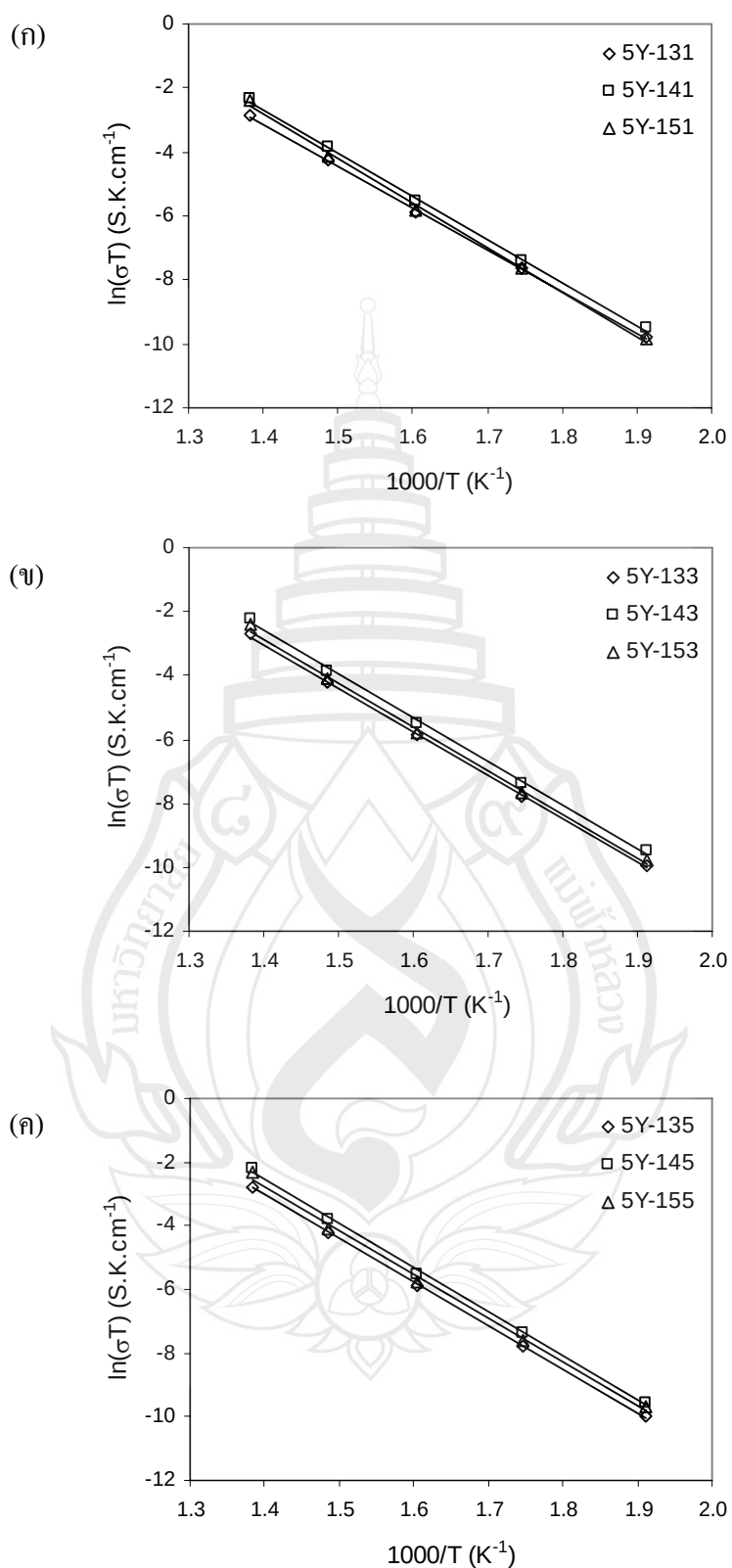
5.5 สมบัติทางไฟฟ้า

ผลการวิเคราะห์ค่าการนำไอออนของตัวอย่าง 5Y ด้วยเครื่องอิมพีแดนซ์ ในช่วงความถี่ตั้งแต่ $1\text{ Hz} - 10^6\text{ Hz}$ โดยทำการวัดทุกๆ 50°C ในช่วงอุณหภูมิ $250-600^\circ\text{C}$ รูปที่ 5.15 แสดงผลของสถานะการเผาอบผงต่อการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานเชิงซ้อนของตัวอย่าง 5Y ซึ่งทำการวัดที่อุณหภูมิ 450°C พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาอบผงตั้งแต่ 1400°C เป็นต้นไป การเพิ่มเวลาเผาอบผงจาก 1 ชั่วโมงเป็น 5 ชั่วโมง ทำให้ค่าความต้านทานภายในเกรนเพิ่มขึ้น ในขณะที่เมื่ออุณหภูมิการเผาอบผงคงที่ที่ 1300°C พบว่าค่าความต้านทานภายในเกรนเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาการเผาอบผงจาก 1 ชั่วโมงเป็น 3 ชั่วโมง และเมื่อเพิ่มเวลาเป็น 5 ชั่วโมงความต้านทานภายในเกรนจะลดลงเล็กน้อย สำหรับค่าความต้านทานของขอบเกรนมีค่าลดลงตามอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผง เมื่อพิจารณาผลของการเพิ่มอุณหภูมิเผาอบผงที่เวลาคงที่ พบว่าค่าความต้านทานภายในเกรนจะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาอบผงจาก 1300°C ไปเป็น 1400°C เนื่องจากมีความพรุนลดลงและเพิ่มขึ้นอีกครั้งเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาอบผงเป็น 1500°C เนื่องจากเกิดการโตของเกรน ทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น ส่วนค่าความต้านทานของขอบเกรนจะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผง

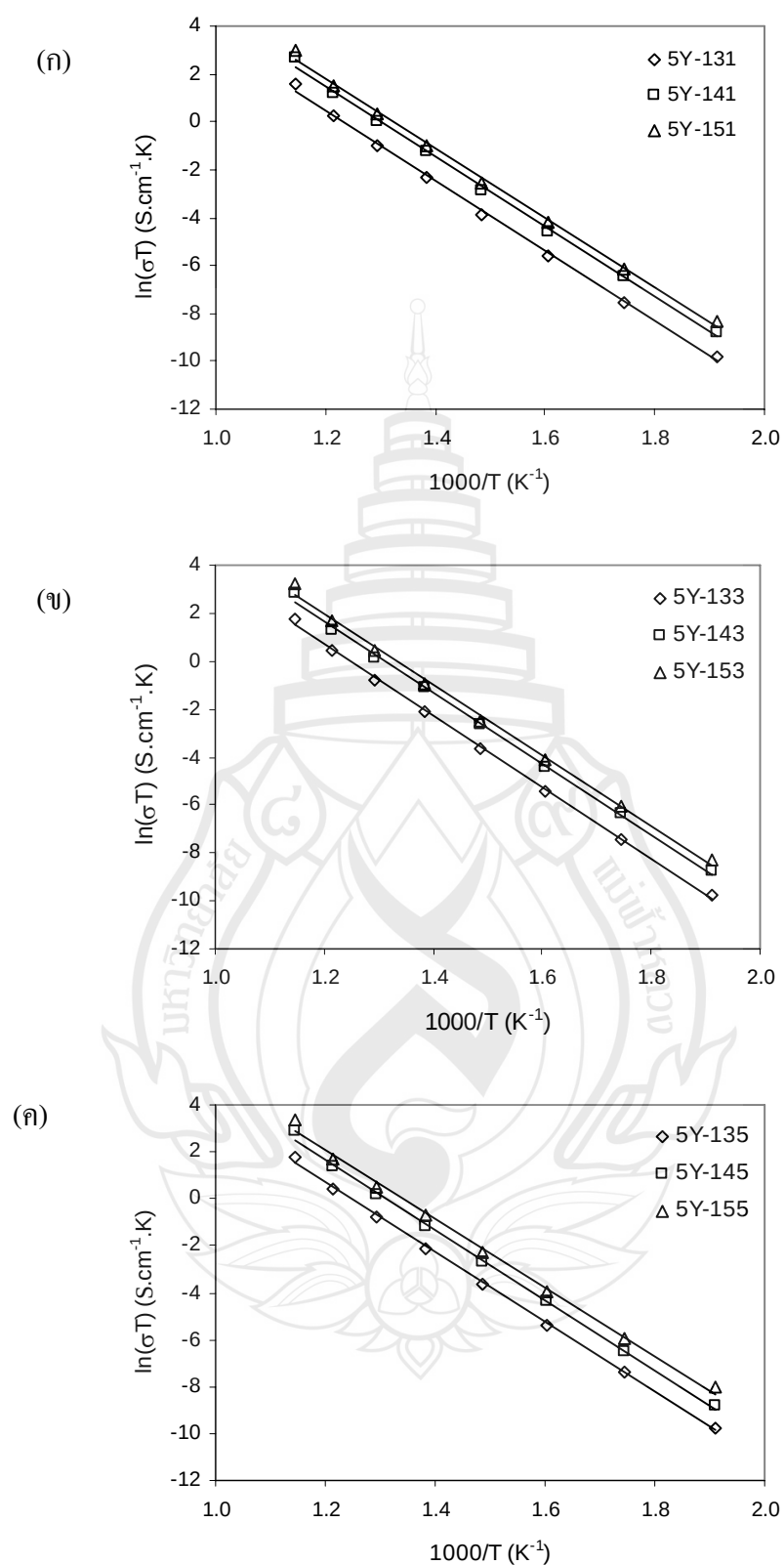
รูปที่ 5.16 และ 5.17 แสดงกราฟ Arrhenius ของค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนของตัวอย่าง 5Y ที่สถานะการเผาอบผงต่างๆ พบว่าค่าการนำไอออนภายในเกรนจะสูงสุดเมื่อเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1400°C ส่วนค่าการนำไอออนของขอบเกรนจะสูงขึ้นตามอุณหภูมิในการเผาอบผง



รูปที่ 5.15 การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานเชิงซ้อนของตัวอย่าง 5Y เมื่อเผาอบพูนิกที่อุณหภูมิ
(ก) 1300°C (ข) 1400°C และ (ค) 1500°C



รูปที่ 5.16 ค่าการนำไอออนภายในเกรนของตัวอย่าง 5Y เมื่อเผาอบที่อุณหภูมิ 1300-1500°C เป็นเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 3 ชั่วโมง และ (ค) 5 ชั่วโมง



รูปที่ 5.17 ค่าการนำไอออนขอบเกรนของตัวอย่าง 5Y เมื่อเผาอบที่อุณหภูมิ 1300-1500°C เป็นเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 3 ชั่วโมง และ (ค) 5 ชั่วโมง

ค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 450°C และค่าการนำไอออนที่อุณหภูมิ 600 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่นำไปใช้งานของตัวอย่าง 5Y แสดงในตารางที่ 5.2 โดยค่าพลังงานกระตุ้นที่คำนวณได้จากความชันของกราฟที่อุณหภูมิและเวลาการเผาอบผนึกต่างๆ แสดงในตารางที่ 5.3 พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นภายในเกรนและขอบเกรนของตัวอย่าง 5Y มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 1.18 และ 1.27 eV ตามลำดับ โดยค่าที่ได้นี้มีค่าใกล้เคียงกับตัวอย่าง 8YSZ ซึ่งเป็นชิ้นงานที่เตรียมจากผงเซรามิกสำเร็จรูปที่นิยมใช้ในเชิงพาณิชย์

ตารางที่ 5.2 ค่าการนำไอออนภายในเกรน ขอบเกรน (ที่อุณหภูมิ 450°C) และค่าการนำไอออนขอบเกรน (ที่อุณหภูมิ 600°C) ของตัวอย่าง 5Y เปรียบเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ และ 8YSZ

ตัวอย่าง	ค่าการนำไอออน ($\times 10^{-4}$ S/cm)			
	ภายในเกรน (S/cm) ที่ 450°C	ขอบเกรน (S/cm) ที่ 450°C	รวม (S/cm) ที่ 450°C	ขอบเกรน (S/cm) ที่ 600°C
5Y-131	0.78	1.35	0.50	55.02
5Y-133	0.91	1.63	0.58	64.13
5Y-135	0.87	1.66	0.57	67.16
5Y-141	1.34	3.95	1.00	170.92
5Y-143	1.49	4.50	1.12	202.82
5Y-145	1.53	4.33	1.13	205.91
5Y-151	1.24	5.08	1.00	231.69
5Y-153	1.23	5.28	1.02	280.46
5Y-155	1.36	6.87	1.13	330.24
3YSZ-151	0.97	1.06	0.51	28.86
8YSZ-151	1.15	6.60	0.98	386.78

ตารางที่ 5.3 ค่าพลังงานกระตุ้นภายในเกรนและขอบเกรนของตัวอย่าง 5Y เปรียบเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ ที่อุณหภูมิ 250 – 450°C

ตัวอย่าง	พลังงานกระตุ้นภายในเกรน (eV) (250 – 450°C)	พลังงานกระตุ้นขอบเกรน (eV) (250 – 450°C)
5Y-131	1.18	1.22
5Y-133	1.18	1.24
5Y-135	1.18	1.24
5Y-141	1.17	1.22
5Y-143	1.18	1.24
5Y-145	1.19	1.25
5Y-151	1.20	1.20
5Y-153	1.19	1.19
5Y-155	1.18	1.20
3YSZ-151	1.02	1.17
8YSZ-151	1.22	1.23

5.5.1 ผลการเติมอิตเทรียในปริมาณ 5 mol% ต่อสมบัติทางไฟฟ้า

1. ค่าการนำไอออนภายในเกรน

ผลการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานเชิงซ้อนเมื่อวัดที่อุณหภูมิ 450°C ของตัวอย่าง 5Y และ 3YSZ หลังการเผาอบผนึกด้วยอุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 5.18 พบว่าค่าความต้านทานภายในเกรน (R_{gr}) ของตัวอย่าง 5Y มีค่าต่ำกว่าตัวอย่าง 3YSZ โดยคาดว่าเนื่องมาจากการเจือด้วยอิตเทรียในตัวอย่าง 5Y ซึ่งจะเกิดการละลายของแข็งระหว่างอิตเทรียและเซอร์โคเนีย โดยอิตเทรียจะเข้าไปแทนที่อะตอมของเซอร์โคเนียในโครงสร้าง ผลึกทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนเพิ่มขึ้นตามสมการ 2.4 เกิดการนำไอออนได้ดีขึ้น ค่าความต้านทานจึงลดลง แต่เมื่อพิจารณาจากค่าพลังงานกระตุ้นภายในเกรนตามตารางที่ 5.2 พบว่าตัวอย่าง 5Y-151 กลับมีค่ามากกว่าตัวอย่าง 3YSZ โดยตัวอย่าง 5Y-151 มีค่าเท่ากับ 1.20 eV และใกล้เคียงกับตัวอย่าง 8YSZ ที่มีโครงสร้างเป็นทรงลูกบาศก์ ในขณะที่ตัวอย่าง 3YSZ มีค่าเท่ากับ 1.02 eV โดย

ค่าพลังงานกระตุ้นนี้เป็นค่าคำนวณได้จากความชันของกราฟตามสมการ 2.16 จากการพล็อตกราฟเปรียบเทียบค่าการนำไอออนภายในเกรนระหว่างตัวอย่าง 5Y และ 3YSZ ดังแสดงในรูปที่ 5.19 จะเห็นว่าที่อุณหภูมิต่ำ 250°C ตัวอย่าง 5Y มีค่าการนำไอออนต่ำกว่าตัวอย่าง 3YSZ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจนถึง 600°C พบว่าตัวอย่าง 5Y กลับมีค่าการนำไอออนสูงกว่า ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้ความชันของกราฟไม่เท่ากัน ค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้จึงต่างกัน โดยสาเหตุที่ทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นของตัวอย่าง 5Y สูงขึ้นสามารถอธิบายได้ดังนี้

เนื่องจากในตัวอย่าง 5Y มีโมลรวมของอิตเทรียมเท่ากับ 7.42 mol% และใกล้เคียงกับตัวอย่าง 8YSZ ที่มีอิตเทรียมอยู่ 8 mol% ซึ่งมีปริมาณการกระจายตัวของ Y'_{Zr} และ $V^{\bullet\bullet}_O$ เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ โดยไอออนของอิตเทรียมมีประจุไฟฟ้าเป็นลบ และช่องว่างออกซิเจนมีประจุไฟฟ้าเป็นบวก การที่ทั้งสองไอออนนี้มีประจุตรงข้ามกันทำให้เกิดแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิต และแรงคูลอมบ์เกิดขึ้นระหว่าง Y'_{Zr} และ $V^{\bullet\bullet}_O$ เนื่องจากมีประจุตรงข้ามกัน ทำให้เกิดการรวมตัวกันของทั้งสองไอออนตามสมการ 5.1 และการรวมตัวนี้มักเกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นในการเคลื่อนที่ของช่องว่างออกซิเจนจึงต้องการพลังงานเพิ่มขึ้นเพื่อที่จะต้องเอาชนะแรงดึงดูดดังกล่าว ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้พลังงานกระตุ้นภายในเกรนของตัวอย่าง 5Y มีค่ามากกว่าตัวอย่าง 3YSZ



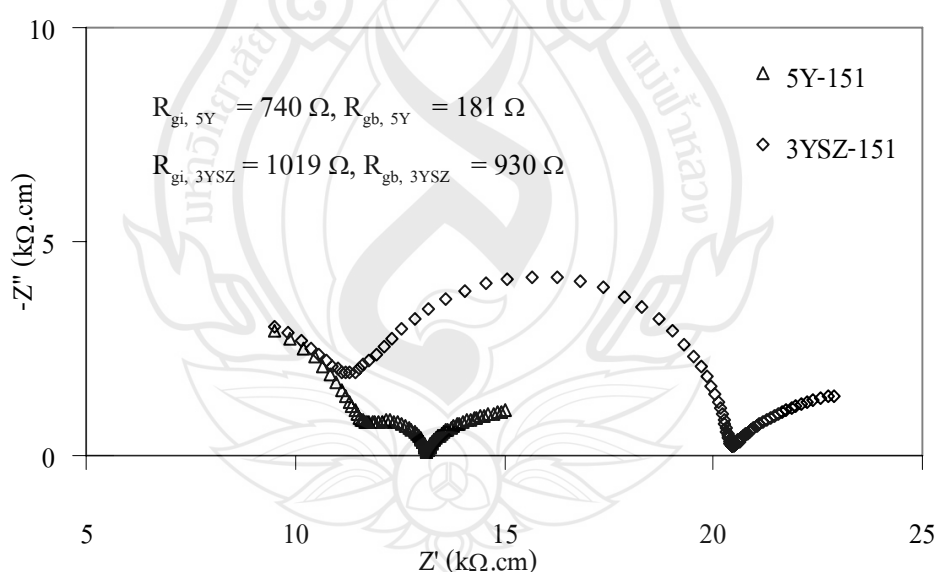
โดยผลของการรวมตัวกันนี้จะหายไปเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่ละไอออนจะกระจายตัวอย่างอิสระทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของออกซิเจนไอออนได้ง่ายขึ้น และมีค่าพลังงานกระตุ้นลดลงจากการศึกษาค่าการนำไอออนของ 8YSZ ของ Y.-Z. Xing และคณะ (Y.-Z. Xing, et al., 2008) พบว่าอุณหภูมิดังกล่าวอยู่ในช่วง 550–750°C ในขณะที่ M. Ghatee และคณะ (M. Ghatee, et al., 2008) พบว่าจะหายไปที่อุณหภูมิประมาณ 550°C

2. ค่าการนำไอออนของขอบเกรน

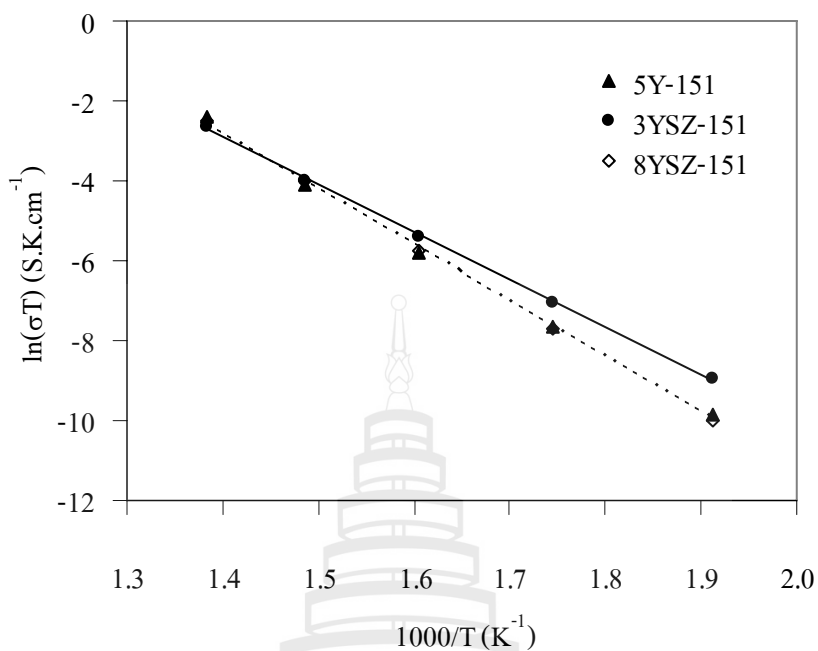
จากรูปที่ 5.18 พบว่าค่าความต้านทานขอบเกรนของตัวอย่าง 5Y ต่ำกว่าตัวอย่าง 3YSZ โดยค่าความต้านทานที่ลดลงนี้อาจเกิดได้จากหลายปัจจัย ได้แก่ มีจำนวนช่องว่างออกซิเจนเพิ่มขึ้น และการที่ขนาดเกรนใหญ่ขึ้นทำให้ปริมาณขอบเกรนต่อปริมาตรลดลงเนื่องจากขอบเกรนมักเป็นบริเวณที่มีความต้านทานสูงซึ่งจะเห็นได้จากค่าความต้านทานของขอบเกรนของตัวอย่าง 3YSZ ที่มีค่าสูงกว่าตัวอย่าง 5Y ประมาณ 5 เท่าหรือสิ่งปนเปื้อนบริเวณขอบเกรนลดลง นอกจากนี้การแยกตัวของอิตเทรียมไอออน (Y^{3+}) ที่บริเวณขอบเกรนลดลงก็มีผลต่อค่าความต้านทานขอบเกรนเช่นกัน จากการศึกษากการแยกตัวของ Y^{3+} บริเวณขอบเกรนของตัวอย่าง 3YSZ และ 8YSZ (

บริษัท Tosoh ประเทศญี่ปุ่น เตรียมด้วยวิธี hydrolysis) ของ K. Matsui และคณะ (K. Matsui, et al., 2008) พบว่า การแยกตัวของ Y^{3+} บริเวณขอบเกรนในตัวอย่าง 3YSZ จะสูงกว่า 8YSZ อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าจะใช้ตัวอย่าง 3YSZ ที่มีความบริสุทธิ์สูง ก็พบว่าการแยกตัวของ Y^{3+} บริเวณขอบเกรนอยู่ยังคงมีค่าสูงเช่นเดียวกัน (S. Stemmer, et al., 1998) โดยการแยกตัวของ Y^{3+} ที่ลดลงในตัวอย่าง 8YSZ มีผลทำให้ค่าความต้านทานบริเวณขอบเกรนต่ำลง

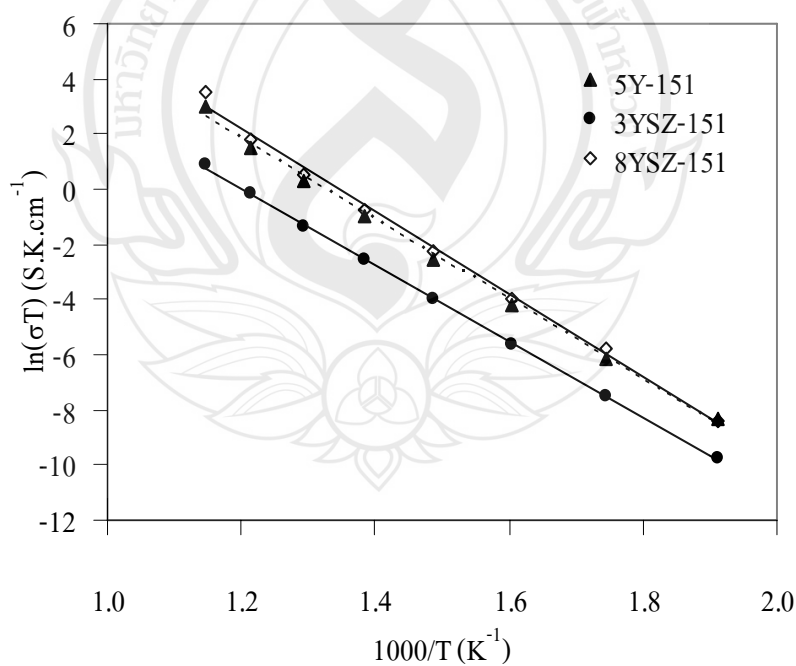
นอกจากนี้เมื่อทำการเปรียบเทียบค่าการนำไอออนของตัวอย่าง 5Y กับ 8YSZ จากรูปที่ 5.19 และ 5.20 พบว่ากราฟค่าการนำไอออนภายในเกรนของตัวอย่าง 5Y มีความชันไม่แตกต่างกับตัวอย่าง 8YSZ ส่วนกราฟค่าการนำไอออนของขอบเกรนมีค่าต่างกันเล็กน้อย นอกจากนี้ยังมีค่าพลังงานกระตุ้นภายในเกรนและขอบเกรนใกล้เคียงกันด้วยตามตารางที่ 5.3 แสดงว่ามีกลไกในการนำไอออนเหมือนกัน ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าในชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผงเซรามิกด้วยสารละลายยิตเทรียในปริมาณ 5 mol% (5Y) มีสมบัติทางไฟฟ้าใกล้เคียงกับ 8YSZ ซึ่งเป็นชิ้นงานที่เตรียมจากผงเซรามิกสำเร็จรูป



รูปที่ 5.18 ความต้านทานเชิงซ้อนของตัวอย่าง 5Y เทียบกับตัวอย่าง 3YSZ ที่เผาอบพ่นึกด้วย อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 5.19 ค่าการนำไอออนภายในเกรนของตัวอย่าง 5Y เปรียบเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ เมื่อทำการเผาอบที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



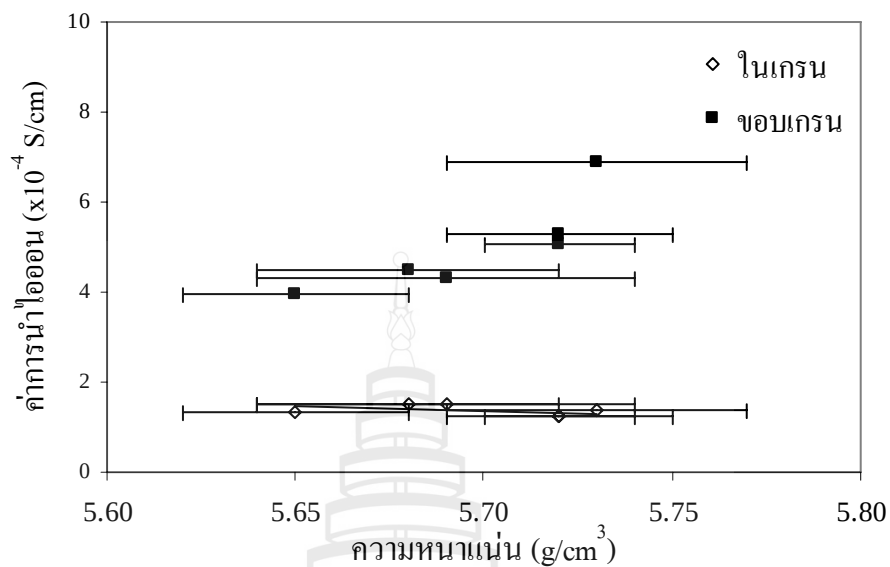
รูปที่ 5.20 ค่าการนำไอออนขอบเกรนของตัวอย่าง 5Y เปรียบเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ และ 8YSZ เมื่อทำการเผาอบที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

5.5.2 ผลของสภาวะการเผาอบผนึกต่อค่าการนำไอออน

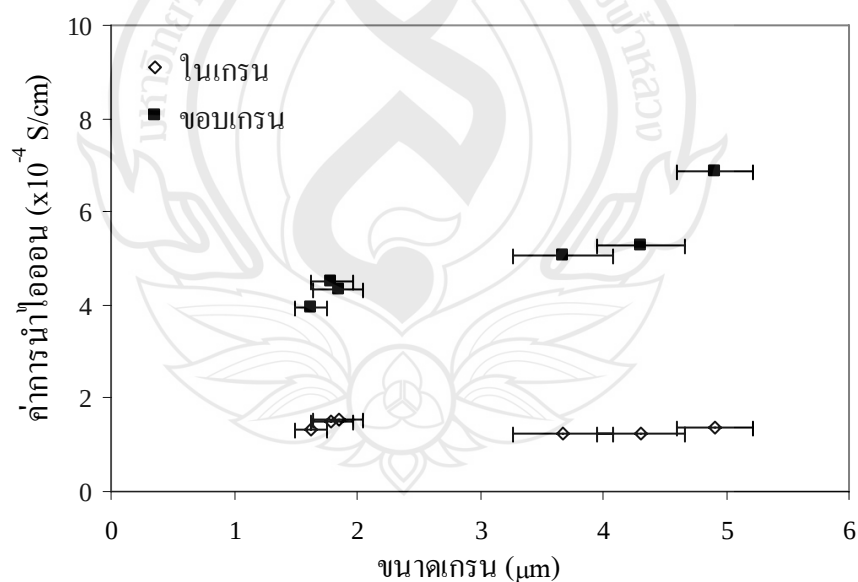
จากรูปที่ 5.15 แสดงผลของอุณหภูมิการเผาอบผนึกต่อการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานภายในเกรนและขอบเกรนของตัวอย่าง 5Y พบว่าเมื่ออุณหภูมิเผาอบผนึกเพิ่มจาก 1300°C ไปเป็น 1400°C ค่าความต้านทานภายในเกรนจะลดลง จากนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1500°C ในขณะที่ค่าความต้านทานของขอบเกรนมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผนึก โดยปัจจัยที่มีผลต่อค่าความต้านทานทางไฟฟ้านี้อาจเนื่องมาจากความหนาแน่นและขนาดเกรนของชิ้นงาน ซึ่งมักมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนึก

โดยทั่วไปค่าการนำไอออนภายในเกรนจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามความหนาแน่นของชิ้นงาน เนื่องจากเมื่อชิ้นงานมีความหนาแน่นสูงขึ้น รูพรุนในชิ้นงานซึ่งมักเป็นตัวขัดขวางการเคลื่อนที่ของไอออนจะลดลงไปด้วย ทำให้ออกซิเจนไอออนเคลื่อนที่ผ่านเกรนได้ดีขึ้น แต่ในกรณีที่ชิ้นงานมีความหนาแน่นใกล้เคียงกัน รูพรุนจึงมีผลน้อยมากซึ่งอาจเป็นปัจจัยที่ไม่ต้องคำนึงถึง เมื่อพิจารณาผลของค่าความหนาแน่นต่อค่าการนำไอออนภายในเกรนของตัวอย่าง 5Y ดังแสดงในรูปที่ 5.21 จะเห็นได้ว่าความหนาแน่นของชิ้นงานมีค่าเฉลี่ยอยู่ในช่วง 5.65-5.73 g/cm³ และจากแถบข้อผิดพลาดอาจกล่าวได้ว่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ จึงน่าจะเป็นสาเหตุที่ทำให้ค่าการนำไอออนภายในเกรนมีค่าไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนัก ในขณะที่ค่าการนำไอออนขอบเกรนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และเนื่องจากในกรณีนี้ค่าความหนาแน่นรูพรุนน้อยมากที่แตกต่างกันในแต่ละชิ้นงานน้อยมาก ดังนั้นการที่ค่าการนำไอออนขอบเกรนเพิ่มขึ้นจึงน่าจะเป็นผลมาจากปัจจัยอื่น โดยคาดว่าอาจเกิดเนื่องจากผลของอุณหภูมิการเผาอบผนึกที่สูงขึ้นจะทำให้สารปนเปื้อนมีความหนืดลดลงหรือเกิดเป็นของเหลวซึ่งจะเคลื่อนที่ไปอยู่บริเวณจุดร่วมระหว่าง 3 เกรน (Triple point) ขอบเกรนจึงสะอาดขึ้นทำให้การนำไอออนสามารถเกิดขึ้นผ่านบริเวณที่เกรนกับเกรนสัมผัสกันโดยตรงเนื่องจากมีความต้านทานต่ำกว่าบริเวณดังกล่าวซึ่งส่วนใหญ่จะประกอบด้วยซิลิกาซึ่งเป็นเฟสที่ไม่นำไอออน (Guo & Waser, 2006) โดยค่าพลังงานกระตุ้นของขอบเกรนแสดงในตารางที่ 5.3 พบว่ามีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาอบผนึกเป็น 1500°C

เมื่อพิจารณาผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนของตัวอย่าง 5Y ดังแสดงในรูปที่ 5.22 พบว่าค่าการนำไอออนภายในเกรนไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนักตามขนาดเกรนที่เพิ่มขึ้น ส่วนค่าการนำไอออนขอบเกรนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามขนาดเกรนเนื่องจากขนาดเกรนเฉลี่ยที่โตขึ้นจะมีปริมาณของขอบเกรนต่อปริมาตรลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาขนาดเกรนต่อค่าการนำไอออนของ YSZ อิเล็กโทรไลต์ โดยพบว่าค่าการนำไอออนของขอบเกรนจะเพิ่มขึ้นตามขนาดเกรน เมื่อมีขนาดอยู่ในช่วง 0.2–20 μm (M.J. Verkerk, et al., 1982 , S.P.S. Badwal, et al., 1987, X.J. Chen, et al., 2002)



รูปที่ 5.21 ผลของความหนาแน่นต่อค่าไอออนในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 450°C ของตัวอย่าง 5Y



รูปที่ 5.22 ผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าการนำไออนภายในเกรนและขอบเกรนของตัวอย่าง 5Y เมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิ 450°C

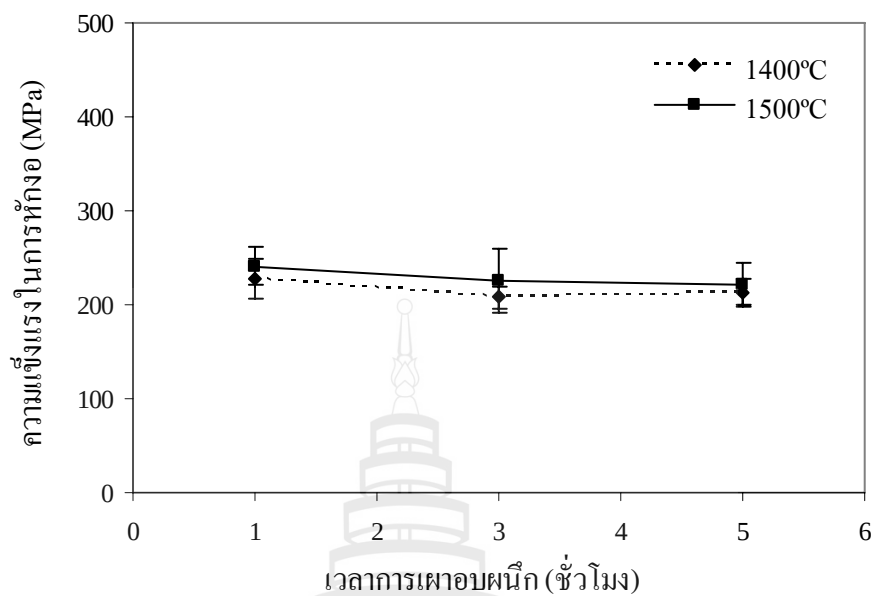
5.6 สมบัติเชิงกล

เนื่องจากตัวอย่าง 5Y ที่ได้หลังการอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C มีค่าการนำไอออนต่ำ ดังนั้นในการทดสอบสมบัติเชิงกลที่สนใจนำมาศึกษาคือ ตัวอย่างหลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C และ 1500°C

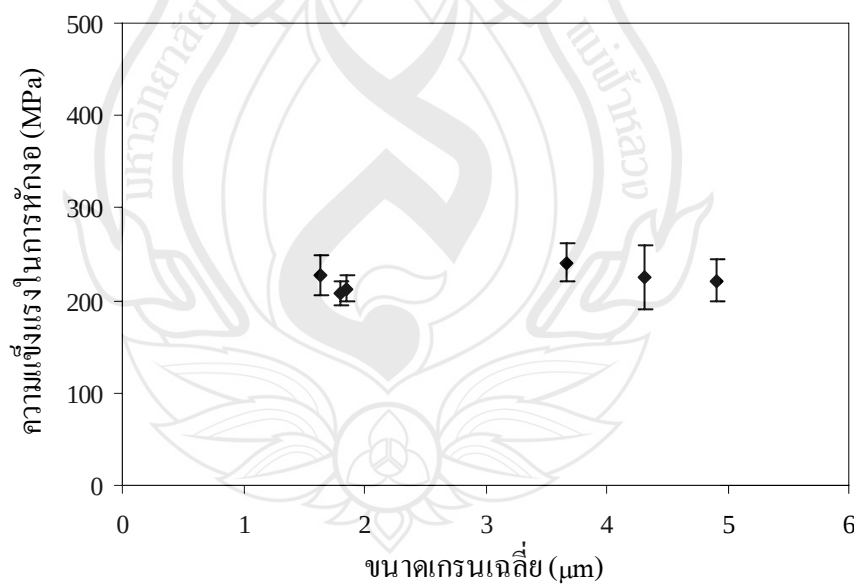
5.6.1 ความแข็งแรงในการหักงอ

ผลการทดสอบค่าความแข็งแรงในการหักงอของตัวอย่างด้วยเทคนิค Three point bending โดยใช้หัวกดแบบ Ball on ring โดยผลของเวลาและอุณหภูมิในการเผาอบผนึกต่อความแข็งแรงของตัวอย่าง 5Y แสดงในรูปที่ 5.23 พบว่าความแข็งแรงในการหักงอมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผนึก แต่ไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนักตามเวลาการเผาอบผนึก ซึ่งเมื่อพิจารณาจากแถบค่าผิดพลาดของความแข็งแรงในการหักงอ ถือได้ว่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ อาจเนื่องมาจากการที่ชิ้นงานมีความหนาแน่นที่ไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนักเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผนึก ทำให้มีปริมาตรรูพรุนซึ่งเป็นจุดบกพร่องในชิ้นงานไม่แตกต่างกัน ซึ่งมีผลโดยตรงต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงาน

เมื่อพิจารณาผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอ โดยทำการเปรียบเทียบในตัวอย่างที่มีความหนาแน่นใกล้เคียงกัน ดังแสดงในรูปที่ 5.24 พบว่าถึงแม้ว่าขนาดเกรนเฉลี่ยจะเพิ่มขึ้นจาก $1.63\ \mu\text{m}$ ไปเป็น $4.91\ \mu\text{m}$ ค่าความแข็งแรงในการหักงอยังคงไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนัก อาจเนื่องมาจากการที่ชิ้นงานมีความหนาแน่นใกล้เคียงกัน โดนมียิ่งแต่ขนาดเกรนที่โตขึ้น ในขณะที่ปริมาตรรูพรุนที่เหลือหลังจากการเผาอบผนึกไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนัก ปริมาตรรูพรุนจึงน่าจะเป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อความแข็งแรงในการหักงอของตัวอย่าง 5Y



รูปที่ 5.23 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบพ่นิก ต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอของตัวอย่าง 5Y

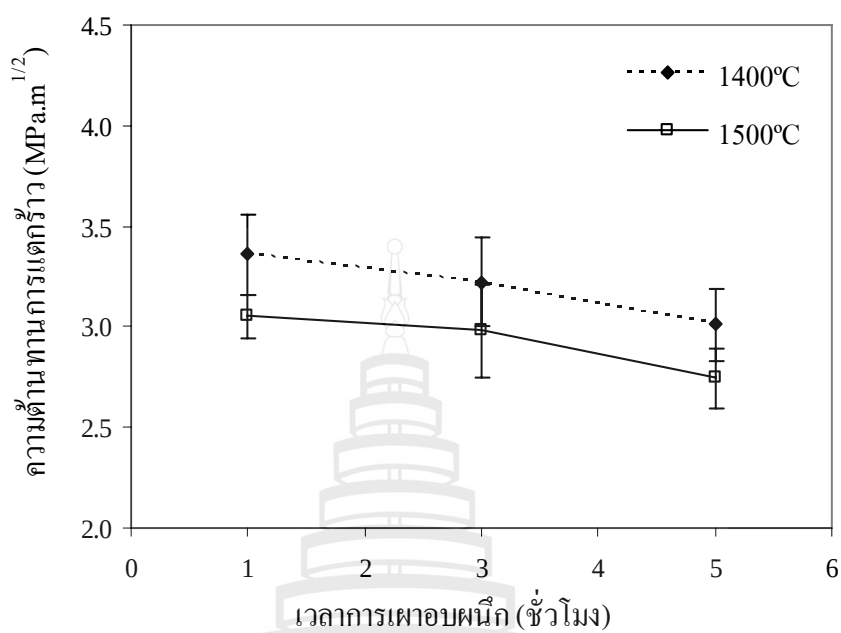


รูปที่ 5.24 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยกับค่าความแข็งแรงในการหักงอของตัวอย่าง 5Y

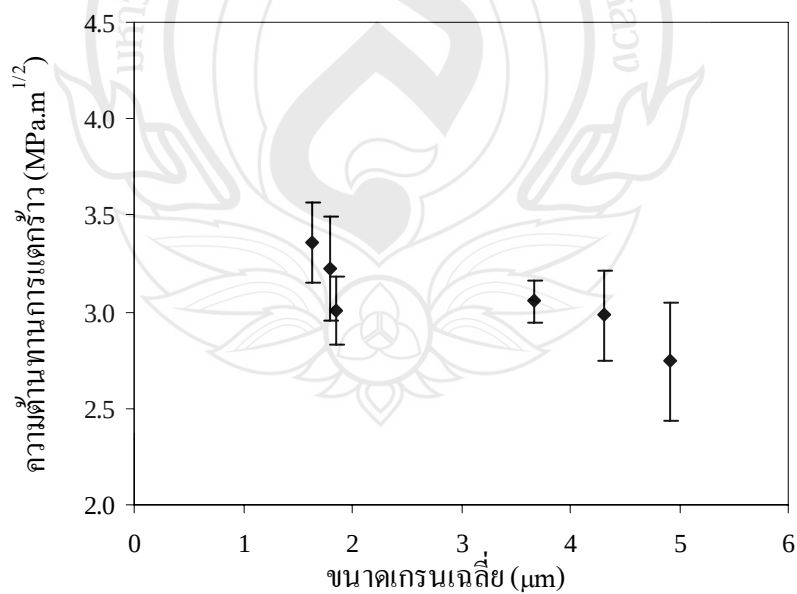
5.6.2 ความต้านทานการแตกร้าว

ผลการทดสอบค่าความต้านทานการแตกร้าวของตัวอย่าง 5Y หลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C และ 1500°C แสดงในรูปที่ 5.25 พบว่าค่าความต้านทานการแตกร้าวมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนึก โดยมีค่าสูงสุดเท่ากับ 3.36 MPa.m^{1/2} ณ อุณหภูมิห้อง ของตัวอย่างที่เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เนื่องจากเมื่อพิจารณาจากผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง (รูปที่ 5.2 และ 5.3) จะเห็นว่าตัวอย่าง 5Y ยังคงมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลที่มีค่าคงที่ของแลตทิซ (Lattice parameter) คือ c และ a ต่างกันมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเผาอบผนึกสูงขึ้น โดยสังเกตจากความแตกต่างของระนาบ (004) t และ (400) t ซึ่งเมื่อเกิดการขยายตัวทางความร้อน (Thermal expansion) หากโครงสร้างที่มีค่า c และ a ต่างกันมากจะทำให้เกิดความเค้นตกค้าง (Residual stress) มากกว่าในโครงสร้างที่มี c และ a ต่างกันน้อย ซึ่งความเค้นตกค้างที่ลดลงนี้ส่งผลทำให้แรงขับ (Driving force) ในการเปลี่ยนโครงสร้างจากเตตระโกนอลไปเป็นโมโนคลินิกลดลง ดังนั้นตัวอย่างที่เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C ซึ่งมีความเป็นเตตระโกนอลน้อยกว่า จึงมีค่าความต้านทานการแตกร้าวต่ำกว่าตัวอย่างที่เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C แต่ทั้งนี้ตัวอย่าง 5Y ทั้งหมดยังคงมีค่าต่ำกว่าตัวอย่าง 3YSZ ซึ่งมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลที่มีความเป็นเตตระโกนอล (c/a) สูงกว่า ความสามารถในการเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นโมโนคลินิกจึงมากกว่า

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยกับค่าความต้านทานการแตกร้าว โดยที่ชิ้นงานมีความหนาแน่นใกล้เคียงกัน ดังแสดงในรูปที่ 5.26 พบว่าค่าความต้านทานการแตกร้าวมีแนวโน้มลดลงเมื่อขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้น เนื่องจากขอบเกรนเป็นบริเวณที่ขัดขวางการเกิดการเสียรูปแบบพลาสติกของวัสดุ ดังนั้นเมื่อเกรนมีขนาดโตขึ้นสัดส่วนของปริมาณขอบเกรนจึงลดลง บริเวณที่ขัดขวางการเกิดการเสียรูปจึงลดลงด้วย ทำให้วัสดุเกิดการเสียรูปแบบพลาสติกหรือเกิดการแตกร้าวได้ง่ายขึ้น ดังนั้นสำหรับวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกแบบเดียวกันและความหนาแน่นใกล้เคียงกัน วัสดุที่มีขนาดเกรนโตกว่าจะมีค่าความต้านทานการแตกร้าวต่ำกว่าวัสดุที่มีขนาดเล็กลง



รูปที่ 5.25 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบพ่นิก ต่อค่าความต้านทานการแตกร้าวของตัวอย่าง 5Y



รูปที่ 5.26 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ย กับค่าความต้านทานการแตกร้าวของตัวอย่าง 5Y

นอกจากนี้ ผู้วิจัยได้ทำการเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของตัวอย่างที่ได้จากงานวิจัยนี้ เทียบกับงานวิจัยอื่น ซึ่งทำการศึกษาสมบัติเชิงกลของ 8YSZ อิเล็กโทรไลต์ ที่ผสมด้วยผงเซรามิก 3YSZ มีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับ 8YSZ อิเล็กโทรไลต์โดยที่ค่าการนำไอออนยังคงมีค่าสูงอยู่ โดยในงานวิจัยของ Lu Zhixin และคณะ (Lu Zhixin, et al., 2006) ทำการเตรียมตัวอย่าง ด้วยเทคนิคการผสมผงเซรามิก โดยใช้ผงเซรามิกตั้งต้นของบริษัท Farameiya (Jiujiang) Advanced Materials ทำการทดสอบความแข็งแรงด้วยเทคนิค Three point bending และวัดค่าความต้านทานการแตกร้าวด้วยเทคนิค Indentation โดยใช้หัวกด Vickers รูปปิรามิด สำหรับในงานวิจัยของ M. Ghatee และคณะ (M. Ghatee, et al., 2008) ทำการเตรียมตัวอย่าง ด้วยเทคนิคการผสมผงเซรามิกเช่นเดียวกัน แต่ใช้ผงเซรามิกตั้งต้นของบริษัท Tosoh ประเทศญี่ปุ่น โดยทำการทดสอบความแข็งแรงด้วยเทคนิค Biaxial flexural strength และวัดค่าความต้านทานการแตกร้าวด้วยเทคนิค Indentation โดยใช้หัวกด Vickers รูปปิรามิด ค่าที่ได้แสดงในตารางที่ 5.4

เมื่อทำการเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลที่ได้ของตัวอย่าง 5Y กับ 3YSZ และ 8YSZ ที่ภาวะการเผาอบเหมือนกันในงานวิจัยนี้ พบว่าความแข็งแรงของตัวอย่าง 5Y มีค่าต่ำกว่าทั้ง 3YSZ และ 8YSZ อาจเนื่องมาจากมีความหนาแน่นต่ำประมาณ 96% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ในขณะที่ค่าความต้านทานการแตกร้าวมีค่าอยู่ระหว่างตัวอย่าง 3YSZ และ 8YSZ อาจเนื่องมาจากตัวอย่าง 5Y ยังคงมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลอยู่ ดังกล่าวข้างต้นจึงทำให้มีค่าความต้านทานการแตกร้าวสูงกว่า 8YSZ ซึ่งมีโครงสร้างแบบทรงลูกบาศก์ และเมื่อทำการเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลที่ได้ของตัวอย่าง 5Y กับงานวิจัยของ Zhixin และคณะ และ Ghatee และคณะ พบว่าตัวอย่าง 5Y มีความแข็งแรงและค่าความต้านทานการแตกร้าวต่ำกว่างานวิจัยทั้งสองกลุ่ม ทั้งนี้กระบวนการเตรียมตัวอย่าง และภาวะการเผาอบเหมือนกันกับงานวิจัยนี้ จึงเป็นการเปรียบเทียบอย่างคร่าวๆ เพื่อให้เห็นแนวทางในการปรับปรุงสมบัติของอิเล็กโทรไลต์แบบต่างๆ

อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาจากสมบัติเชิงกลของ 5Y ซึ่งมีค่ามากกว่าตัวอย่าง 8YSZ ในงานวิจัยนี้ ในขณะที่มีสมบัติทางไฟฟ้าใกล้เคียงกัน ดังนั้นการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิคการเคลือบสารละลายของอิทธิพลบนผงเซรามิก 3YSZ จึงอาจเป็นอีกแนวทางเลือกหนึ่งในการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าให้กับ 3YSZ อิเล็กโทรไลต์

ตารางที่ 5.4 สมบัติเชิงกลของตัวอย่าง 5Y เทียบกับงานวิจัยอื่น

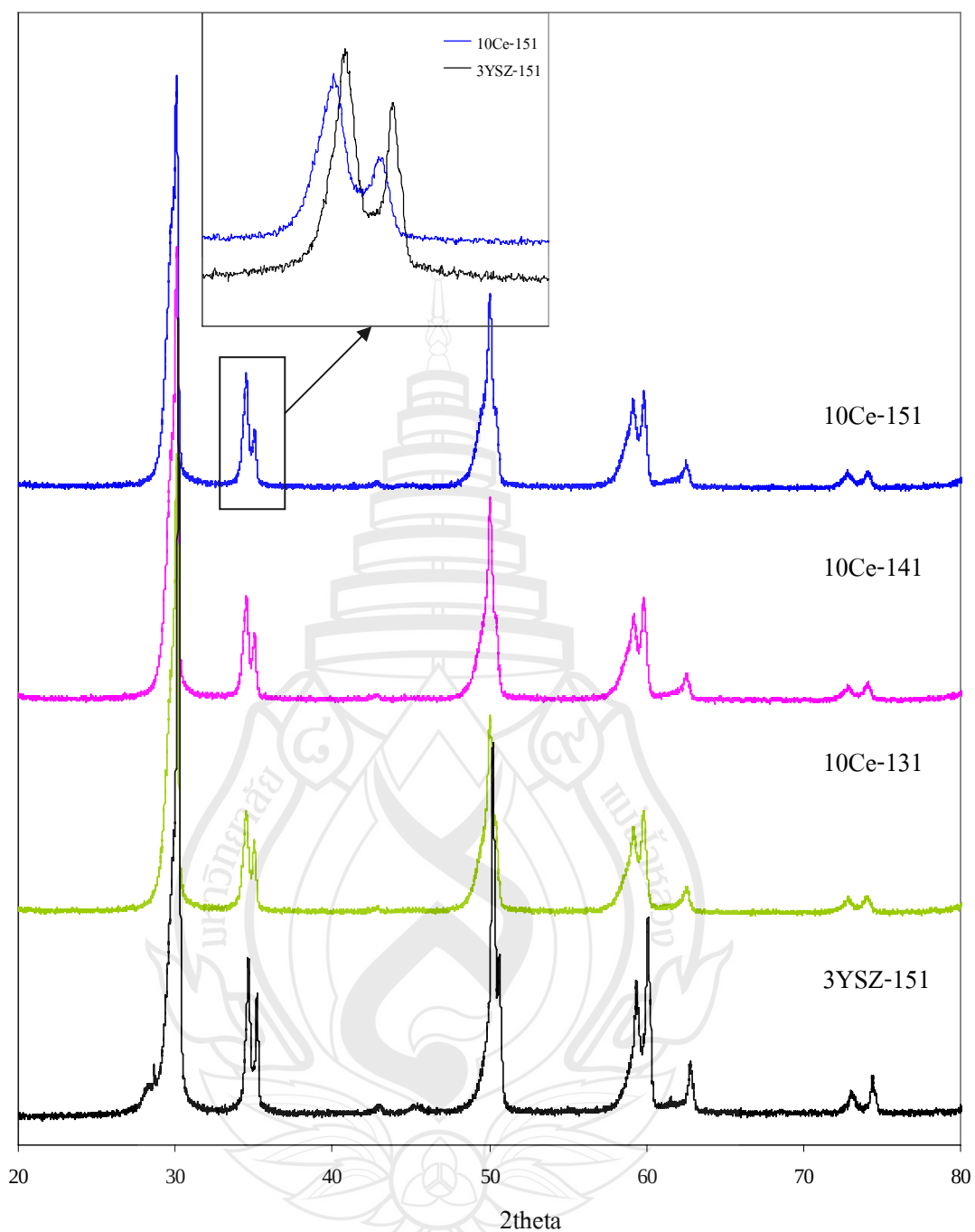
ตัวอย่าง	ภาวะที่ใช้เผา อบผนึก (°C/ชั่วโมง)	ความ แข็งแรง (MPa)	ความต้านทาน การแตกร้าว (MPa.m ^{1/2})	ที่มา
Y ₂ O ₃ 5 mol% + 3YSZ 95 mol%	1500/1	241	3.05	งานวิจัยนี้
3YSZ	1500/1	822	4.73	
8YSZ	1500/1	317	1.47	
3YSZ 35 wt%+ 8YSZ 65 wt%	1350/5	380	4.3	(Lu Zhixin, et al., 2006)
3YSZ 30 wt%+ 8YSZ 70 wt%	1450/1	300	3.7	(M. Ghatee, et al., 2008)

บทที่ 6

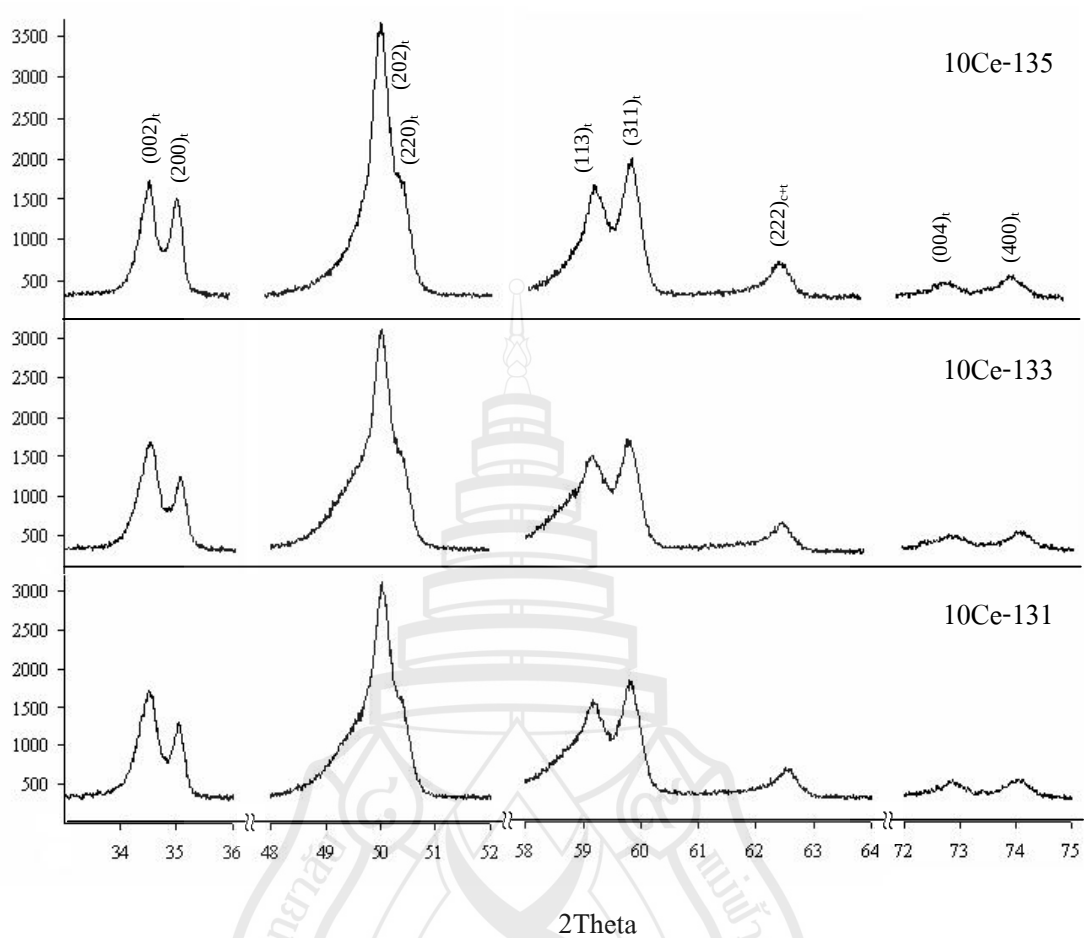
ผลการวิเคราะห์ตัวอย่าง 10Ce หลังการเผาอบผืน

6.1 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง

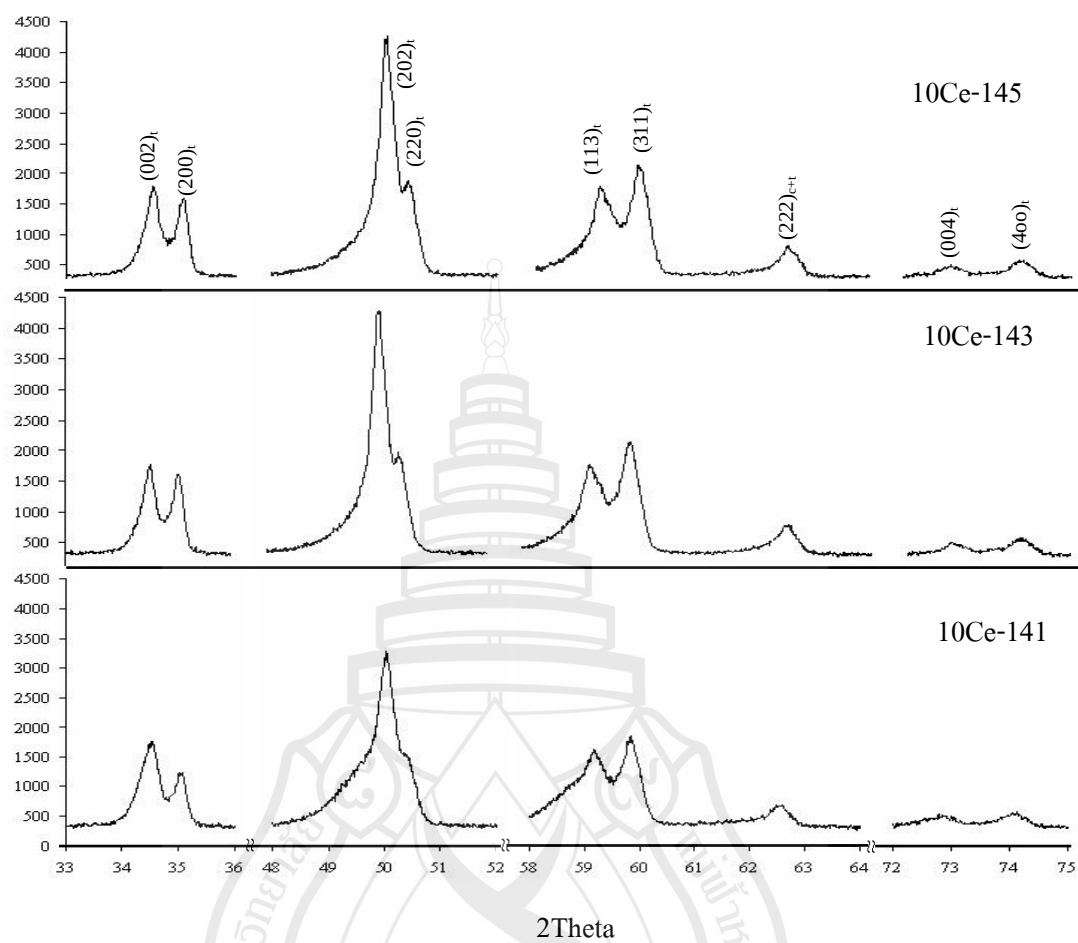
การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของตัวอย่าง 10Ce หลังการเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1300–1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เทียบกับตัวอย่าง 3YSZ แสดงในรูปที่ 6.1 ไม่พบฟิสิกของซีเรียหลังการเผาอบผืนตั้งแต่อุณหภูมิ 1300°C เป็นต้นไป โดยตัวอย่างที่ได้ยังคงมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล มีเพียงแต่การเลื่อนของสเปกตรัมของตัวอย่าง 10Ce ไปในทิศทางที่มี 2theta ต่ำลง เนื่องจากเซอร์โคเนียไอออน (รัศมีไอออน 0.84 nm) ถูกแทนที่ด้วยไอออนของซีเรียที่มีรัศมีไอออนเป็น 0.92 nm ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า มีผลให้ค่าคงที่ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น แสดงให้เห็นว่าซีเรียได้แพร่เข้าไปอยู่ในโครงสร้างของเซอร์โคเนียได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1300°C ซึ่งสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Wattanasiriwech และ Wattanasiriwech (Wattanasiriwech & Wattanasiriwech, 2008) ที่พบว่าซีเรียจะเริ่มเกิดการแพร่ในเซอร์โคเนียที่อุณหภูมิประมาณ 1100°C และเพื่อให้เห็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่แต่ละอุณหภูมิการเผาอบผืนชัดเจนขึ้น จึงคัดมาแสดงเฉพาะฟิสิกที่ตำแหน่ง 2theta ต่างๆของตัวอย่าง 10Ce หลังการเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1300–1500 °C โดยแสดงในรูปที่ 6.2–6.4 ตามลำดับ พบว่าตัวอย่างที่ได้ยังคงมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลที่ทุกสภาวะ นอกจากนี้ยังพบว่าที่ทุกอุณหภูมิการเผาอบผืน ด้านซ้ายของฟิสิกที่ระนาบ (220) ของตัวอย่าง 10Ce มีขนาดกว้างขึ้นเมื่อเทียบกับ 3YSZ แบบบริสุทธิ์ อาจเกิดขึ้นเนื่องจากการหลอมกันกับระนาบ (220) ของซีเรียมออกไซด์ ทั้งนี้จะมีขนาดเล็กลงเมื่อเพิ่มเวลาการเผาอบผืนอาจเนื่องมาจากการกระจายตัวของซีเรียในเซอร์โคเนียมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น โดยจะเริ่มเกิดโครงสร้างทรงลูกบาศก์ร่วมด้วยเมื่อทำการเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



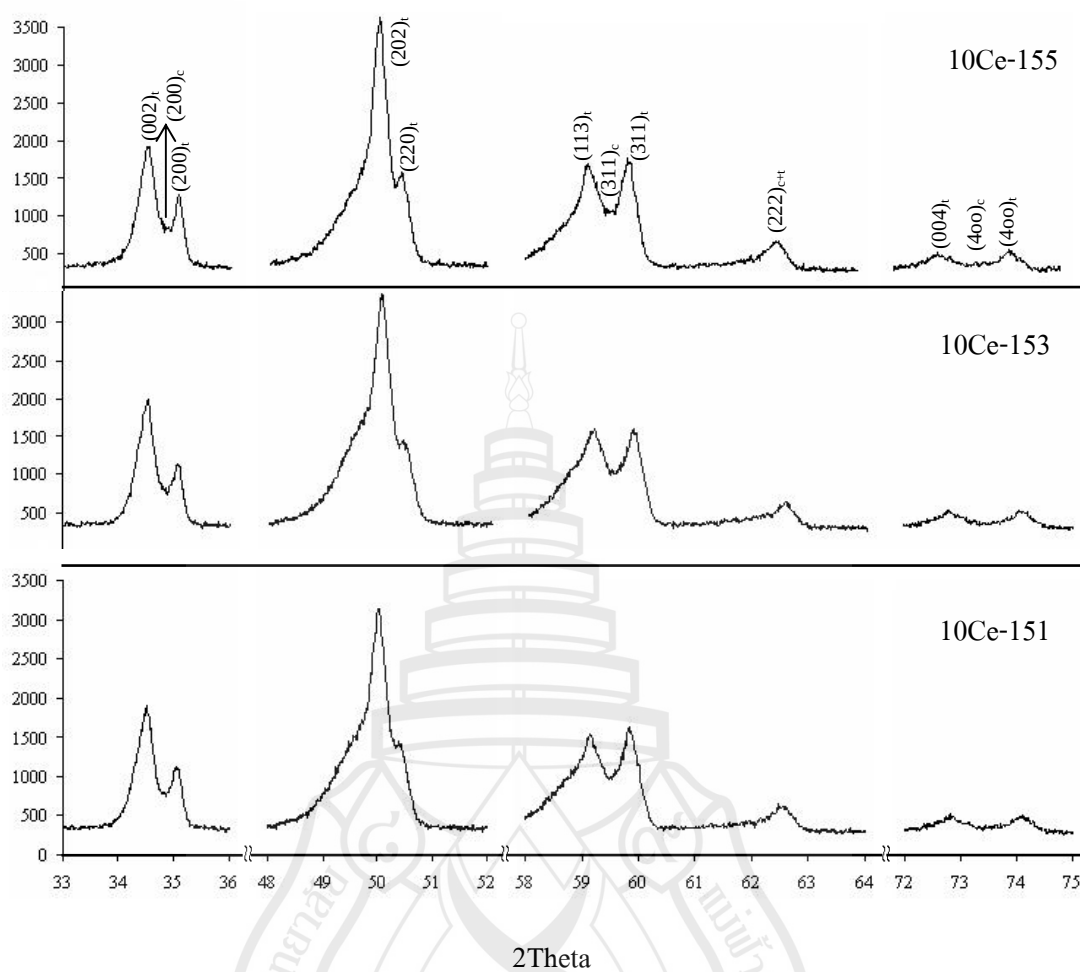
รูปที่ 6.1 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่าง 10Ce หลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1300–1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ



รูปที่ 6.2 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่าง 10Ce หลังการเผาอบพูนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง (t = เศษโกนอล)



รูปที่ 6.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่าง 10Ce หลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1400°C เวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง (t = เติระโกนอล)

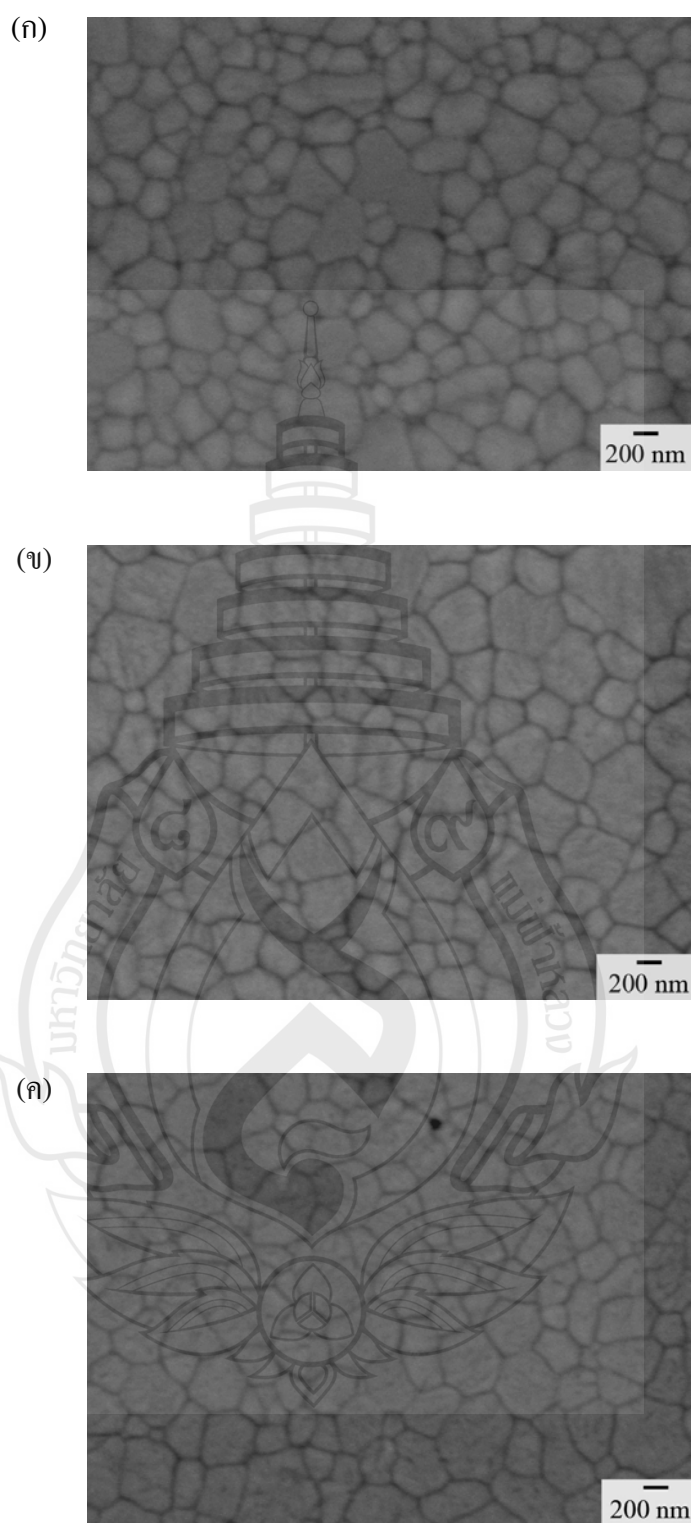


รูปที่ 6.4 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่าง 10Ce หลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1500°C เวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง (c = ทรงลูกบาศก์ t = เตตระโกนอล)

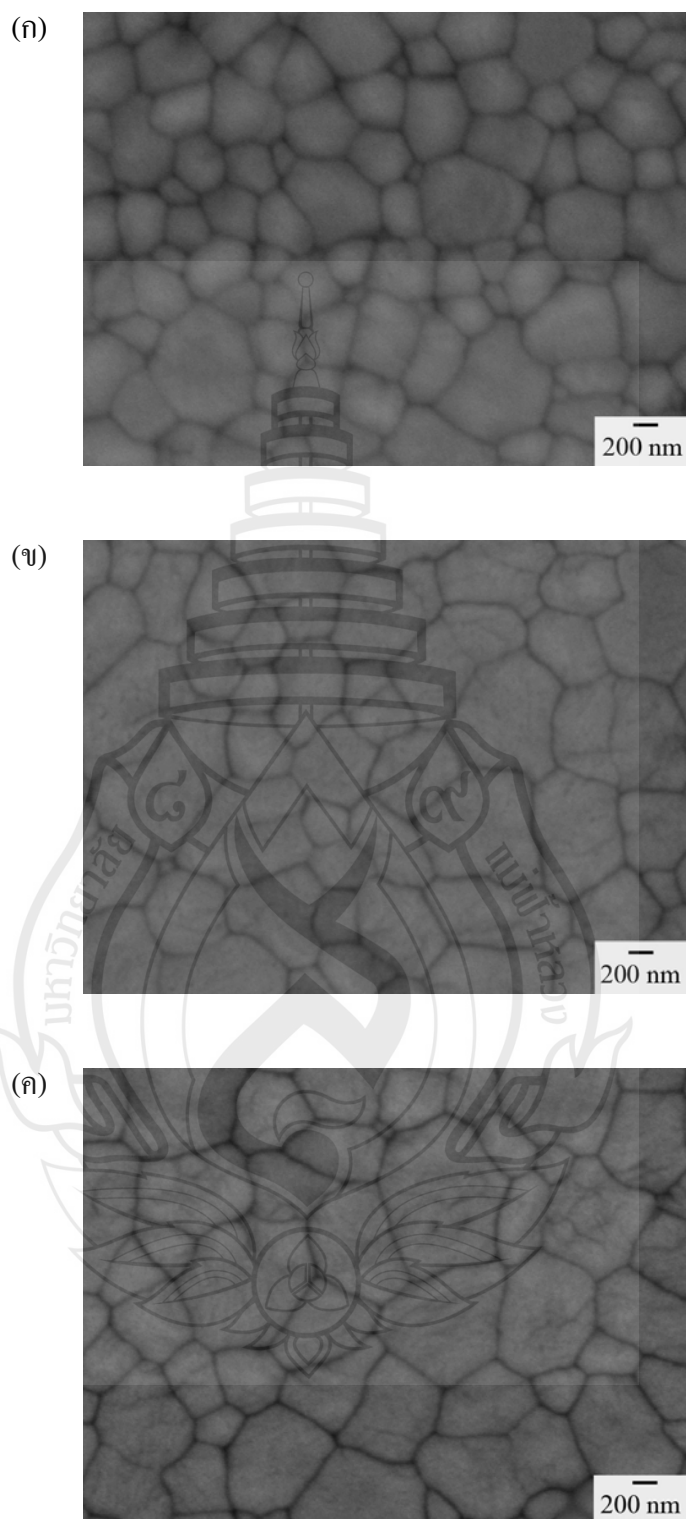
6.2 โครงสร้างจุลภาค

รูปที่ 6.5 และ 6.6 แสดงโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง 10Ce หลังการเผาอบพ่นที่อุณหภูมิ 1400°C และ 1500°C ตามลำดับ โดยตัวอย่างหลังการเผาอบพ่นที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงจะมีขนาดเกรนสม่ำเสมอ และมีขนาดเล็กกว่า 1 μm เมื่อเพิ่มเวลาการเผาอบพ่น เกรนจะมีขนาดโตขึ้นและไม่สม่ำเสมอ โดยเมื่อเพิ่มเวลาเป็น 5 ชั่วโมง จะมีเกรนที่มีขนาดโตกว่า 1 μm เนื่องจากเกิดการเติบโตของเกรน และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบพ่นเป็น 1500°C จะพบว่า มีเกรนที่มีขนาดโตกว่า 1 μm เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาการเผาอบพ่นมากขึ้น



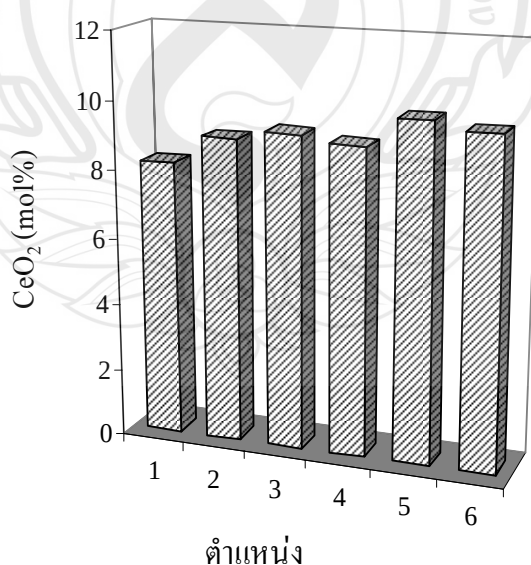
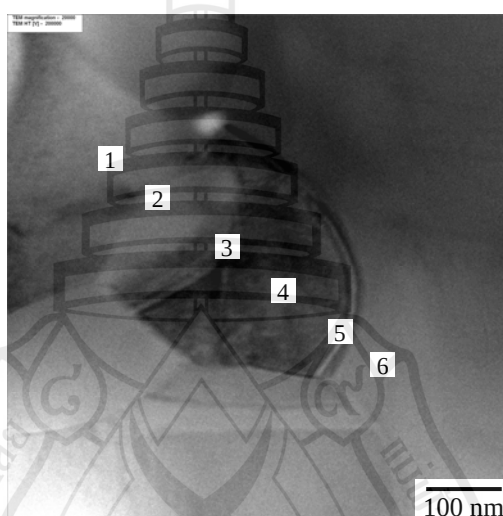


รูปที่ 6.5 แสดงโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง 10Ce หลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา (ก) 1 (ข) 3 และ (ค) 5 ชั่วโมง

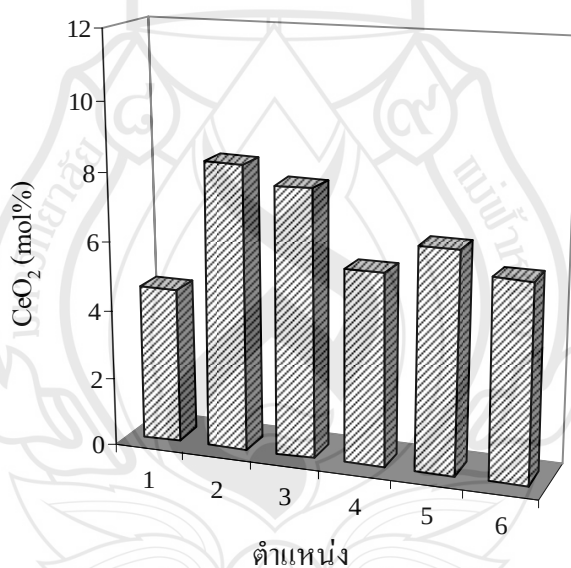
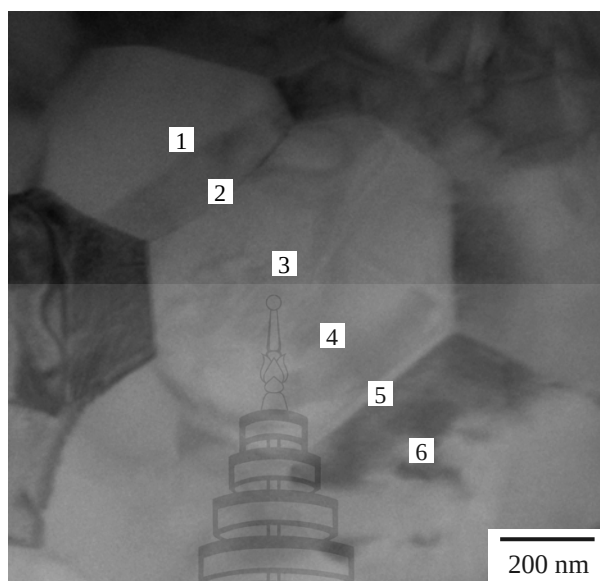


รูปที่ 6.6 แสดงโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง 10Ce หลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา (ก) 1 (ข) 3 และ (ค) 5 ชั่วโมง

ในการตรวจสอบสมมติฐานการกระจายตัวแบบไม่สม่ำเสมอของสารเจือในเซอร์โคเนียที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบสารละลาย ดังกล่าวในบทที่ 5 จึงทำการวิเคราะห์ปริมาณของซีเรียที่กระจายตัวในเซอร์โคเนียของตัวอย่าง 10Ce ที่เผาอบพ่นที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค EDS จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ผลการวิเคราะห์ปริมาณการกระจายตัวโดยคิดเปอร์เซ็นต์โดยโมลของซีเรียในเซอร์โคเนียในเกรนขนาดใหญ่และขนาดเล็กแสดงในรูปที่ 6.7 และ 6.8 ตามลำดับ



รูปที่ 6.7 ผลการวิเคราะห์ปริมาณซีเรียภายในเกรนขนาดใหญ่



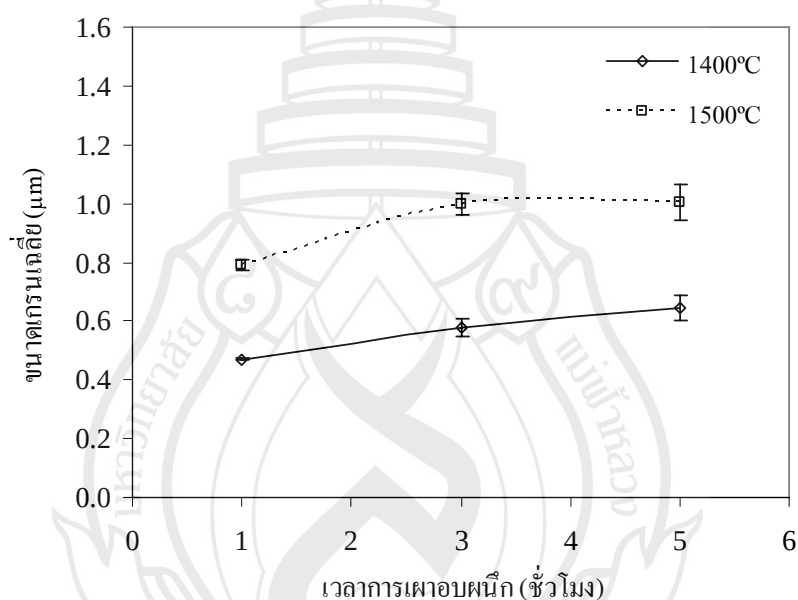
รูปที่ 6.8 ผลการวิเคราะห์ปริมาณซีเรียภายในเกรนขนาดเล็ก

จากผลการวิเคราะห์พบว่าในเกรนที่มีขนาดใหญ่จะมีปริมาณของซีเรียกระจายตัวอยู่มากกว่าในเกรนขนาดเล็กซึ่งทำให้เกิดการเติบโตของเกรน และมีปริมาณสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ปริมาณด้วยเทคนิค XRF ที่พบว่าตัวอย่าง 10Ce หลังการเผาอบพนักมีปริมาณซีเรียออกมาใกล้เคียงเท่ากับ 9.41 mol% ซึ่งสามารถยืนยันยืนยันความเป็นไปได้ของสมมติฐานข้างต้น นอกจากนี้จากผลการศึกษา (Fang, 2005) โดยทำการเตรียมเซอร์โคเนียโครงสร้างเตตระโกนอลที่

เจือด้วยซีเรีย (Ce-TZP) ด้วยเทคนิคการเคลือบสารละลาย ก็พบว่าซีเรียมีการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอในเกรนเช่นเดียวกัน

6.3 ขนาดเกรนเฉลี่ย

ผลจากการหาขนาดเกรนเฉลี่ยด้วยวิธี Line interception แสดงในรูปที่ 6.9 พบว่าขนาดเฉลี่ยของเกรนมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบพ่นิก



รูปที่ 6.9 ขนาดเกรนเฉลี่ยของตัวอย่าง 10Ce ที่อุณหภูมิและเวลาการเผาอบพ่นิกต่างๆ

6.4 ความหนาแน่น

จากตารางที่ 6.1 พบว่าความหนาแน่นของตัวอย่างมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบพ่นิกจาก 1300°C เป็น 1400°C แต่ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1500°C ซึ่งมีเพียงผลต่อขนาดเกรนที่โตขึ้น

ตารางที่ 6.1 ความหนาแน่นของตัวอย่าง 10Ce ที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผกต่าง ๆ

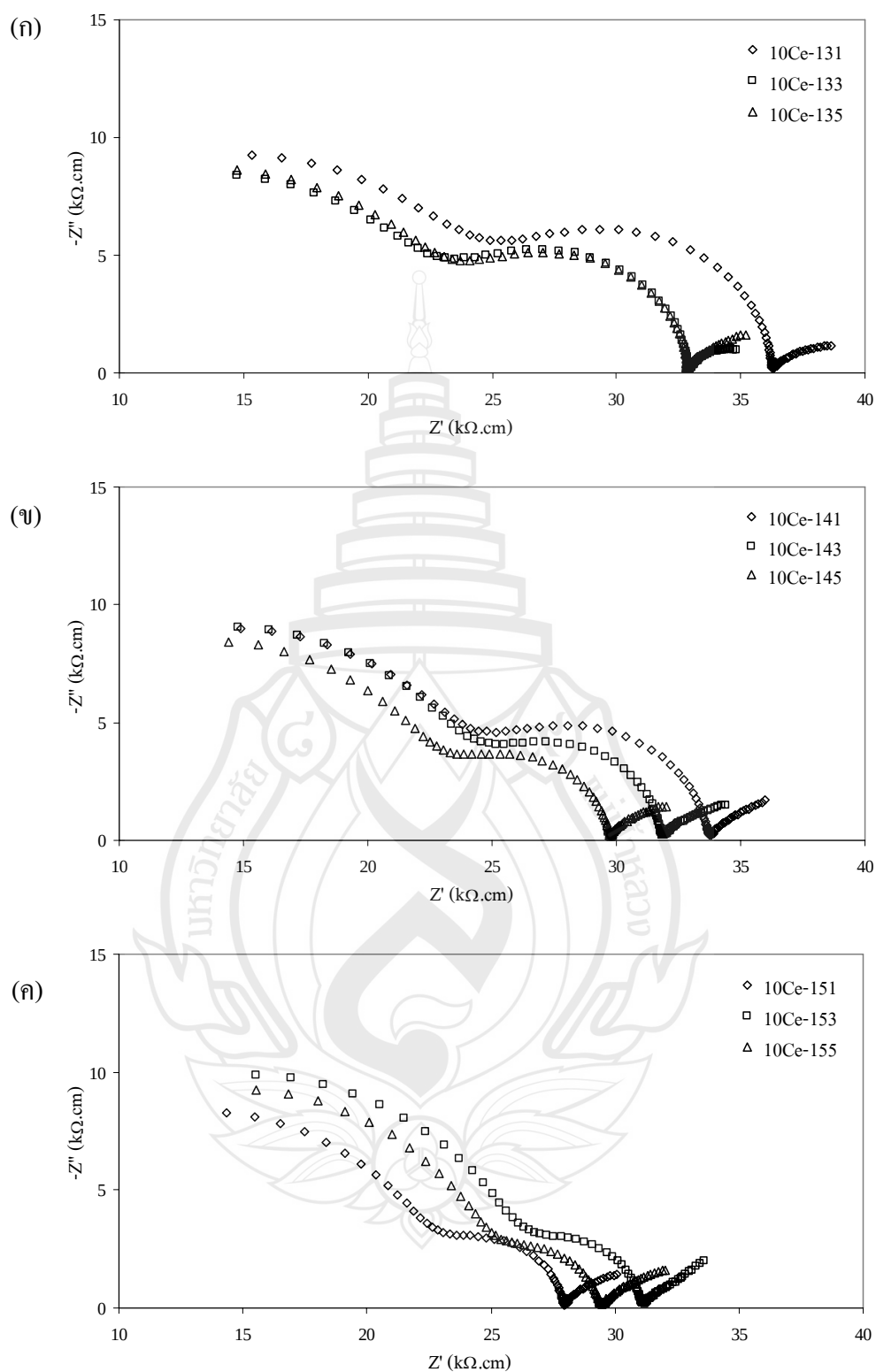
ตัวอย่าง	ความหนาแน่น (g/cm ³)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)
10Ce-131	5.87 ± 0.02	95.73 ± 0.37
10Ce-133	5.94 ± 0.02	96.84 ± 0.34
10Ce-135	5.95 ± 0.02	97.11 ± 0.37
10Ce-141	6.01 ± 0.01	97.98 ± 0.21
10Ce-143	6.00 ± 0.03	97.92 ± 0.49
10Ce-145	6.01 ± 0.02	98.00 ± 0.37
10Ce-151	6.01 ± 0.01	98.03 ± 0.32
10Ce-153	6.01 ± 0.02	97.99 ± 0.32
10Ce-155	6.00 ± 0.01	97.73 ± 0.16

6.5 สมบัติทางไฟฟ้า

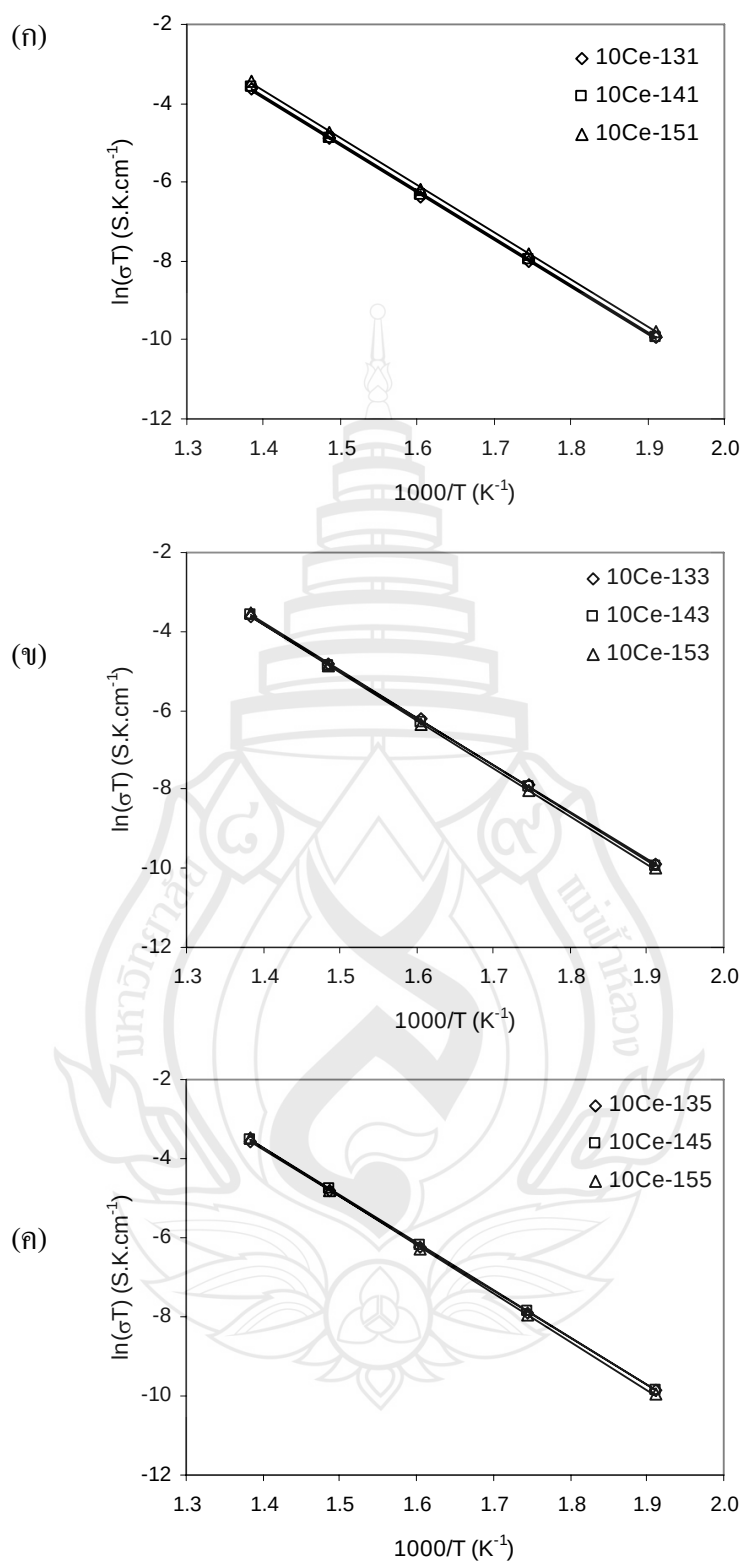
ผลการวิเคราะห์ค่าการนำไอออนของตัวอย่าง 10Ce ด้วยเครื่องมือพีแดนซ์ ในช่วงความถี่ตั้งแต่ 1 Hz–10⁶ Hz ที่อุณหภูมิ 250–600°C โดยทำการวัดทุกๆ 50°C รูปที่ 6.10 แสดงผลของสภาวะการเผาอบผกต่อการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานภายในเกรนและขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce เมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิ 450°C

รูปที่ 6.11 และ 6.12 แสดงกราฟ Arrhenius ค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce ที่สภาวะการเผาอบผกต่างๆ

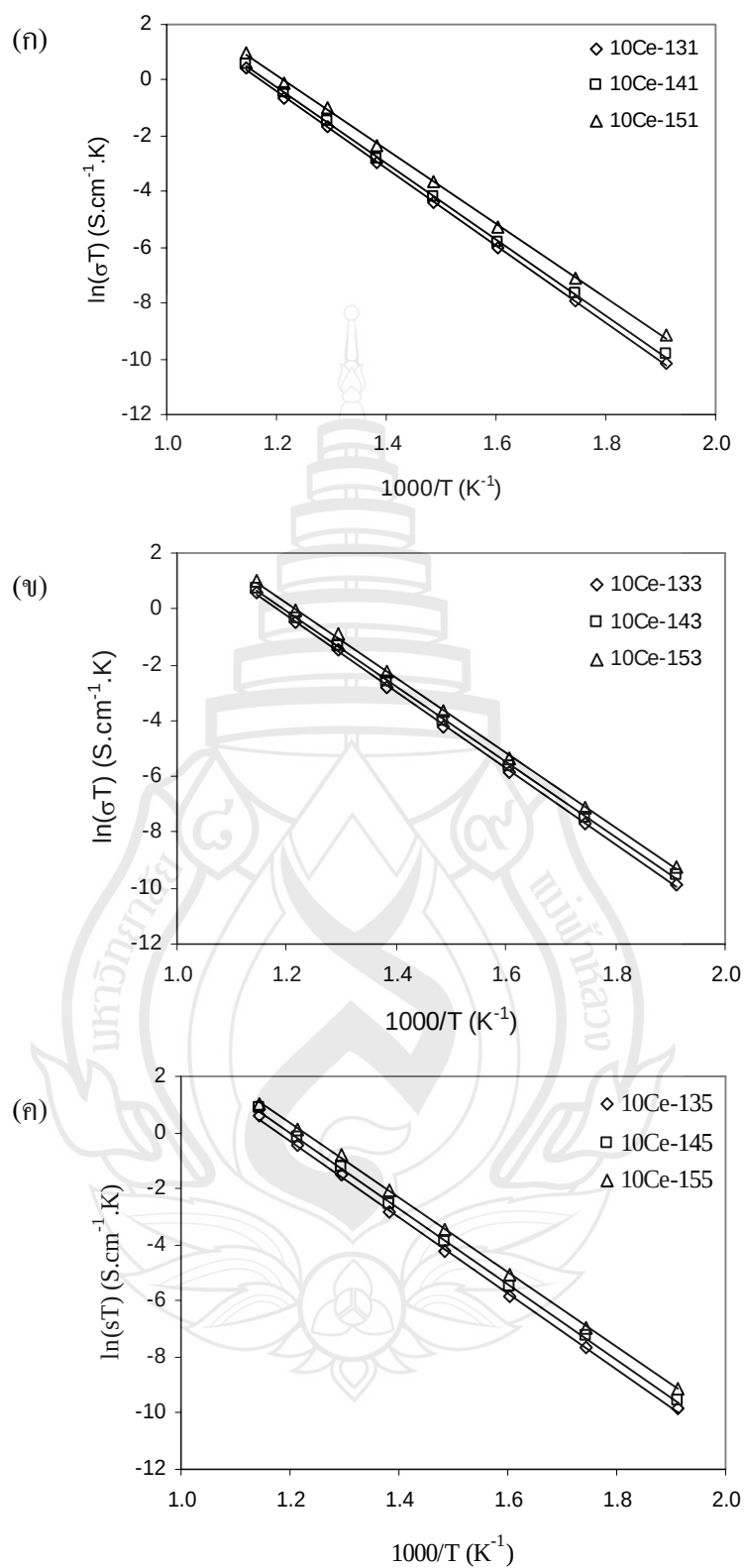
จากรูปที่ 6.10 พบว่าค่าความต้านทานภายในเกรนที่อุณหภูมิการเผาอบผกคงที่มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มเวลาในการเผาอบผก ยกเว้นที่อุณหภูมิ 1500°C เมื่อเพิ่มเวลาการเผาอบผกจาก 1 ชั่วโมงไปเป็น 3 ชั่วโมง ตัวอย่างจะมีค่าความต้านทานภายในเกรนเพิ่มขึ้น และลดลงอีกครั้งเมื่อเพิ่มเวลาการเผาอบผกเป็น 5 ชั่วโมง แต่การเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผกไม่มีผลต่อค่าความต้านทานภายในเกรน ส่วนค่าความต้านทานของขอบเกรนพบว่ามีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผก



รูปที่ 6.10 การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานเชิงซ้อนของตัวอย่าง 10Ce วัดที่อุณหภูมิ 450°C เมื่อเผาอบผืนเป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ (ก) 1300 (ข) 1400 และ (ค) 1500°C



รูปที่ 6.11 ค่าการนำไอออนภายในเกรนของตัวอย่าง 10Ce เมื่อเผาอบพนักที่อุณหภูมิ 1300-1500°C เป็นเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 3 ชั่วโมง และ (ค) 5 ชั่วโมง



รูปที่ 6.12 ค่าการนำไอออนขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce เมื่อเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1300-1500°C เป็นเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 3 ชั่วโมง และ (ค) 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 6.2 ค่าการนำไอออนภายในเกรน ขอบเกรน (ที่อุณหภูมิ 450°C) และค่าการนำไอออน ขอบเกรน (ที่อุณหภูมิ 600°C) ของตัวอย่าง 10Ce เปรียบเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ

ตัวอย่าง	ค่าการนำไอออน ($\times 10^{-4}$ S/cm)			
	ภายในเกรน ที่ 450°C	ขอบเกรน ที่ 450°C	รวม ที่ 450°C	ขอบเกรน ที่ 600°C
10Ce-131	0.36	0.70	0.24	17.52
10Ce-133	0.37	0.81	0.25	20.37
10Ce-135	0.38	0.84	0.26	20.33
10Ce-141	0.38	0.84	0.26	20.36
10Ce-143	0.39	1.00	0.28	24.30
10Ce-145	0.42	1.10	0.30	27.47
10Ce-151	0.45	1.33	0.34	30.47
10Ce-153	0.40	1.43	0.31	30.66
10Ce-155	0.43	1.74	0.34	31.33
3YSZ-151	0.97	1.06	0.51	28.86

ตารางที่ 6.3 ค่าพลังงานกระตุ้นภายในเกรนและขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce เปรียบเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ

ตัวอย่าง	พลังงานกระตุ้นภายในเกรน (eV)	พลังงานกระตุ้นขอบเกรน (eV)
10Ce-131	1.02	1.19
10Ce -133	1.02	1.18
10Ce -135	1.02	1.18
10Ce -141	1.03	1.18
10Ce -143	1.04	1.16
10Ce -145	1.04	1.17
10Ce -151	1.03	1.14
10Ce -153	1.05	1.16
10Ce -155	1.05	1.15
3YSZ-151	1.02	1.19

6.5.1 ผลการเติมซีเรียในปริมาณ 10 mol% ต่อสมบัติทางไฟฟ้า

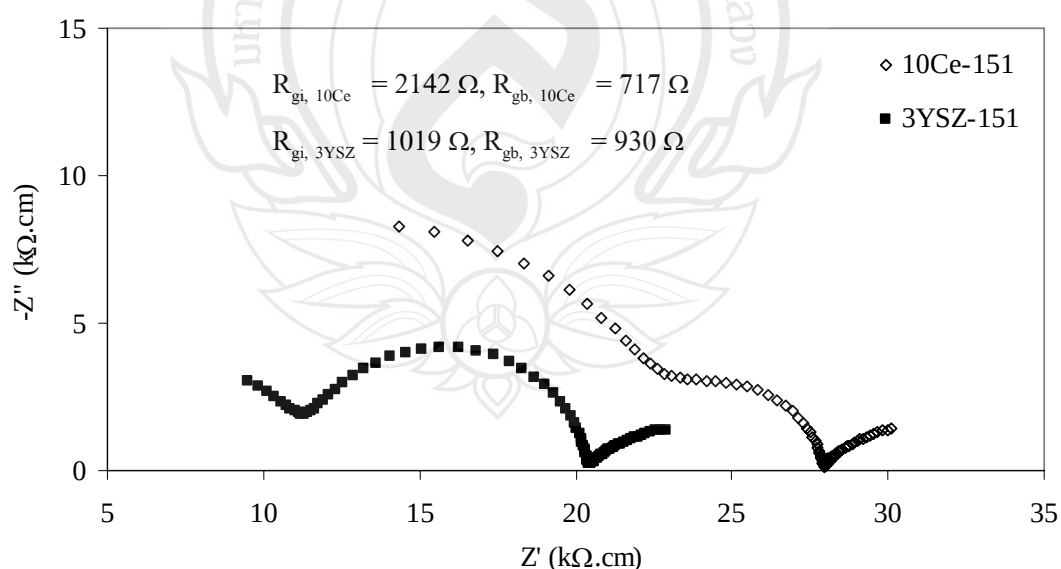
1. ค่าการนำไอออนภายในเกรน

จากรูปที่ 6.13 ซึ่งทำการเปรียบเทียบความต้านทานเชิงซ้อนของตัวอย่าง 10Ce กับตัวอย่าง 3YSZ ที่เผาอบผนึกด้วยอุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าค่าความต้านทานภายในเกรนของตัวอย่าง 10Ce มีค่าสูงกว่าตัวอย่าง 3YSZ และเมื่อทำการเปรียบเทียบค่าการนำไอออนภายในเกรนที่สภาวะการเผาอบผนึกเดียวกัน ตามตารางที่ 6.2 พบว่าตัวอย่าง 3YSZ มีค่าการนำไอออนภายในเกรนสูงกว่าสอดคล้องกับค่าความต้านทานที่ได้ ทั้งนี้เมื่อพิจารณาจากค่าพลังงานกระตุ้นภายในเกรนตามตารางที่ 6.3 จะเห็นว่าทั้งสองตัวอย่างมีค่าพลังงานกระตุ้นใกล้เคียงกัน แสดงว่าในทั้งสองตัวอย่างยังคงมีกลไกในการนำไอออนเหมือนกัน โดยการที่ตัวอย่าง 10Ce มีค่าการนำไอออนต่ำกว่าอาจเนื่องมาจากสาเหตุดังต่อไปนี้ อันดับแรกผลจากการกระจายตัวของสารเจือไม่สม่ำเสมอ โดยจากการศึกษาพบว่าในวัสดุที่มีการกระจายตัวของสารเจือไม่สม่ำเสมอนั้นจะมีค่าความต้านทานภายในเกรนสูงกว่าวัสดุที่มีการกระจายตัวของสารเจือแบบสม่ำเสมอ (Muccillo, 2002) ซึ่งตัวอย่าง 10Ce ก็มีการกระจายตัวของสารเจือไม่สม่ำเสมอเช่นเดียวกัน จากผลการวิเคราะห์

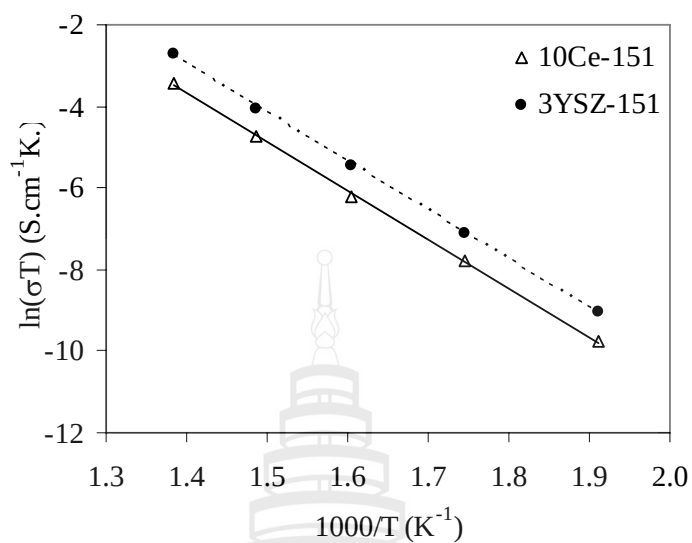
ดังกล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ 6.2 และอีกสาเหตุหนึ่งคือในการเจือด้วยซีเรีย ซึ่งซีเรียมีไอออนมีประจุเป็น $4+$ เท่ากับเซอร์โคเนีย ดังนั้นในการแทนที่เซอร์โคเนียด้วยซีเรียจึงไม่ทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนเพิ่มขึ้น แต่กลับทำให้ความเข้มข้นของช่องว่างออกซิเจนในชั้นงานลดลง ในขณะที่กลไกการนำไอออนยังคงเหมือนเดิม จึงทำให้มีค่าพลังงานกระตุ้นเท่าเดิมแต่ค่าการนำไอออนกลับลดลง โดยในรูปที่ 6.14 แสดงให้เห็นว่าค่าการนำไอออนภายในเกรนของตัวอย่าง 10Ce มีค่าต่ำกว่าตัวอย่าง 3YSZ

2. ค่าการนำไอออนของขอบเกรน

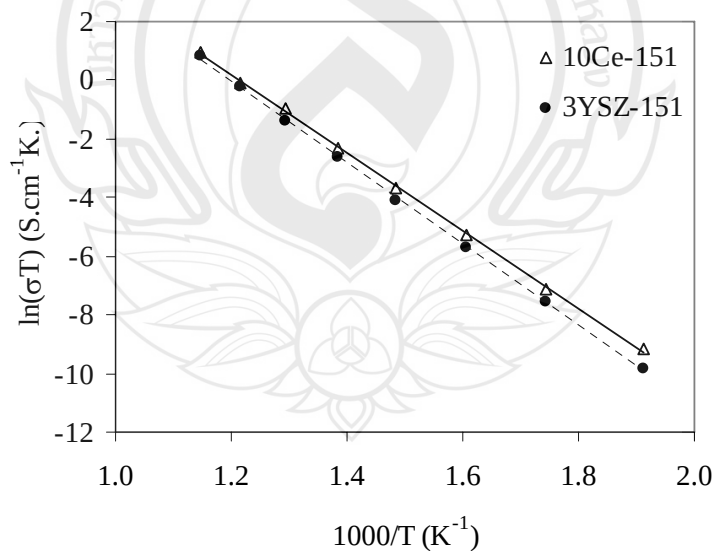
สำหรับค่าการนำไอออนของขอบเกรน จากรูปที่ 6.13 พบว่าค่าความต้านทานขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce มีค่าต่ำกว่าตัวอย่าง 3YSZ เมื่อเทียบที่ภาวะการแผ่อบพนักเดียวกัน ทั้งนี้ในทั้งสองตัวอย่างมีขนาดเกรนต่างกัน โดยตัวอย่าง 10Ce มีขนาดเกรนเฉลี่ยเท่ากับ $0.79 \mu\text{m}$ และตัวอย่าง 3YSZ มีขนาดเกรนเฉลี่ยเท่ากับ $0.62 \mu\text{m}$ ซึ่งโดยทั่วไปค่าการนำไอออนของขอบเกรนจะเพิ่มขึ้นตามขนาดเกรน (ยกเว้นเกรนที่อยู่ในระดับนาโนเมตร) เนื่องจากเมื่อเกรนมีขนาดโตขึ้นจะมีพื้นที่ของขอบเกรนต่อพื้นที่ทั้งหมดลดลง จึงทำให้ความต้านทานของขอบเกรนลดลง ดังนั้นขนาดเกรนเฉลี่ยจึงเป็นปัจจัยที่มีผลต่อค่าการนำไอออนของขอบเกรน ทำให้ตัวอย่าง 10Ce มีค่าการนำไอออนขอบเกรนสูงกว่าตัวอย่าง 3YSZ ดังรูปที่ 6.15 ซึ่งสอดคล้องกับค่าพลังงานกระตุ้นของขอบเกรนที่ลดลงด้วย



รูปที่ 6.13 ความต้านทานเชิงซ้อนของตัวอย่าง 10Ce เทียบกับตัวอย่าง 3YSZ ที่แผ่อบพนักด้วยอุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 6.14 ค่าการนำไอออนภายในเกรนของตัวอย่าง 10Ce เทียบกับตัวอย่าง 3YSZ หลังเผาอบพ่นิก ที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



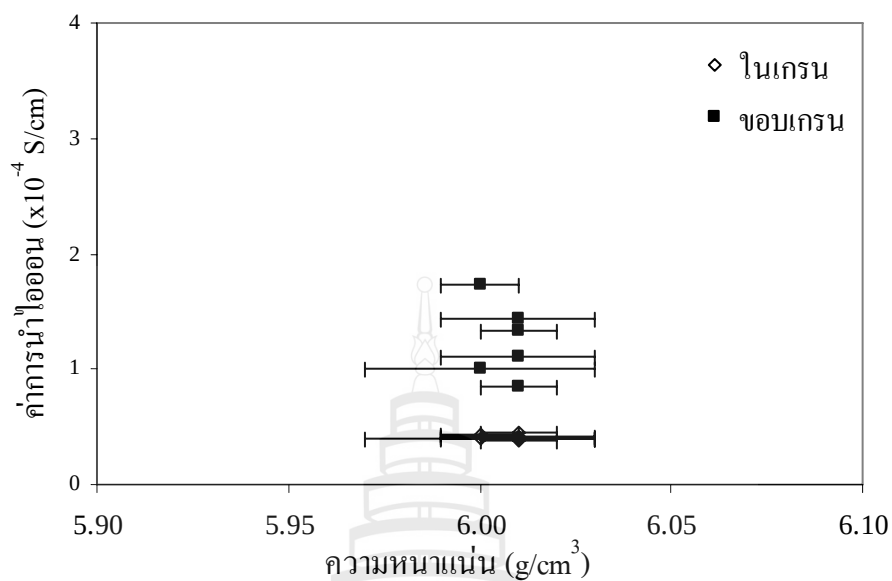
รูปที่ 6.15 ค่าการนำไอออนขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce เทียบกับตัวอย่าง 3YSZ หลังเผาอบพ่นิก ที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

6.5.2 ผลของอุณหภูมิและเวลาการเผาอบผนึกต่อค่าการนำไอออน

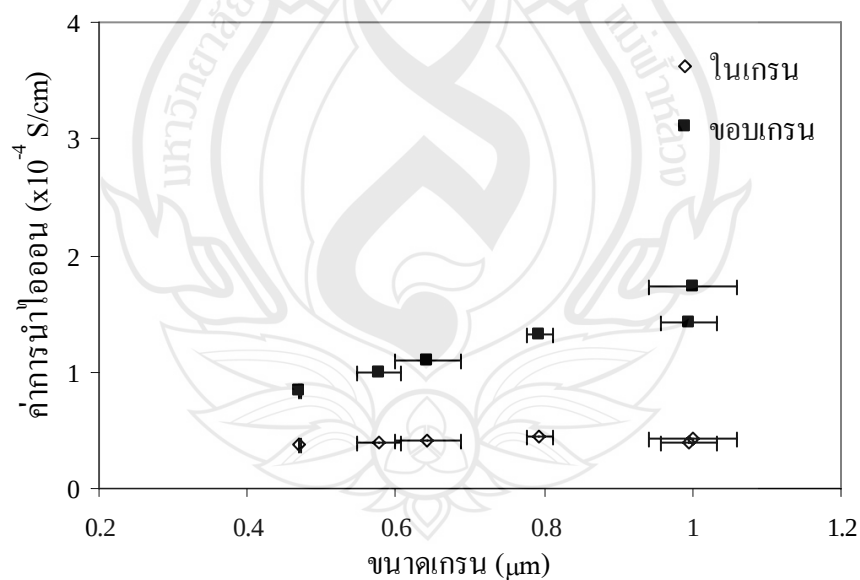
จากรูปที่ 6.11 พบว่าค่าการนำไอออนภายในเกรนของตัวอย่าง 10Ce ไม่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิการเผาอบผนึก โดยเมื่อพิจารณาผลของความหนาแน่นจากตารางที่ 6.1 จะเห็นว่าตัวอย่าง 10Ce สามารถเกิดการอบผนึกได้ดีที่อุณหภูมิ 1400°C โดยมีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงถึง 98% ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิเผาอบผนึกเป็น 1500°C ไม่ทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานเพิ่มขึ้น มีเพียงแต่การเติบโตของเกรน จากรูปที่ 6.16 ซึ่งแสดงผลของความหนาแน่นต่อค่าการนำไอออน จะเห็นว่าทุกตัวอย่างที่มีความหนาแน่นใกล้เคียงกันประมาณ 6 g/cm³ เช่นเดียวค่าการนำไอออนการนำไอออนภายในเกรนที่มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนัก แสดงให้เห็นว่าเมื่อชิ้นงานเกิดการอบผนึกได้ดีที่อุณหภูมิ 1400°C แล้ว การเพิ่มอุณหภูมิการเผาเป็น 1500°C โดยที่ค่าความหนาแน่นยังคงเดิม ไม่ทำให้ค่าการนำไอออนภายในเกรนเพิ่มขึ้น ในทางตรงกันข้าม จากรูปที่ 6.12 จะเห็นว่าค่าการนำไอออนขอบเกรนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการเผาอบผนึก โดยคาดว่าจะเกิดเนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นสารปนเปื้อนจะเคลื่อนที่ไปอยู่บริเวณจุดรวมระหว่าง 3 เกรน ทำให้ขอบเกรนสะอาดขึ้น ดังกล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ 5.5.2

เมื่อพิจารณาผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรน โดยที่ชิ้นงานมีความหนาแน่นใกล้เคียงกัน ดังแสดงในรูปที่ 6.17 พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยที่เพิ่มขึ้นไม่มีผลต่อค่าการนำไอออนภายในเกรน แต่มีผลให้ค่าการนำไอออนขอบเกรนเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับตัวอย่าง 5Y

เมื่อพิจารณาจากค่าการนำไอออนที่ 600°C ในตารางที่ 6.2 จะเห็นได้ว่าสามารถเพิ่มค่าการนำไอออนของตัวอย่าง 10Ce ได้เพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ ที่อุณหภูมิและเวลาการเผาอบผนึกเดียวกัน โดยมีค่าเท่ากับ 3.05×10^{-3} S/cm และ 2.89×10^{-3} S/cm ตามลำดับ ดังนั้นผู้ทําวิจัยจึงมีแนวคิดในการสื่อสารร่วมกันของซีเรียและอิตเทรียลงในผงเซรามิก 3YSZ เนื่องจากช่องว่างออกซิเจนที่เกิดขึ้นจากการแทนที่ของอิตเทรียในเซอร์โคเนีย อาจสามารถปรับปรุงค่าการนำไอออนของชิ้นงานให้ดีขึ้นได้ ดังจะกล่าวต่อไปในบทที่ 7



รูปที่ 6.16 ผลของความหนาแน่นต่อค่าไอออนในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 450°C ของตัวอย่าง 10Ce



รูปที่ 6.17 ผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce เมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิ 450°C

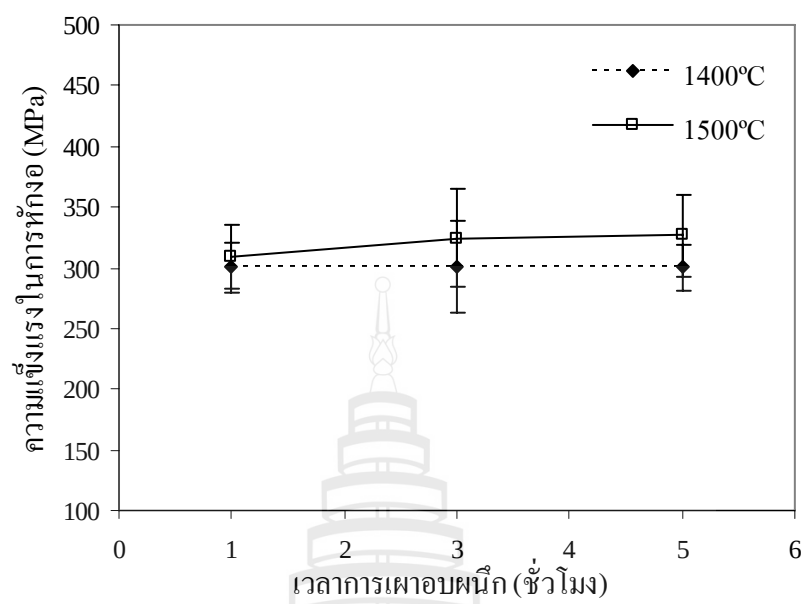
6.5 สมบัติเชิงกล

ผลจากการวิเคราะห์ความหนาแน่น และค่าการนำไอออนของตัวอย่าง 10Ce ที่เผาอบผกที่อุณหภูมิ 1300°C พบว่ายังมีความหนาแน่นสัมพัทธ์เพียง 96% และค่าการนำไอออนรวมที่ 600°C มีค่าต่ำกว่าตัวอย่างอื่นๆ และเนื่องจากคุณสมบัติของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่ต้องคำนึงถึงเป็นสิ่งแรกคือค่าการนำไอออน ตัวอย่าง 10Ce ที่เผาอบผกที่ 1300°C จึงยังมีสมบัติที่ไม่ดีพอสำหรับนำไปพัฒนาต่อ ดังนั้นจึงทำการทดสอบสมบัติเชิงกลเฉพาะตัวอย่างที่เผาอบผกที่อุณหภูมิ 1400°C และ 1500°C

6.5.1 ความแข็งแรงในการหักงอ

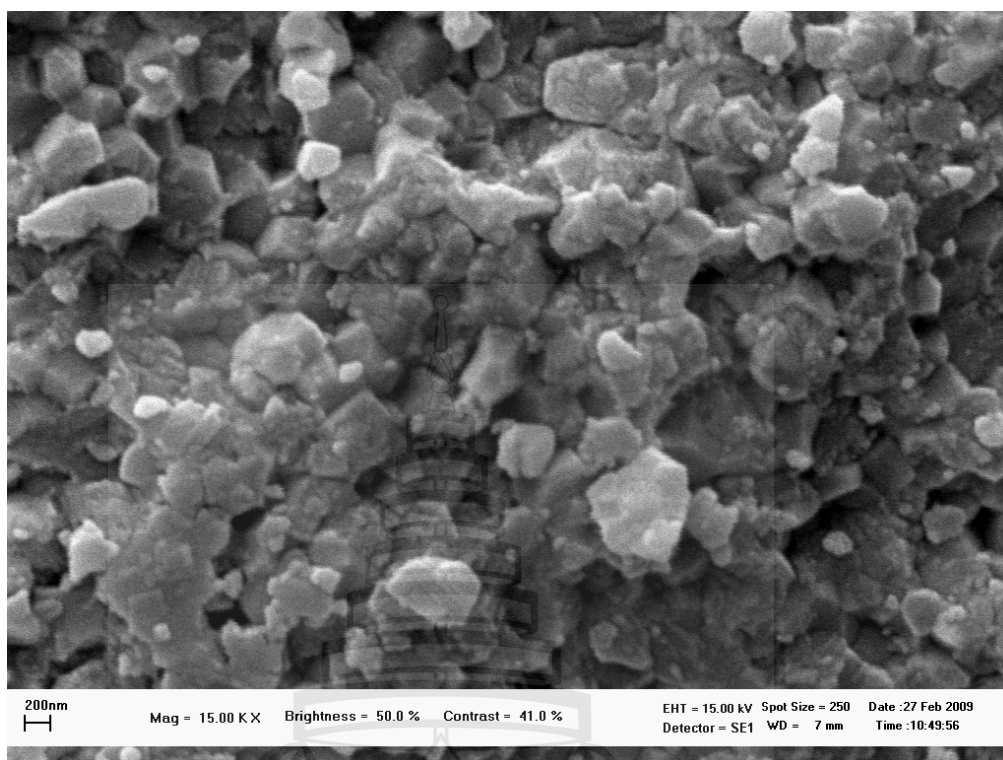
ผลของเวลาและอุณหภูมิการเผาอบผกต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอของตัวอย่าง 10Ce แสดงในรูปที่ 6.18 พบว่าค่าความแข็งแรงในการหักงอเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผก โดยตัวอย่าง 10Ce หลังการเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มีค่าเท่ากับ 309 MPa

เมื่อทำการเปรียบเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ ที่เผาอบผกที่ภาวะเดียวกันนี้ พบว่าตัวอย่าง 3YSZ มีความแข็งแรงในการหักงอสูงกว่า โดยมีค่าเท่ากับ 822 MPa ถึงแม้ว่าในทั้งสองตัวอย่างจะมีค่าความแข็งแรงสัมพัทธ์มากกว่า 97% เช่นเดียวกัน ดังนั้นในกรณีนี้ความหนาแน่นจึงไม่น่าจะเป็นปัจจัยที่มีผลต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอ เมื่อพิจารณาในด้านความแข็งแรงของพันธะซึ่งมีผลโดยตรงต่อความแข็งแรงของชิ้นงาน เนื่องจากความแข็งแรงของพันธะระหว่าง Ce-O ต่ำกว่าความแข็งแรงของพันธะของ Zr-O (Sodeoka, et al., 1997) จึงน่าจะเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้ความแข็งแรงในการหักงอของตัวอย่าง 10Ce มีค่าต่ำกว่าตัวอย่าง 3YSZ เมื่อพิจารณาจากลักษณะการแตกของตัวอย่าง 3YSZ เทียบกับตัวอย่าง 10Ce ที่เผาอบผกด้วยอุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในรูปที่ 6.19 จะเห็นได้ว่าลักษณะการแตกของของตัวอย่าง 3YSZ จะแตกผ่านรอยต่อระหว่างเกรนเป็นส่วนใหญ่ แสดงว่าในเกรนมีความแข็งแรงสูงกว่าขอบเกรนจึงเลือกที่จะแตกผ่านขอบเกรนซึ่งเป็นจุดด้อยกว่า ในขณะที่ตัวอย่าง 10Ce จะมีลักษณะการแตกทั้งผ่านเกรนและขอบเกรน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าในกรณีนี้ความแข็งแรงในเกรนแย่งเนื่องจากมีผลของความแข็งแรงของพันธะระหว่าง Ce-O เข้ามาเกี่ยวข้อง จึงกลายเป็นจุดด้อยในการแตกหักของชิ้นงาน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Lin, Duh และ Lo (Lin, Duh & Lo, 2002) ซึ่งพบว่าเซอร์โคเนียโครงสร้างเตตระโกนอลที่เจือด้วยซีเรีย (Ce-TZP) เป็นวัสดุที่มีความแข็งแรงต่ำกว่าเซอร์โคเนียโครงสร้างเตตระโกนอลที่เจือด้วยอิตเทรีย (Y-TZP)

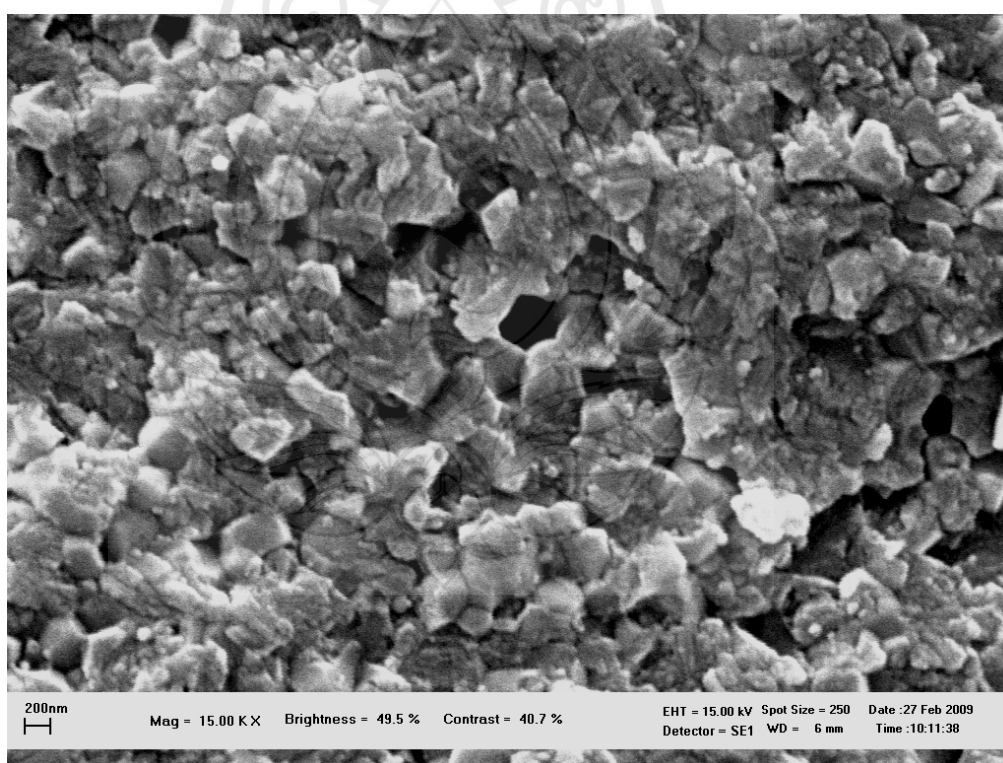


รูปที่ 6.18 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบพ่นิก ต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอของตัวอย่าง 10Ce

(ก)



(ข)



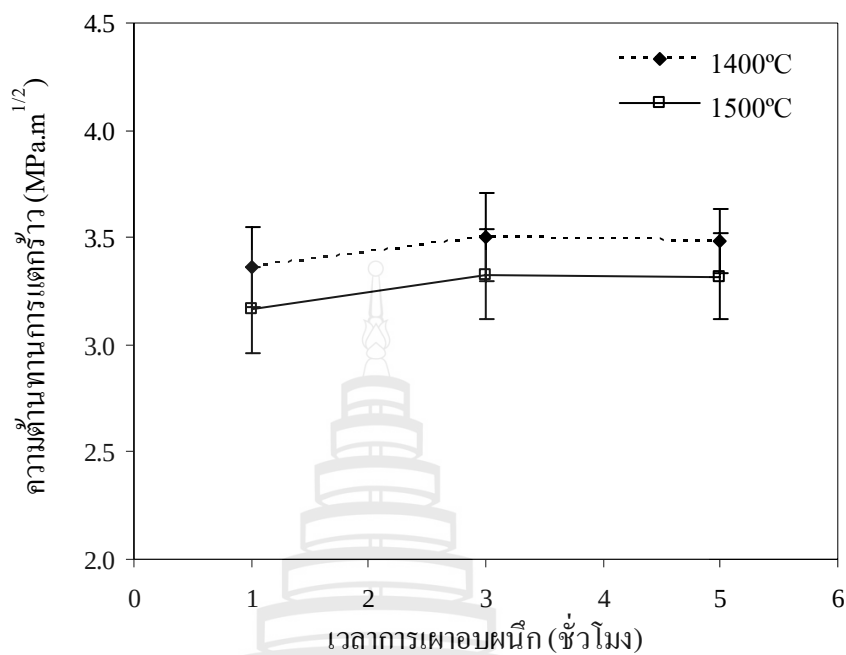
รูปที่ 6.19 ลักษณะของรอยแตกที่เกิดขึ้นหลังการทดสอบความแข็งแรงในการหักงอของตัวอย่าง
(ก) 3YSZ-151 (ข) 10Ce-151 ที่กำลังขยาย 15000 เท่า

6.5.2 ความต้านทานการแตกร้าว

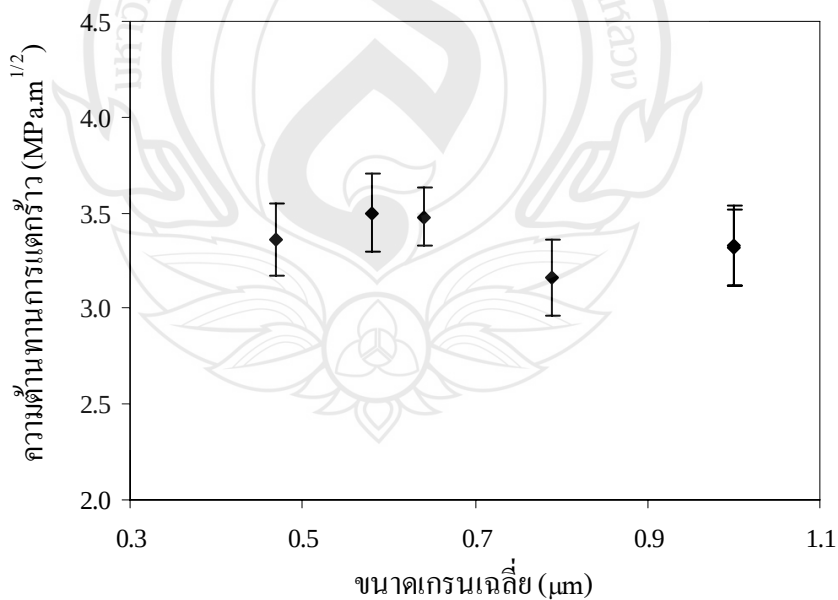
รูปที่ 6.20 แสดงผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนึกต่อค่าความต้านทานการแตกร้าวของตัวอย่าง 10Ce พบว่าค่าความต้านทานการแตกร้าวมีค่าเพิ่มขึ้นตามเวลาการเผาอบผนึกเพิ่มขึ้นจาก 1 ชั่วโมงเป็น 3 ชั่วโมง แต่ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มเวลาเป็น 5 ชั่วโมง ส่วนผลของการเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผนึกจาก 1400°C เป็น 1500°C พบว่าจะมีค่าความต้านทานการแตกร้าวลดลง

รูปที่ 6.21 แสดงผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าความต้านทานการแตกร้าว พบว่าค่าความต้านทานการแตกร้าวไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนักเมื่อขนาดเกรนเพิ่มขึ้นจาก 0.47 μm ไปเป็น 1 μm

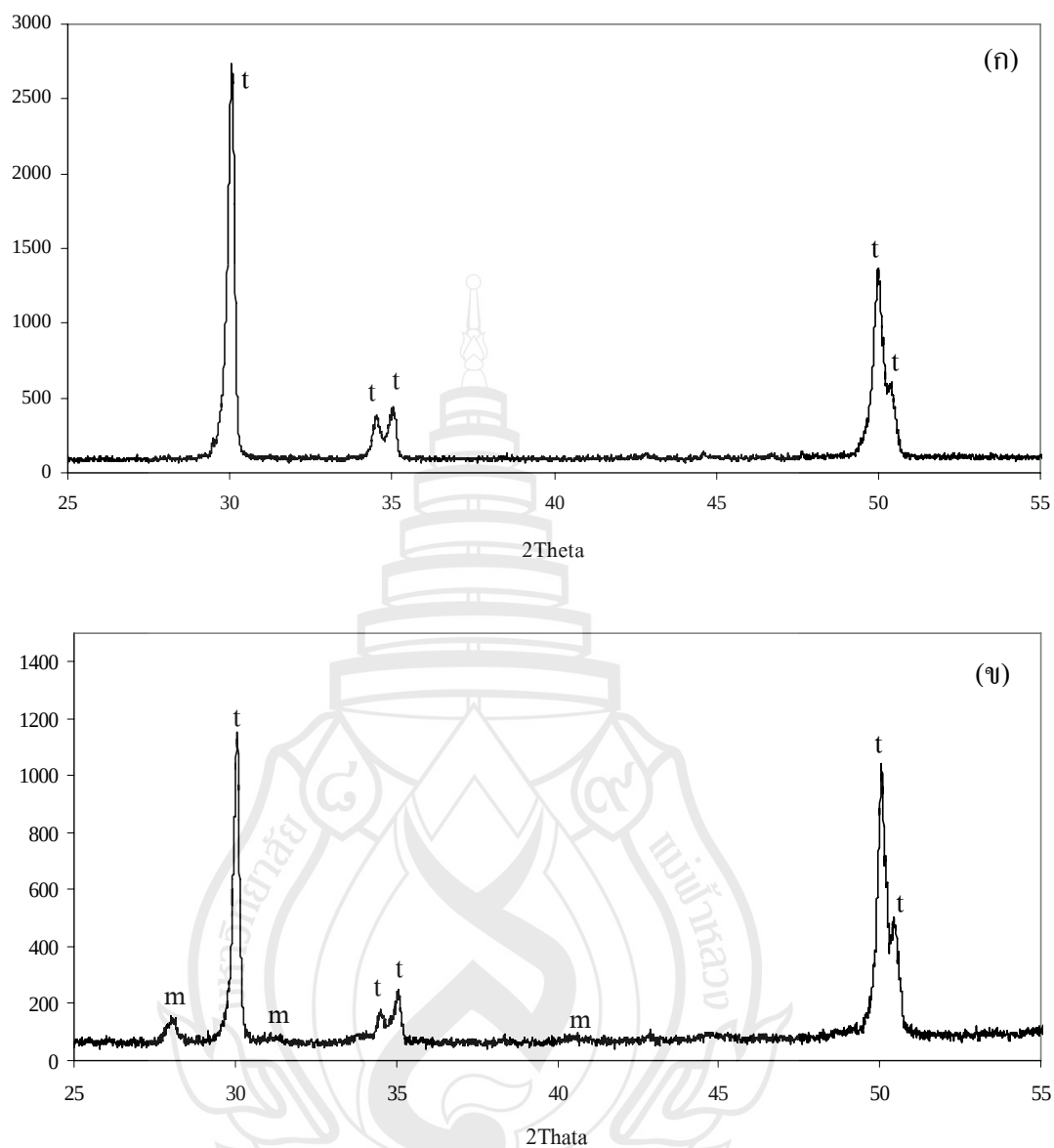
เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ ที่สภาวะการเผาอบผนึกเดียวกัน พบว่าตัวอย่าง 10Ce ที่เผาอบผนึกด้วยอุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มีค่าความต้านทานการแตกร้าวเท่ากับ 3.16 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ และยังคงต่ำกว่าตัวอย่าง 3YSZ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 4.73 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ถึงแม้ว่าทั้งสองตัวอย่างจะมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลเหมือนกัน เมื่อพิจารณาจากผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่าง 10Ce บริเวณผิวหน้าที่เกิดการแตกหักเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ ที่สภาวะการเผาอบผนึกเดียวกันดังรูปที่ 6.22 จะเห็นว่าไม่พบโครงสร้างโมโนคลินิกในตัวอย่าง 10Ce (รูปที่ 6.22 (ก)) แสดงว่าตัวอย่างนี้ไม่สามารถเกิดการ Transformation toughening ได้ ซึ่งเกิดในตัวอย่าง 3YSZ (รูปที่ 6.22 (ข)) แสดงให้เห็นว่าในการเติมซีเรียปริมาณ 10 mol% ลงใน 3YSZ ทำให้เซอร์โคเนียเสถียรอยู่ในโครงสร้างเตตระโกนอล ณ อุณหภูมิห้อง จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้ตัวอย่าง 10Ce มีค่าความต้านทานการแตกร้าวต่ำกว่าตัวอย่าง 3YSZ ซึ่งมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลเช่นเดียวกัน



รูปที่ 6.20 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบพ่นิก ต่อค่าความต้านทานการแตกร้าวของตัวอย่าง 10Ce



รูปที่ 6.21 ผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าความต้านทานการแตกร้าวของตัวอย่าง 10Ce



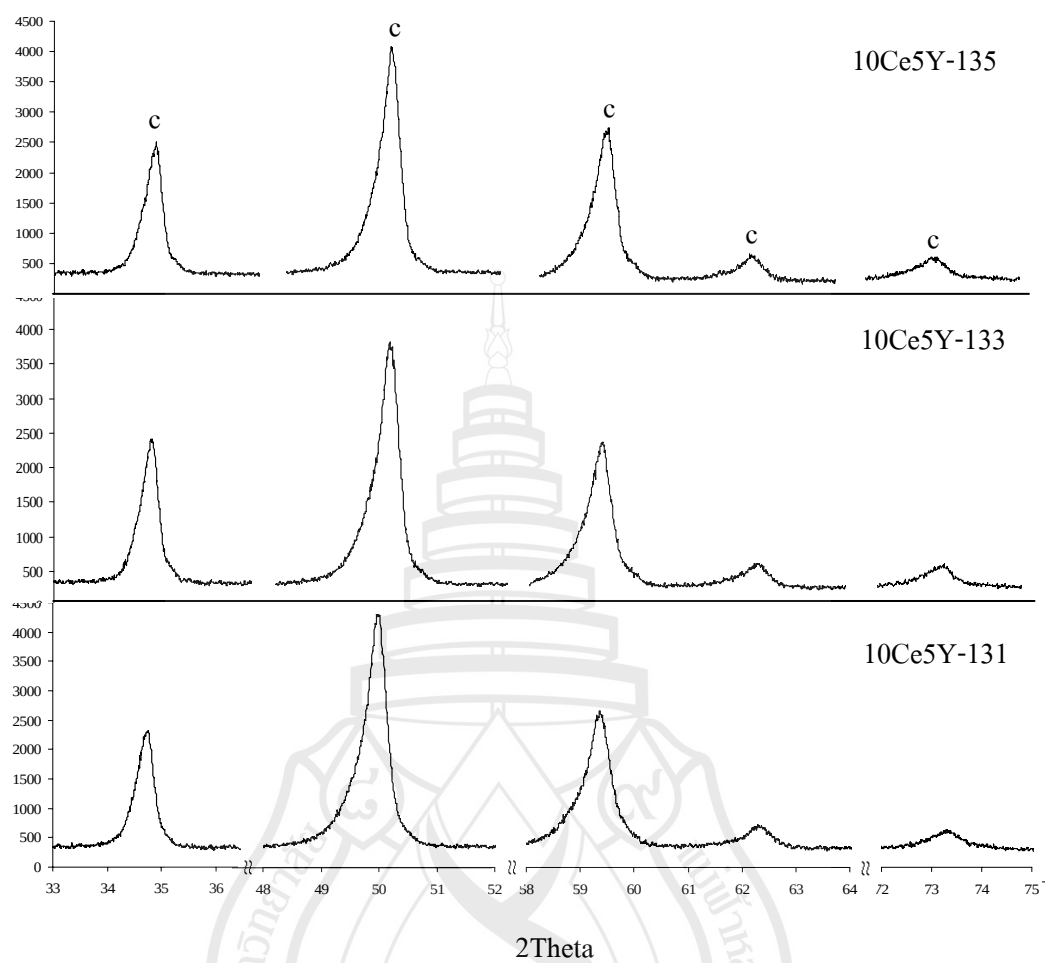
รูปที่ 6.22 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างบริเวณผิวหน้าที่เกิดการแตกหักของตัวอย่าง (ก) 10Ce-151 และ (ข) 3YSZ-151 (t = เตตระโกนอล m = โมโนคลินิก)

บทที่ 7

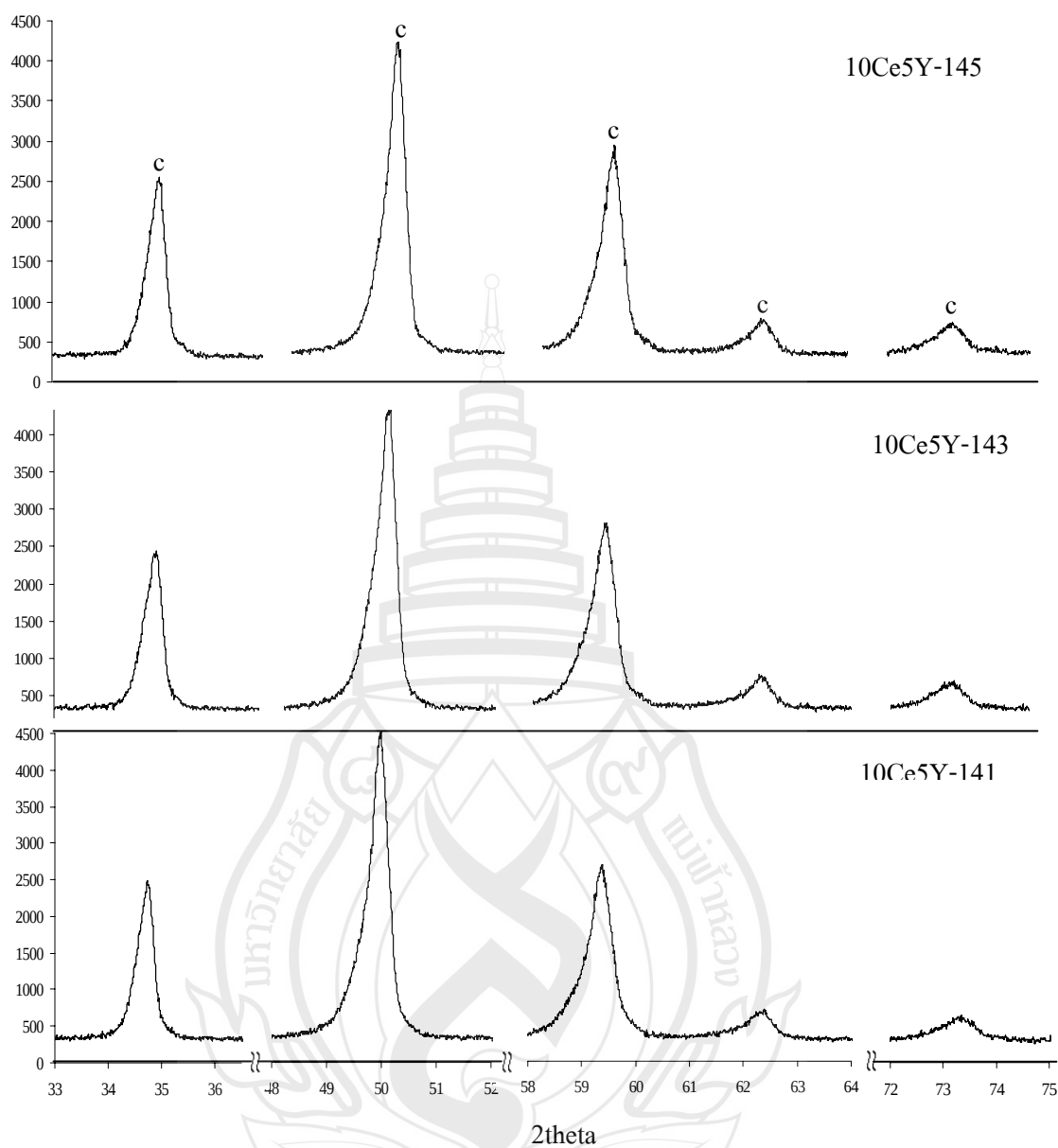
ผลการวิเคราะห์ตัวอย่าง 10Ce5Y หลังการเผาอบพ่นิก

7.1 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง

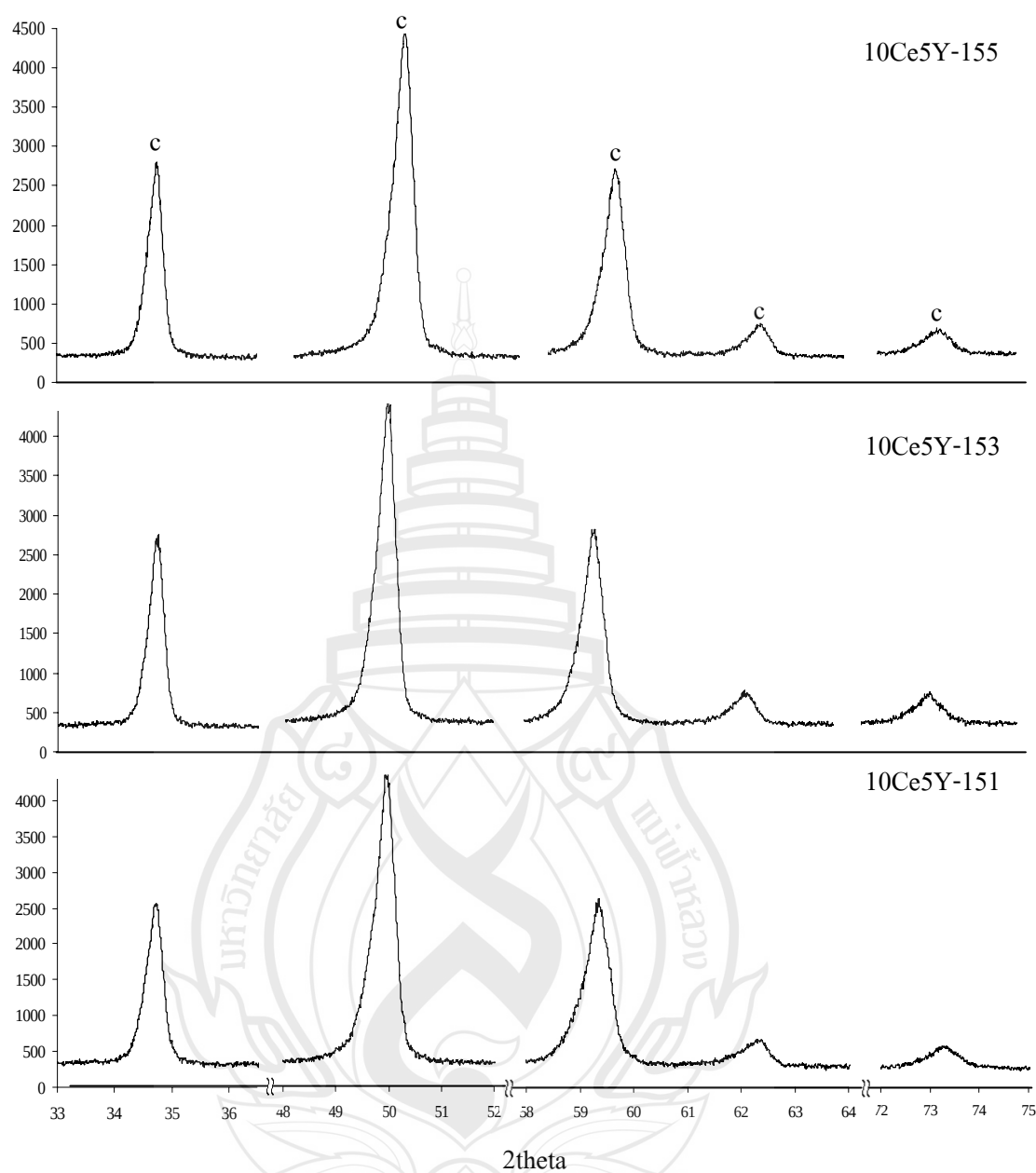
ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่างหลังการเผาอบพ่นิก ที่อุณหภูมิ 1300–1500°C เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 7.1 7.2 และ 7.3 ตามลำดับ พบว่าตัวอย่างเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นทรงลูกบาศก์ในทุกสภาวะการเผาอบพ่นิก โดยจากผลการวิเคราะห์ปริมาณของสารเจือในชิ้นงานหลังการเผาอบพ่นิกดังแสดงในบทที่ 6 ตารางที่ 4.2 พบว่าในตัวอย่างมีปริมาณของอิตเทรียและซีเรีย ในชิ้นงานเท่ากับ 7.59 และ 12 mol% ตามลำดับ เมื่อเทียบกับแผนภาพวัฏภาคของระบบ $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ของ Lin และ Duh (Lin & Duh, 2002) พบว่าที่สัดส่วนดังกล่าวมีโครงสร้างแบบทรงลูกบาศก์ ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกที่ได้ของตัวอย่าง 10Ce5Y



รูปที่ 7.1 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่าง 10Ce5Y หลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1300°C เวลา 13 และ 5 ชั่วโมง



รูปที่ 7.2 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่าง 10Ce5Y หลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1400°C เวลา 13 และ 5 ชั่วโมง

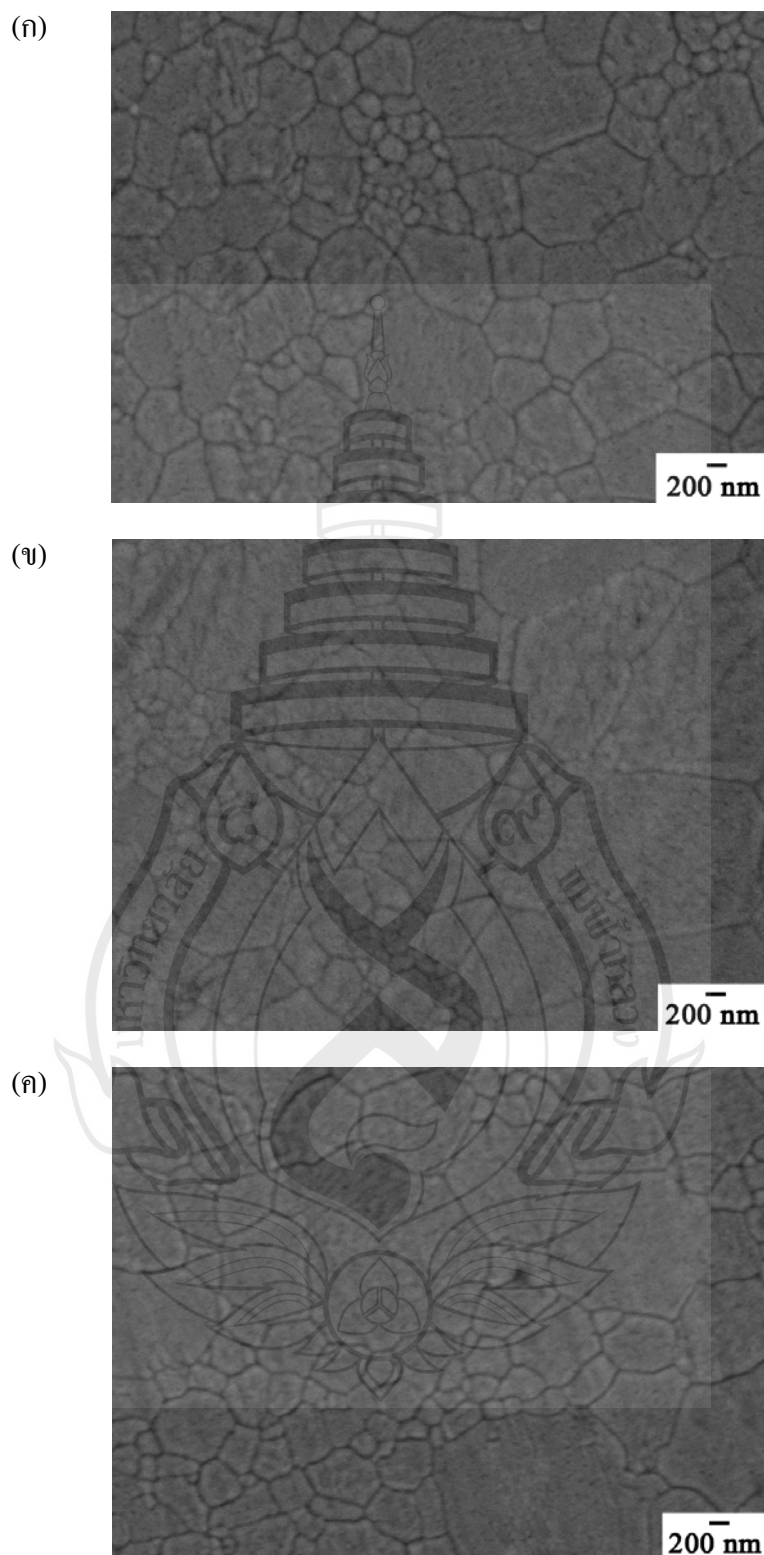


รูปที่ 7.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวอย่าง 10Ce5Y หลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1500°C เวลา 13 และ 5 ชั่วโมง

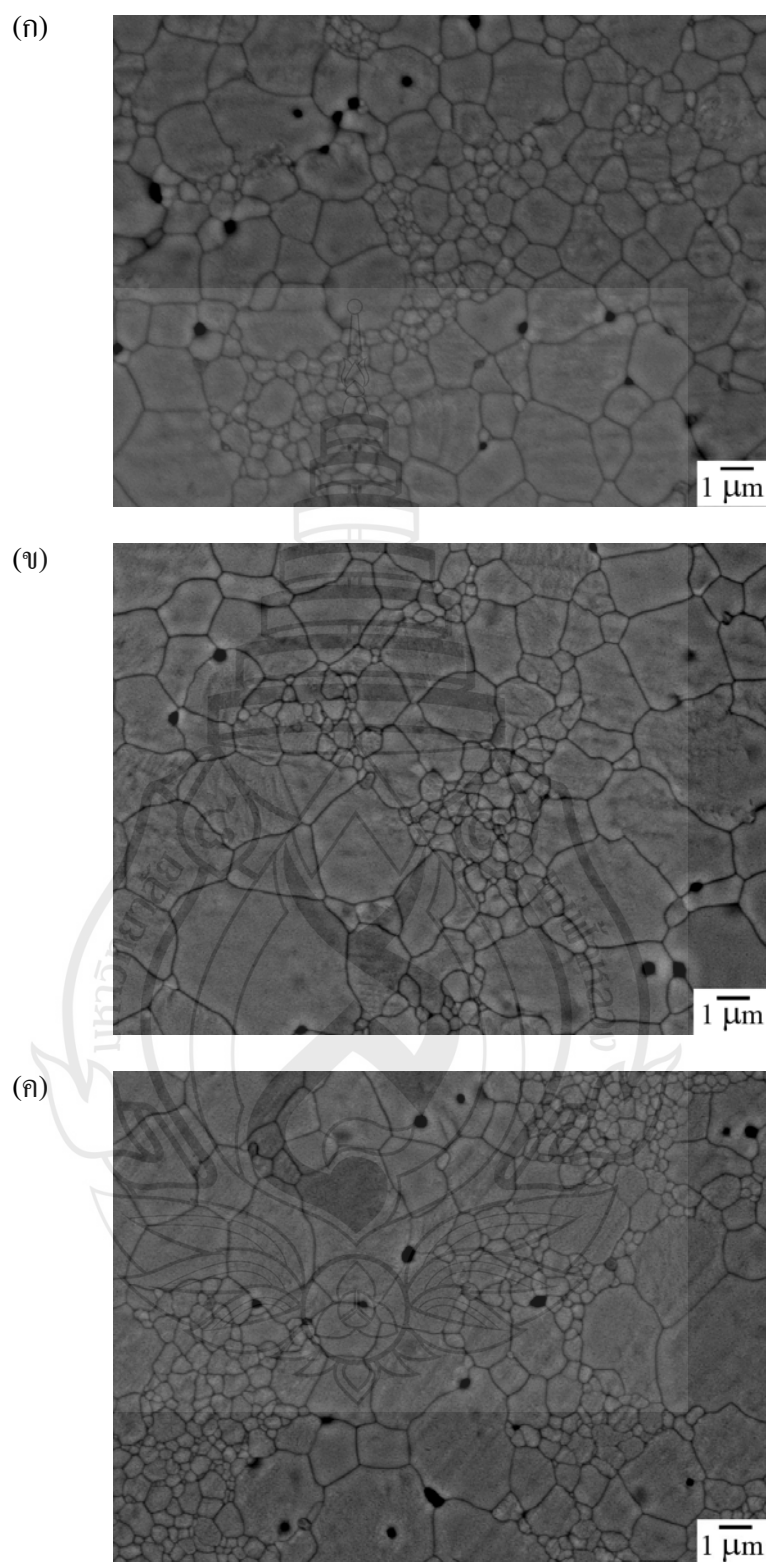
7.2 โครงสร้างจุลภาค

ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง 10Ce5Y หลังการเผาอบพูนที่อุณหภูมิ 1300-1500°C แสดงในรูปที่ 7.4-7.6 ตามลำดับ พบว่าตัวอย่างมีลักษณะการกระจายขนาดของเกรนแบบไม่สม่ำเสมอเช่นเดียวกับตัวอย่าง 5Y ซึ่งน่าจะเกิดจากผลของการกระจายตัวของสารเจือในเซอร์โคเนียไม่สม่ำเสมอดังกล่าวในบทที่ 5

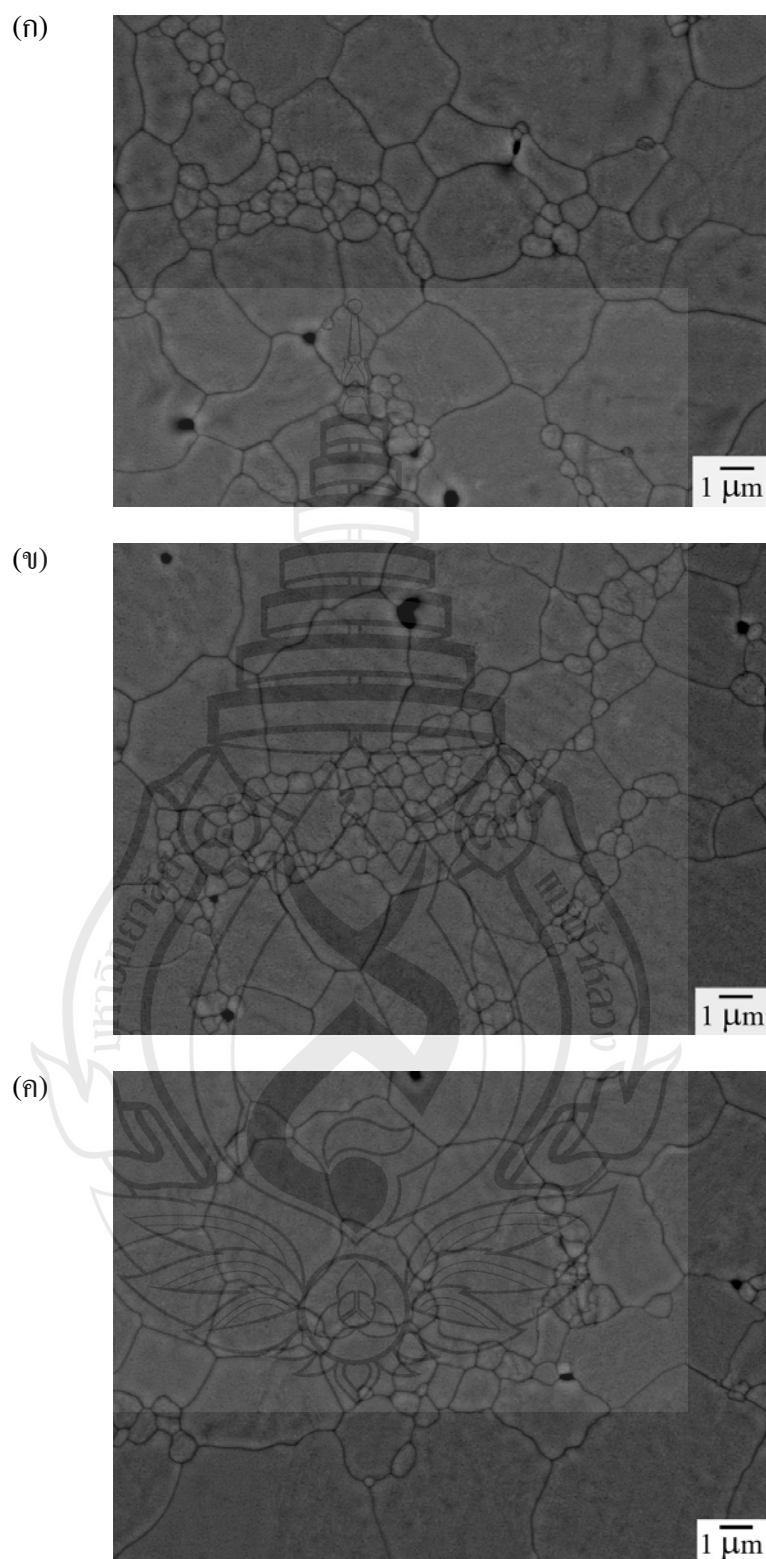




รูปที่ 7.4 โครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง $10\text{Ce}5\text{Y}$ เมื่อเผาอบที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา (ก) 1 (ข) 3 และ (ค) 5 ชั่วโมง



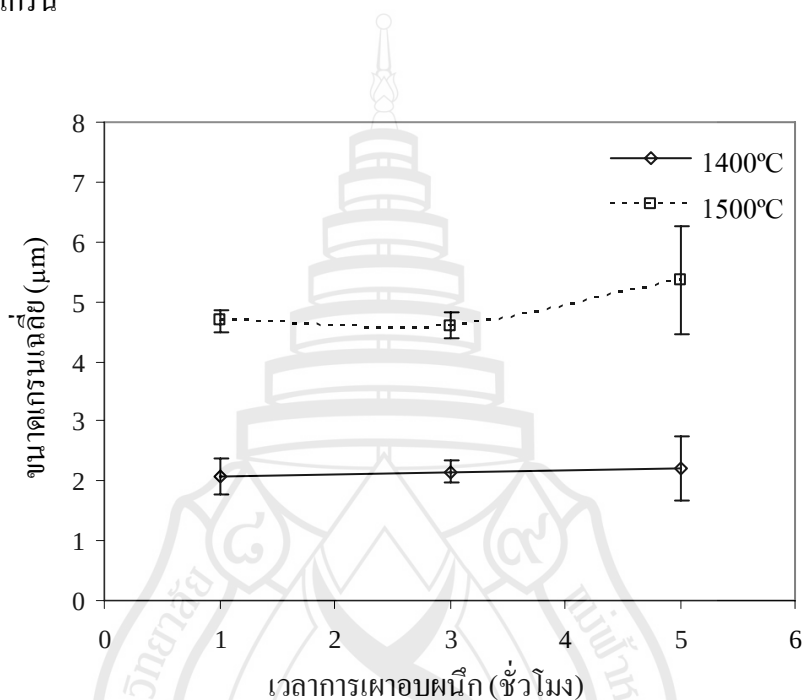
รูปที่ 7.5 โครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง 10Ce5Y เมื่อเผาอบพูนที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา (ก) 1 (ข) 3 และ (ค) 5 ชั่วโมง



รูปที่ 7.6 โครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง 10Ce5Y เมื่อเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา (ก) 1 (ข) 3 และ (ค) 5 ชั่วโมง

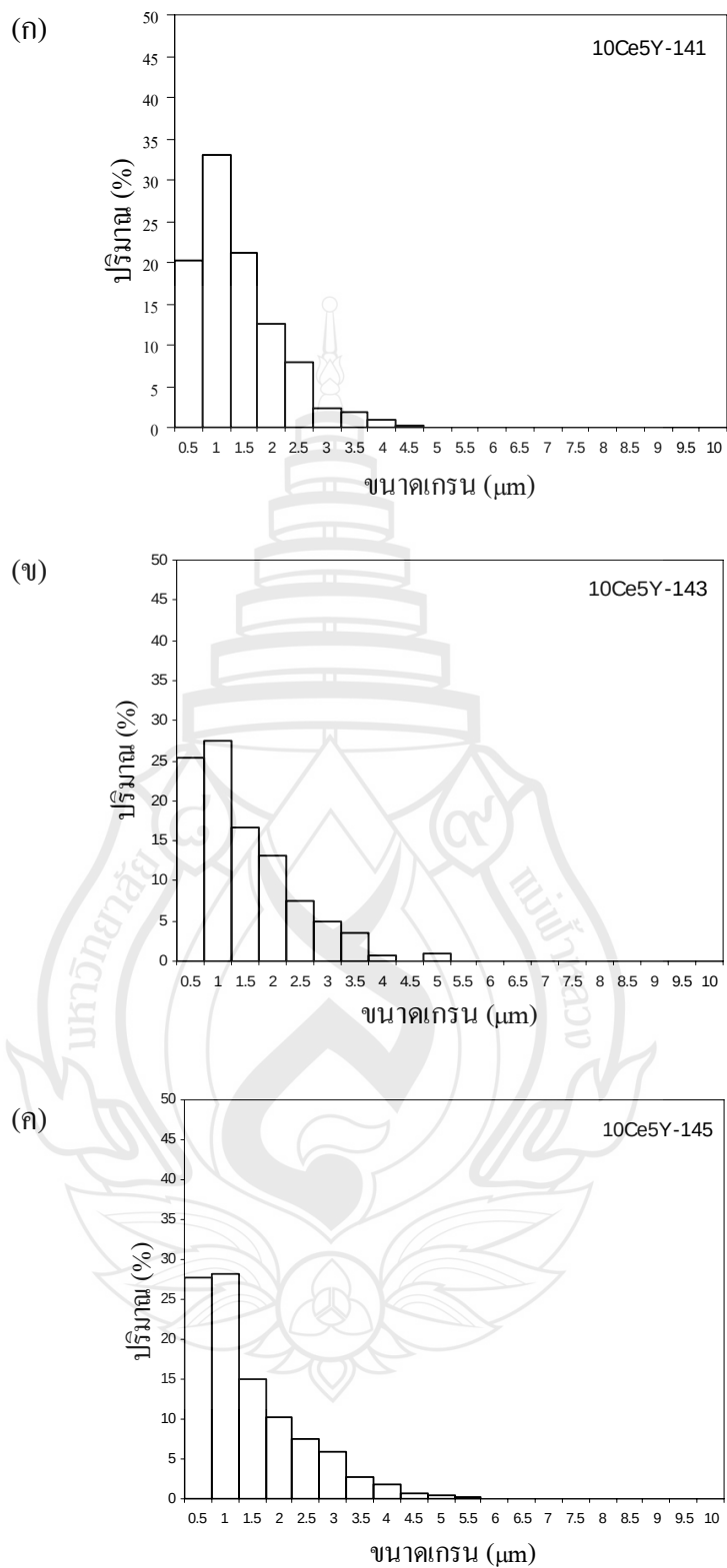
7.3 ขนาดเกรนเฉลี่ย

ผลจากการหาขนาดเกรนเฉลี่ยด้วยวิธี Line interception แสดงในรูปที่ 7.7 พบว่าที่อุณหภูมิ 1500°C เกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มเวลาในการเผาอบผงึก เนื่องจากเกิดการเติบโตของเกรน

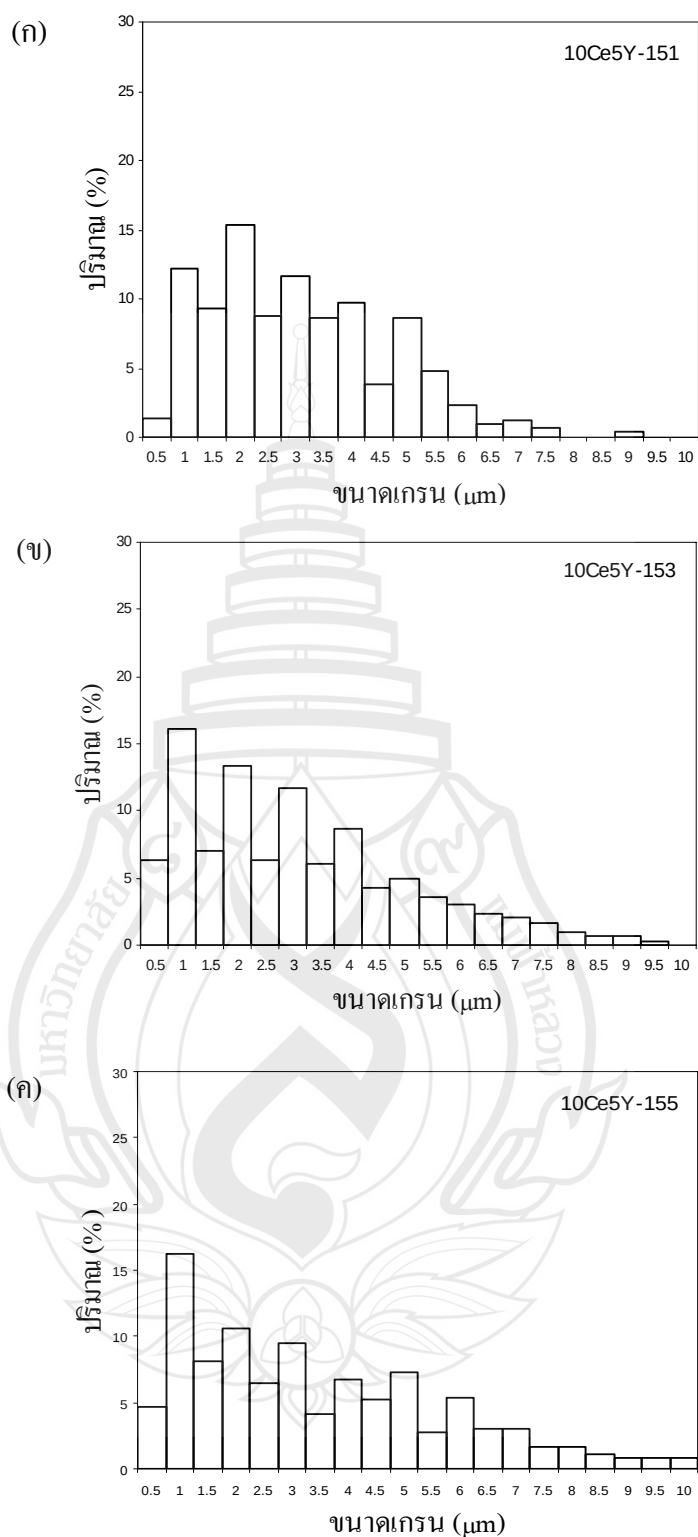


รูปที่ 7.7 ขนาดเกรนเฉลี่ยของตัวอย่าง 10Ce5Y หลังเผาอบผงึกที่อุณหภูมิ 1400°C และ 1500°C เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง

เนื่องจากตัวอย่าง 10Ce5Y มีขนาดเกรนไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นเพื่อให้ได้ข้อมูลมากขึ้นจึงทำการหาการกระจายขนาดของเกรนที่อุณหภูมิและเวลาการเผาอบผงึกต่างๆ ดังรูปที่ 7.8 และ 7.9 พบว่าตัวอย่าง 10Ce5Y จากรูปที่ 7.8 พบว่าการกระจายขนาดของเกรนที่อุณหภูมิการเผาอบผงึกเป็น 1400°C โดยส่วนใหญ่เกรนยังมีขนาดเล็กกว่า 1 μm และมีเกรนที่มีขนาดใหญ่สุดประมาณ 5 μm เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผงึกเป็น 1500°C พบว่า มีเกรนขนาดเล็กกว่า 1 μm ลดลง และมีปริมาณของเกรนที่มีขนาดโตกว่า 1 μm เพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดการเติบโตของเกรน โดยมีขนาดเกรนใหญ่สุดประมาณ 10 μm



รูปที่ 7.8 การกระจายขนาดของเกรน ของตัวอย่าง 10Ce5Y เมื่อเผาอบที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา (ก) 1 (ข) 3 และ (ค) 5 ชั่วโมง



รูปที่ 7.9 การกระจายขนาดของเกรน ของตัวอย่าง 10Ce5Y เมื่อเผาอบที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา (ก) 1 (ข) 3 และ (ค) 5 ชั่วโมง

7.4 ความหนาแน่น

ความหนาแน่นของตัวอย่าง 10Ce5Y ที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนิกต่างๆ แสดงในตารางที่ 7.1 พบว่าความหนาแน่นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผนิก ส่วนการเพิ่มเวลาเผาอบผนิกมีผลให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน เนื่องจากเกิดการเผาอบผนิกได้ดีขึ้น ทำให้ปริมาณรูพรุนในโครงสร้างลดลง

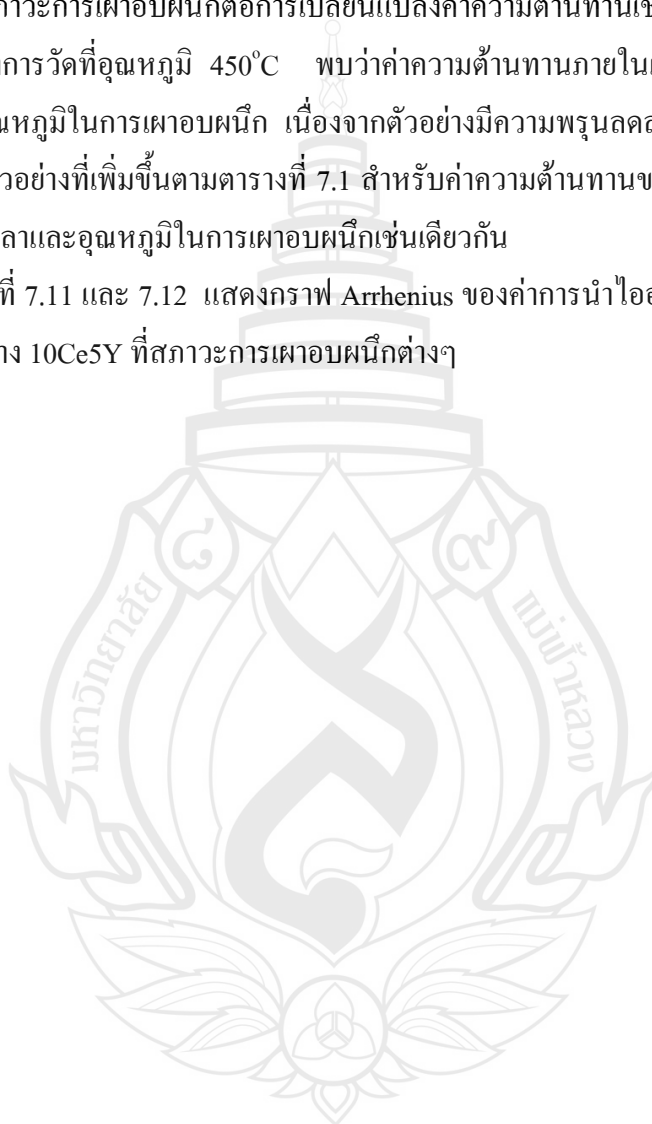
ตารางที่ 7.1 ความหนาแน่นของตัวอย่าง ของตัวอย่าง 10Ce5Y ที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนิกต่างๆ

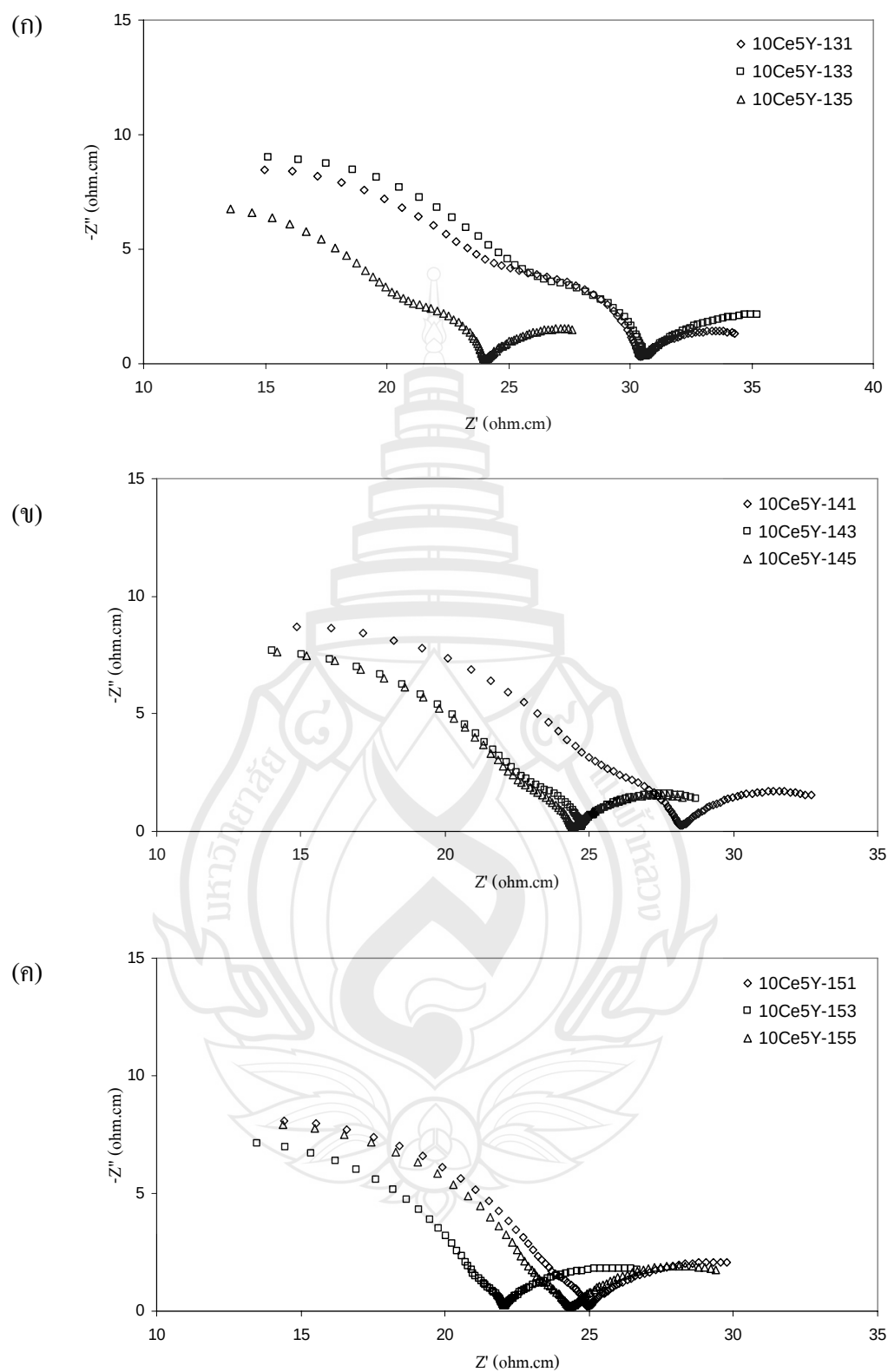
ตัวอย่าง	ความหนาแน่น (g/cm ³)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)
10Ce5Y-131	5.64	92.46
10Ce5Y-133	5.73	93.94
10Ce5Y-135	5.74	94.16
10Ce5Y-141	5.72	95.87
10Ce5Y-143	5.76	96.54
10Ce5Y-145	5.80	97.07
10Ce5Y-151	5.77	96.71
10Ce5Y-153	5.80	97.14
10Ce5Y-155	5.82	97.45

7.5 สมบัติทางไฟฟ้า

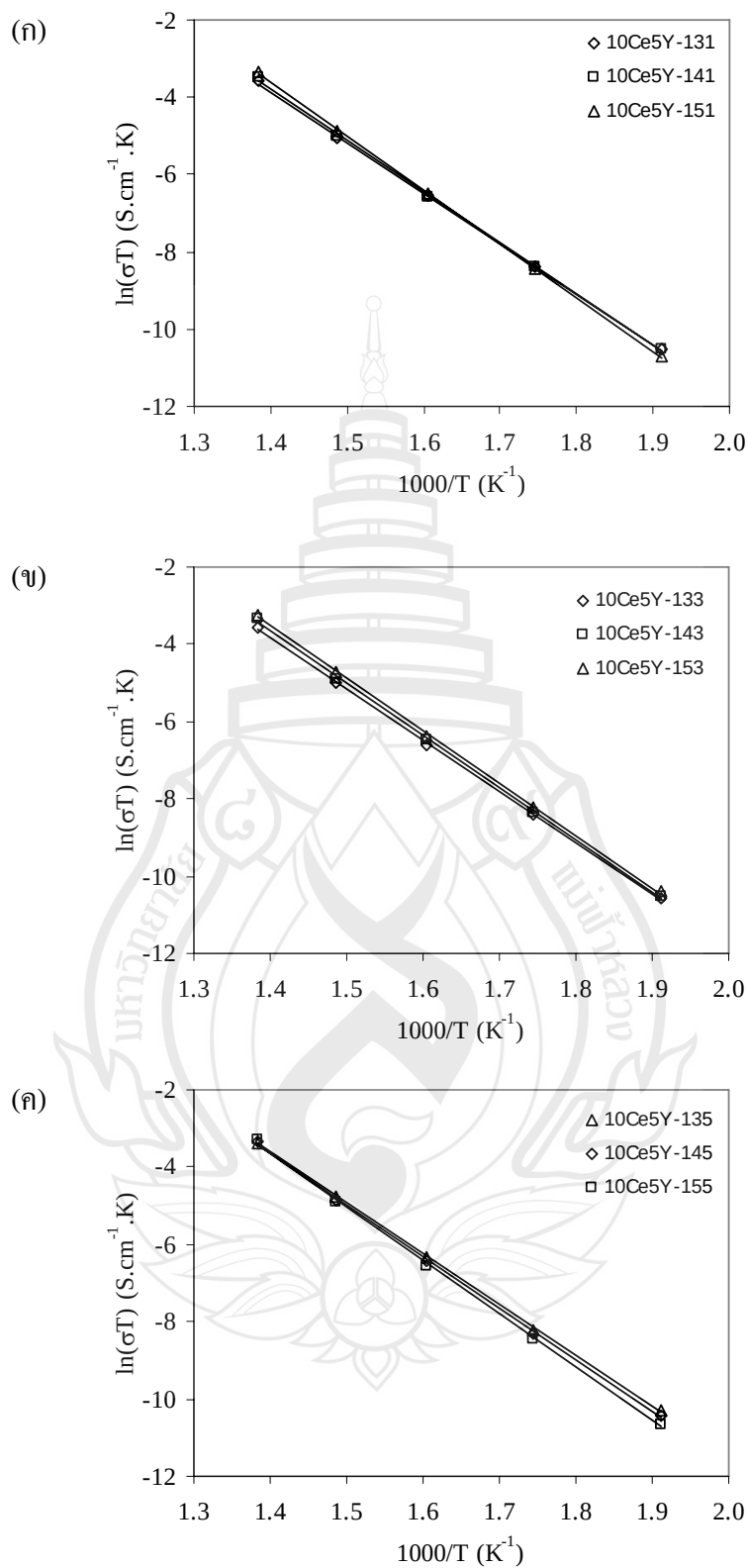
ผลการวิเคราะห์ค่าการนำไอออนของตัวอย่าง 10Ce5Y ด้วยเครื่องอิมพีแดนซ์ ในช่วงความถี่ตั้งแต่ $1-10^6$ Hz โดยทำการวัดทุกๆ 50°C ในช่วงอุณหภูมิ $250-600^\circ\text{C}$ ในรูปที่ 7.10 แสดงผลของสภาวะการเผาอบผนึกต่อการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานเชิงซ้อน ของตัวอย่าง 10Ce5Y ซึ่งทำการวัดที่อุณหภูมิ 450°C พบว่าค่าความต้านทานภายในเกรนมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มเวลาและอุณหภูมิในการเผาอบผนึก เนื่องจากตัวอย่างมีความพรุนลดลง สอดคล้องกับค่าความหนาแน่นของตัวอย่างที่เพิ่มขึ้นตามตารางที่ 7.1 สำหรับค่าความต้านทานขอบเกรนพบว่ามีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มเวลาและอุณหภูมิในการเผาอบผนึกเช่นเดียวกัน

รูปที่ 7.11 และ 7.12 แสดงกราฟ Arrhenius ของค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce5Y ที่สภาวะการเผาอบผนึกต่างๆ

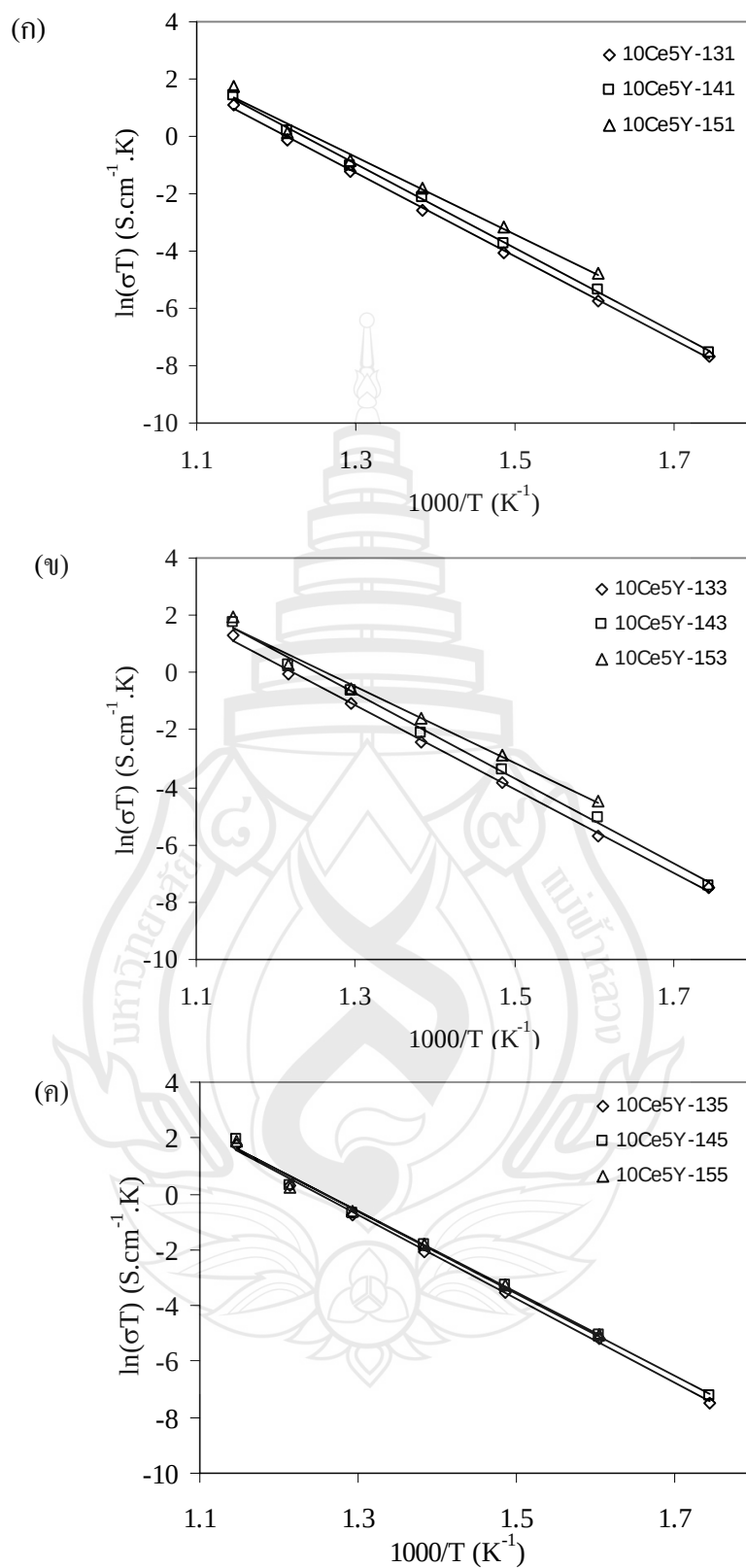




รูปที่ 7.10 การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานเชิงซ้อนของตัวอย่าง 10Ce5Y เมื่อเผาอบพนักที่อุณหภูมิ (ก) 1300 (ข) 1400 และ (ค) 1500°C



รูปที่ 7.11 ค่าการนำไอออนภายในเกรนของตัวอย่าง 10Ce5Y เมื่อเผาอบพูนที่อุณหภูมิ 1300-1500°C เป็นเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 3 ชั่วโมง และ (ค) 5 ชั่วโมง



รูปที่ 7.12 ค่าการนำไอออนขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce5Y เมื่อเผาอบที่อุณหภูมิ 1300-1500 °C เป็นเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 3 ชั่วโมง และ (ค) 5 ชั่วโมง

ค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 450°C และค่าการนำไอออนที่อุณหภูมิ 600°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่นำไปใช้งานของตัวอย่าง 10Ce5Y แสดงในตารางที่ 7.2 โดยค่าพลังงานกระตุ้นที่คำนวณได้จากความชันของกราฟที่อุณหภูมิและเวลาการเผาอบผนึกต่างๆ แสดงในตารางที่ 7.3 พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นภายในเกรนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการเผาอบผนึก ส่วนค่าพลังงานกระตุ้นของขอบเกรนของมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผนึก

ตารางที่ 7.2 ค่าการนำไอออนภายในเกรน ขอบเกรน (ที่อุณหภูมิ 450°C) และค่าการนำไอออนขอบเกรน (ที่อุณหภูมิ 600°C) ของตัวอย่าง 10Ce5Y เปรียบเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ และ 8YSZ

ตัวอย่าง	ค่าการนำไอออน ($\times 10^{-4}$ S/cm)			
	ภายในเกรน ที่ 450°C	ขอบเกรน ที่ 450°C	รวม ที่ 450°C	ขอบเกรน ที่ 600°C
10Ce5Y-131	0.38	1.06	0.28	34.36
10Ce5Y-133	0.39	1.22	0.30	41.74
10Ce5Y-135	0.48	1.78	0.38	67.31
10Ce5Y-141	0.42	1.64	0.33	48.68
10Ce5Y-143	0.48	1.72	0.38	64.97
10Ce5Y-145	0.49	2.25	0.40	79.43
10Ce5Y-151	0.48	2.21	0.40	66.20
10Ce5Y-153	0.55	2.84	0.46	78.20
10Ce5Y-155	0.50	2.32	0.41	77.67
3YSZ-151	0.97	1.06	0.51	28.86
8YSZ-151	1.15	6.60	0.98	386.78

ตารางที่ 7.3 ค่าพลังงานกระตุ้นภายในเกรนและขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce5Y เปรียบเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ และ 8YSZ ที่อุณหภูมิ 250–450°C

ตัวอย่าง	พลังงานกระตุ้นภายในเกรน (eV)	พลังงานกระตุ้นขอบเกรน (eV)
10Ce5Y-131	1.13	1.25
10Ce5Y-133	1.14	1.26
10Ce5Y-135	1.13	1.28
10Ce5Y-141	1.14	1.27
10Ce5Y-143	1.16	1.27
10Ce5Y-145	1.15	1.27
10Ce5Y-151	1.19	1.16
10Ce5Y-153	1.17	1.14
10Ce5Y-155	1.19	1.18
3YSZ-151	1.02	1.17
8YSZ-151	1.22	1.23

7.5.1 ผลการเติมอิตเทรียและซีเรียต่อสมบัติทางไฟฟ้า

1. ค่าการนำไอออนภายในเกรน

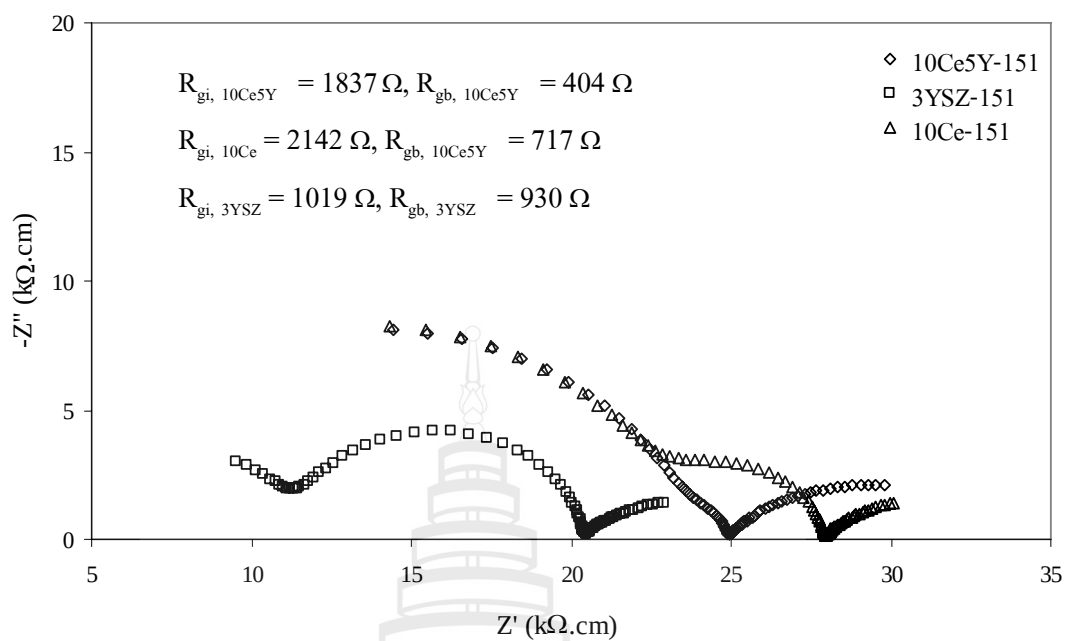
เนื่องจากการทดลองในส่วนนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงค่าการนำไอออนของตัวอย่าง 10Ce ซึ่งจากผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าที่ได้ดังกล่าวมาแล้วในบทที่ 6 พบว่าค่าการนำไอออนของตัวอย่าง 10Ce-151 ที่ 600°C เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ ที่สภาวะเดียวกัน ดังนั้นในส่วนนี้จึงทำการศึกษาผลการเติมอิตเทรียปริมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ ร่วมกับซีเรียปริมาณ 10 mol% ลงใน 3YSZ ทำให้มีเปอร์เซ็นต์โดยโมลรวมของอิตเทรียในชิ้นงานเป็น 7.59 mol% (10Ce5Y : ตารางที่ 4.2) ซึ่งอาจสามารถเพิ่มค่าการนำไอออนให้กับชิ้นงานได้

ผลการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานเชิงซ้อนเมื่อวัดที่อุณหภูมิ 450°C ของตัวอย่าง 10Ce5Y 10Ce และ 3YSZ หลังการเผาอบพูนที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 7.13 พบว่าค่าความต้านทานภายในเกรนตัวอย่าง 10Ce5Y มีค่าสูงกว่าตัวอย่าง 3YSZ ดังนั้นขนาดเกรนที่โตกว่าจึงอาจเป็นปัจจัยหนึ่งที่ทำให้ตัวอย่าง 10Ce5Y มีค่าความต้านทาน

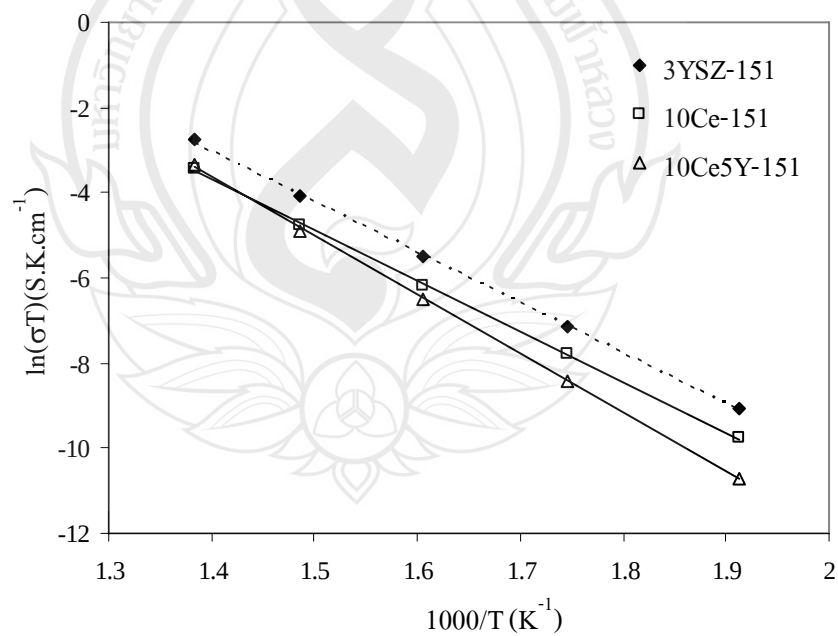
ภายในเกรนสูงขึ้นเมื่อเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ และเมื่อทำการเปรียบเทียบค่าการนำไอออนภายในเกรน ตามตารางที่ 7.2 พบว่าตัวอย่าง 10Ce5Y มีค่าการนำไอออนภายในเกรนต่ำกว่าซึ่งสอดคล้องกับค่าพลังงานกระตุ้นภายในเกรนที่สูงกว่าตามตารางที่ 7.3 นอกจากนี้สาเหตุที่ทำให้ตัวอย่าง 10Ce5Y มีค่าการนำไอออนภายในเกรนแยลงอาจเกิดขึ้นเนื่องจาก ผลจากการกระจายตัวของสารเจือไม่สม่ำเสมอ และในการเจือด้วยซีเรีย ซึ่งซีเรียมีไอออนที่มีประจุเป็น 4+ เท่ากับเซอร์โคเนีย ดังนั้นในการแทนที่เซอร์โคเนียด้วยซีเรียจึงไม่ทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนเพิ่มขึ้น ดังกล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ 6.5.1.1 อย่างไรก็ตามพบว่าค่าความต้านทานภายในเกรนตัวอย่าง 10Ce5Y ที่ได้นั้นมีค่าต่ำกว่าตัวอย่าง 10Ce ถึงแม้ว่าจะมีขนาดเกรนเฉลี่ยโตกว่าก็ตาม (4.68 และ 0.79 μm ตามลำดับ) ซึ่งอาจเป็นผลของการเติมอิตเทรียที่ทำให้มีช่องว่างออกซิเจนเพิ่มขึ้น ค่าความต้านทานภายในเกรนจึงต่ำลงเมื่อเทียบกับตัวอย่าง 10Ce โดยในรูปที่ 7.14 แสดงให้เห็นว่าค่าการนำไอออนภายในเกรนของตัวอย่าง 10Ce5Y มีค่าต่ำกว่าตัวอย่าง 3YSZ

2. ค่าการนำไอออนของขอบเกรน

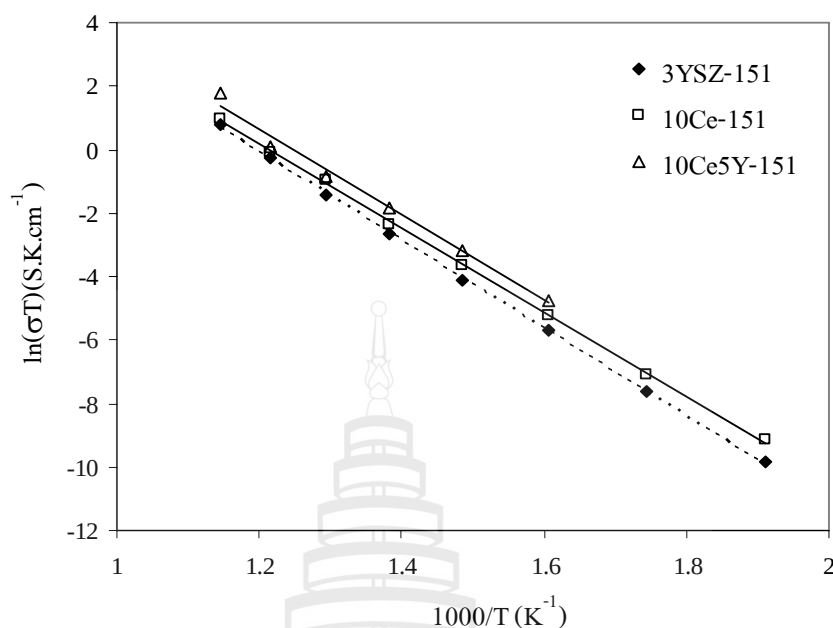
สำหรับค่าการนำไอออนของขอบเกรน จากรูปที่ 7.13 พบว่าค่าความต้านทานขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce5Y มีค่าต่ำกว่าทั้งตัวอย่าง 10Ce และ 3YSZ โดยที่แต่ละตัวอย่างมีขนาดเกรนเฉลี่ยเท่ากับ 4.68 0.79 และ 0.62 μm ตามลำดับ ซึ่งโดยทั่วไปค่าการนำไอออนของขอบเกรนจะเพิ่มขึ้นตามขนาดเกรน (ยกเว้นเกรนที่อยู่ในระดับนาโนเมตร) เนื่องจากเมื่อเกรนมีขนาดโตขึ้นจะมีพื้นที่ของขอบเกรนต่อพื้นที่ทั้งหมดลดลง จึงทำให้ความต้านทานของขอบเกรนลดลง ดังนั้นขนาดเกรนเฉลี่ยจึงเป็นปัจจัยที่มีผลต่อค่าการนำไอออนของขอบเกรน นอกจากนี้ยังอาจมีผลจากการแยกตัวของอิตเทรียมไอออนที่บริเวณขอบเกรนลดลงเช่นเดียวกับตัวอย่าง 5Y ดังกล่าวในหัวข้อที่ 5.5.1.2 ทำให้ตัวอย่าง 10Ce5Y มีค่าการนำไอออนขอบเกรนสูงกว่าตัวอย่าง 10Ce และ 3YSZ ดังแสดงในรูปที่ 7.15 อย่างไรก็ตามเมื่อทำการเปรียบเทียบค่าพลังงานกระตุ้นขอบเกรนของตัวอย่างที่เผาอบผกด้วยอุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากตารางที่ 7.3 พบว่าตัวอย่าง 10Ce5Y และ 3YSZ มีใกล้เคียงกันคือ 1.16 และ 1.17 eV ตามลำดับ ซึ่งค่าพลังงานกระตุ้นเป็นค่าที่คำนวณได้จากความชันของกราฟ เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 7.15 จะเห็นว่าทั้งสองตัวอย่างมีความชันใกล้เคียงกัน จึงทำให้พลังงานกระตุ้นที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน เพียงแต่มีความสูงในแนวแกน y ต่างกัน



รูปที่ 7.13 ความต้านทานเชิงซ้อนของตัวอย่าง 10Ce5Y เทียบกับตัวอย่าง 10Ce และ 3YSZ ที่เผาอบ
 ผนึกด้วยอุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 7.14 ค่าการนำไอออนภายในเกรนของตัวอย่าง 10Ce5Y เทียบกับตัวอย่าง 10Ce และ 3YSZ
 หลังเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



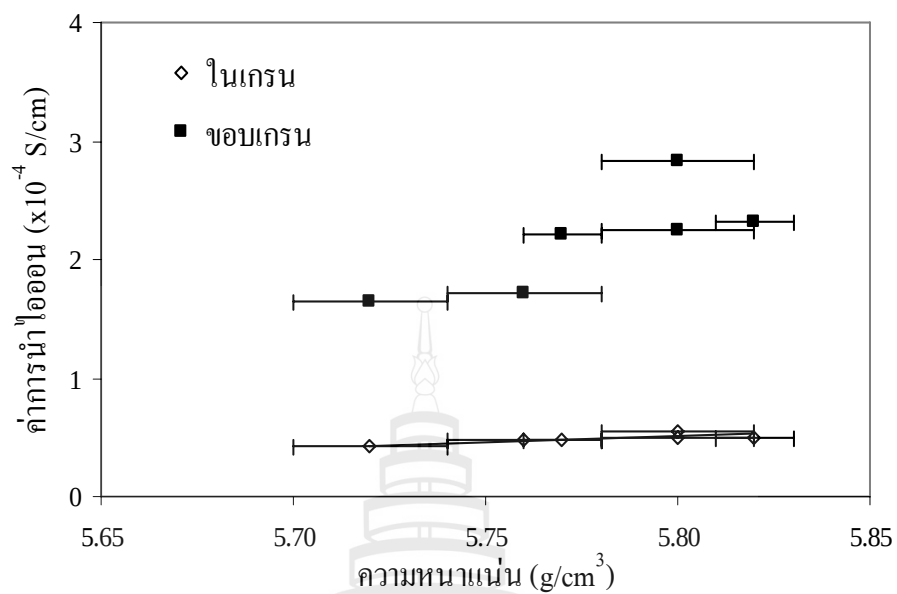
รูปที่ 7.15 ค่าการนำไอออนขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce5Y เทียบกับตัวอย่าง 10Ce และ 3YSZ หลังเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

7.5.2 ผลของอุณหภูมิและเวลาการเผาอบผกต่อค่าการนำไอออน

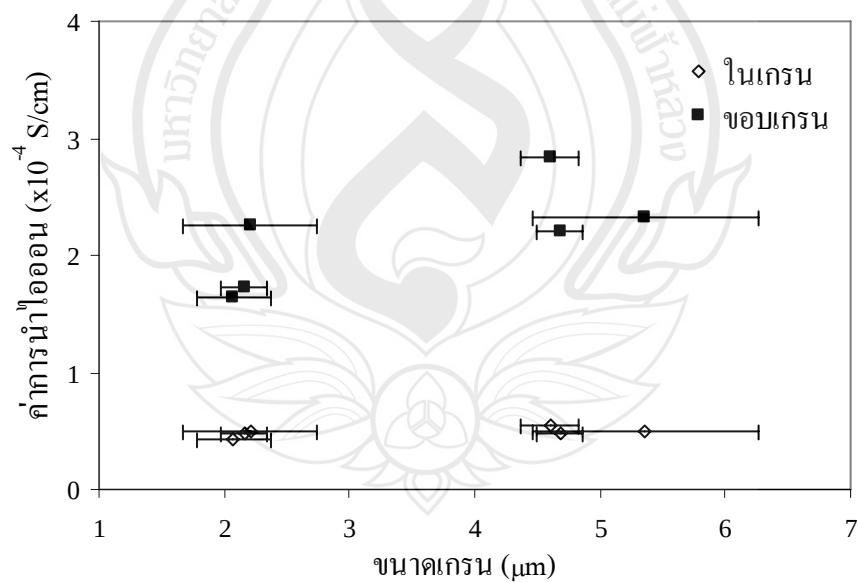
รูปที่ 7.16 แสดงผลของความหนาแน่นต่อค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce5Y พบว่าค่าการนำไอออนภายในเกรนมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยตามค่าความหนาแน่น ในขณะที่ค่าการนำไอออนขอบเกรนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับตัวอย่าง 5Y และ 10Ce โดยอธิบายได้ด้วยเหตุผลเดียวกัน

รูปที่ 7.17 แสดงผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าการนำไอออนขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce5Y พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยที่เพิ่มเพิ่มขึ้นไม่มีผลต่อค่าการนำไอออนภายในเกรน แต่มีผลให้ค่าการนำไอออนขอบเกรนเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับตัวอย่าง 5Y และ 10Ce

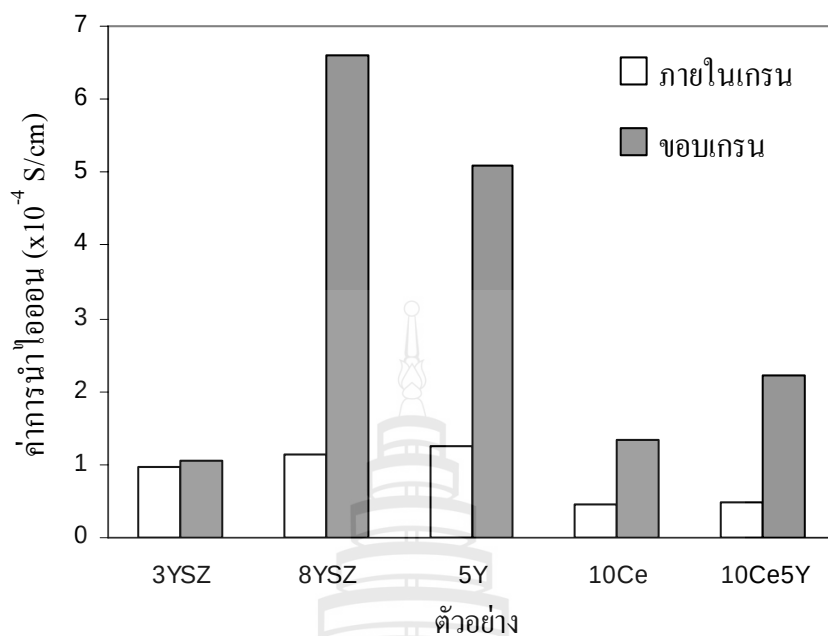
เมื่อทำการเปรียบเทียบค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 450°C ของตัวอย่างต่างๆ กับ 3YSZ และ 8YSZ ที่ผ่านการเผาอบผกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ดังรูปที่ 7.18 แสดงให้เห็นว่าในชิ้นงานที่ผ่านการเตรียมด้วยเทคนิคเคลือบผงเซรามิกจะมีค่าการนำไอออนของขอบเกรนสูงขึ้น โดยเฉพาะเมื่อทำการเจือด้วยอิตเทรียเพียงอย่างเดียว (5Y) ในขณะที่ชิ้นงานที่ถูกเจือด้วยซีเรียมีผลให้ค่าการนำไอออนภายในเกรนของชิ้นงานแยลง ส่วนในรูปที่ 7.19 ทำการเปรียบเทียบค่าการนำไอออนขอบเกรนที่อุณหภูมิ 600°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิในการนำไปใช้งาน พบว่าตัวอย่างที่มีค่าการนำไอออนที่ดีที่สุดเมื่อเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ คือตัวอย่าง 5Y แต่ยังคงมีค่าต่ำกว่าตัวอย่าง 8YSZ ซึ่งเป็นชิ้นงานที่เตรียมจากผงเซรามิกสำเร็จรูป



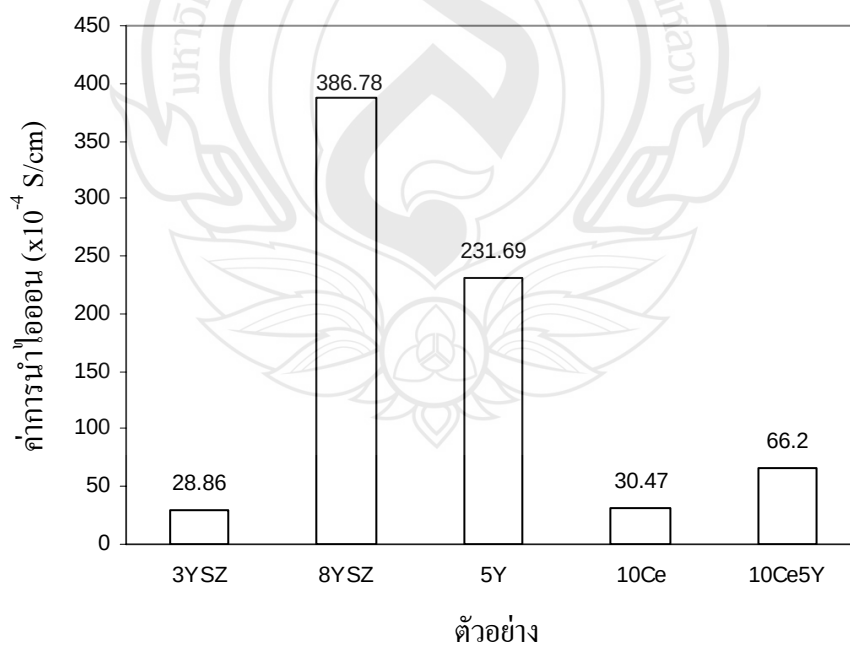
รูปที่ 7.16 ผลของความหนาแน่นต่อค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 450°C ของตัวอย่าง 10Ce5Y



รูปที่ 7.17 ผลของขนาดเกรนเฉลี่ยกับค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่อุณหภูมิ 450°C ของตัวอย่าง 10Ce5Y



รูปที่ 7.18 เปรียบเทียบค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนที่ 450°C ของ ตัวอย่างต่างๆ กับ 3YSZ และ 8YSZ



รูปที่ 7.19 เปรียบเทียบค่าการนำไอออนขอบเกรนที่ 600°C ของตัวอย่างต่างๆ กับ 3YSZ และ 8YSZ

7.6 สมบัติเชิงกล

ผลการทดสอบค่าความแข็งแรงในการหักงอของตัวอย่างด้วยเทคนิค Three point bending โดยใช้หัวกดแบบ Ball on ring และผลการทดสอบค่าความต้านทานการแตกร้าว ของตัวอย่างหลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C และ 1500°C แสดงในรูปที่ 7.20 และ 7.23 ตามลำดับ

7.6.1 ความแข็งแรงในการหักงอ

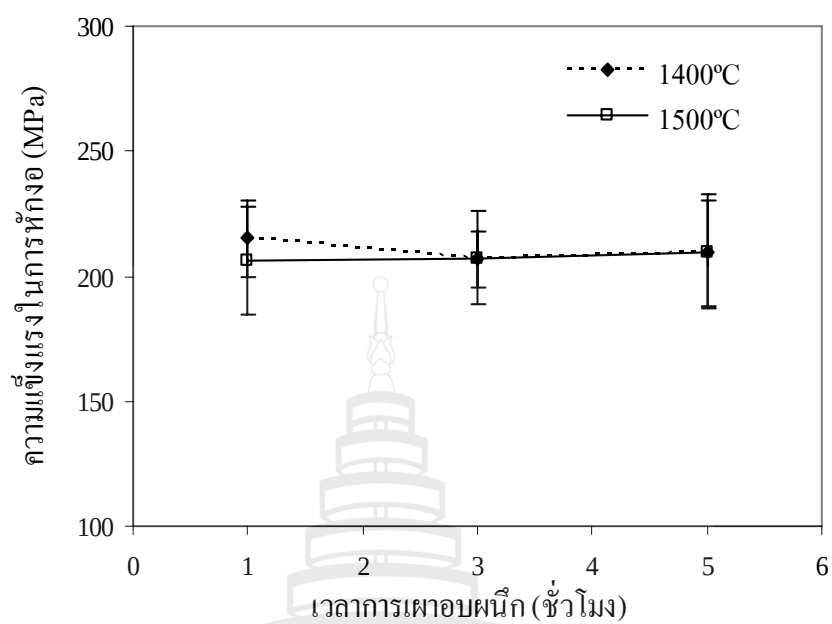
จากรูปที่ 7.20 ผลของเวลาและอุณหภูมิในการเผาอบผนึกต่อความแข็งแรงของตัวอย่าง 10Ce5Y พบว่าค่าความแข็งแรงในการหักงอไม่เปลี่ยนไปมากนักตามอุณหภูมิการเผาอบผนึก เนื่องจากมีความหนาแน่นของชิ้นงานใกล้เคียงกัน โดยตัวอย่างหลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400-1500°C เป็นเวลา 3-5 ชั่วโมง มีค่าความแข็งแรงในการหักงอเฉลี่ยเท่ากับ 209 MPa

เมื่อพิจารณาผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอ ซึ่งแสดงในรูปที่ 7.21 พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยที่เพิ่มขึ้นไม่มีผลต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอ อาจเนื่องมาจากการที่ชิ้นงานมีความหนาแน่นใกล้เคียงกัน จึงมีปริมาณรูพรุนซึ่งเป็นจุดบกพร่องในชิ้นงานไม่แตกต่างกันมากนัก ความแข็งแรงในการหักงอที่ได้จึงมีค่าใกล้เคียงกัน

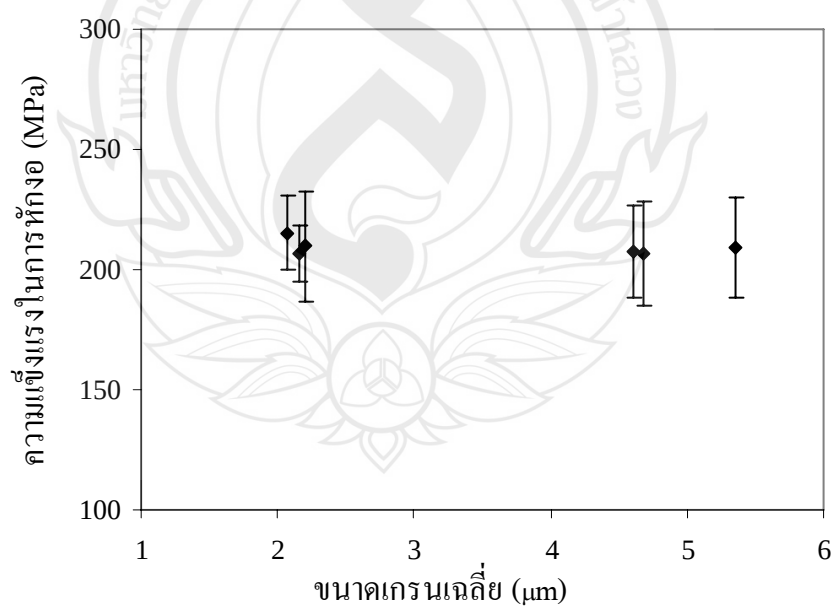
7.6.2 ความต้านทานการแตกร้าว

จากรูปที่ 7.22 พบว่าค่าความต้านทานการแตกร้าวมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผนึก โดยมีค่าสูงสุด ณ อุณหภูมิห้อง เท่ากับ $1.55 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ของตัวอย่างที่เผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะเห็นว่าค่าความต้านทานการแตกร้าวของตัวอย่างนี้มีค่าต่ำกว่าทั้งตัวอย่าง 10Ce 5Y และ 3YSZ เนื่องจากมีโครงสร้างแบบทรงลูกบาศก์ที่เสถียรที่อุณหภูมิห้อง ทำให้ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปเป็นโมโนคลินิกเหมือนกับตัวอย่างข้างต้น โดยพบว่าตัวอย่างนี้มีค่าความต้านทานการแตกร้าวใกล้เคียงกับตัวอย่าง 8YSZ คือ $1.47 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (ตารางที่ 5.4) เนื่องจากมีโครงสร้างแบบทรงลูกบาศก์เช่นเดียวกัน

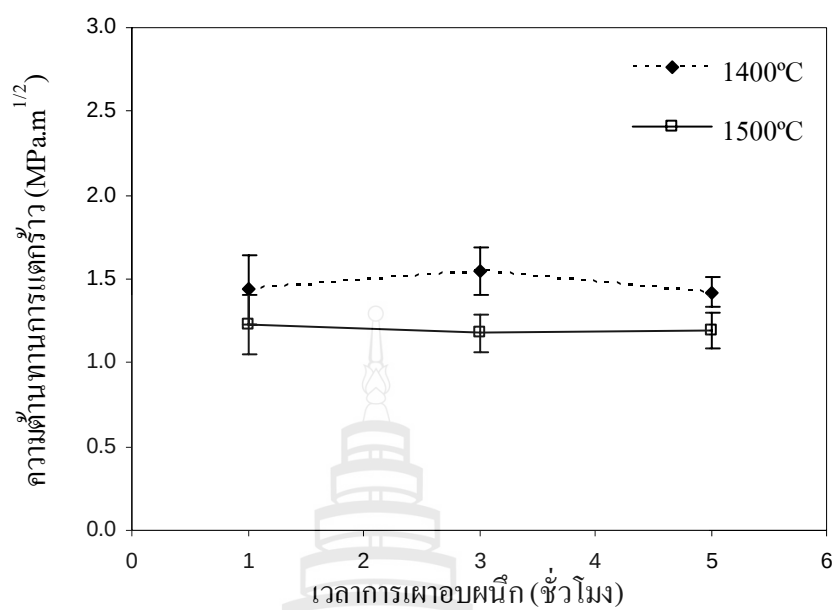
รูปที่ 7.23 แสดงผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าความต้านทานการแตกร้าว พบว่าค่าความต้านทานการแตกร้าวมีแนวโน้มลดลงเมื่อขนาดเกรนเพิ่มขึ้น เนื่องจากการที่ขอบเกรนเป็นบริเวณที่ขัดขวางการเกิดการเสียรูปแบบพลาสติกของวัสดุ ดังนั้นเมื่อเกรนมีขนาดโตขึ้นสัดส่วนของปริมาณขอบเกรนจึงลดลง บริเวณที่ขัดขวางการเกิดการเสียรูปจึงลดลงด้วย ทำให้วัสดุเกิดการเสียรูปแบบพลาสติก หรือเกิดการแตกร้าวได้ง่ายขึ้น



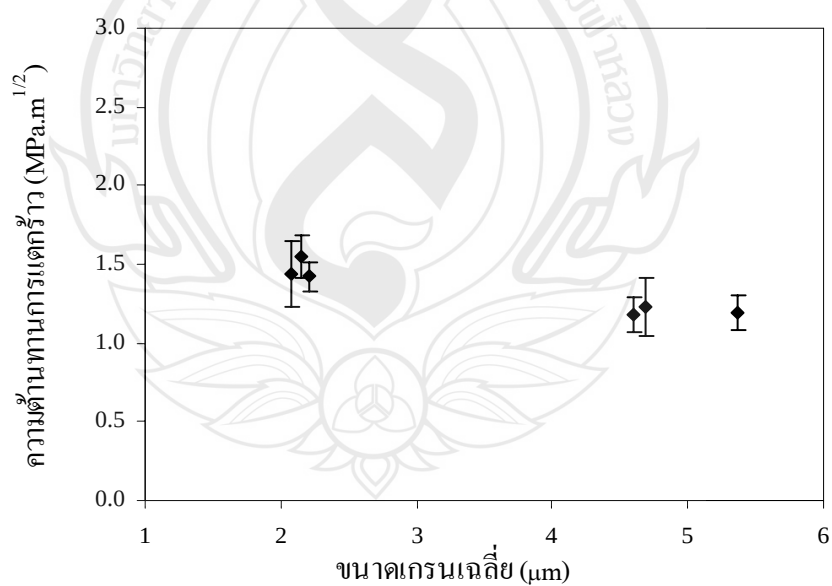
รูปที่ 7.20 ความแข็งแรงในการหักงอของตัวอย่าง 10Ce5Y ที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบพ่นิกต่างๆ



รูปที่ 7.21 ผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอของตัวอย่าง 10Ce5Y



รูปที่ 7.22 ความต้านทานการแตกร้าวของตัวอย่าง ของตัวอย่าง 10Ce5Y ที่อุณหภูมิและเวลาในการเผาอบพ่นิกต่างๆ



รูปที่ 7.23 ผลของขนาดเกรนเฉลี่ยต่อค่าความต้านทานการแตกร้าวของตัวอย่าง 10Ce5Y

บทที่ 8

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาค่าการนำไอออนและสมบัติเชิงกลของอิเล็กโทรไลต์ที่มีเซอร์โคเนียเป็นหลักเจือด้วยอิตเทรียที่เจือด้วยอิตเทรีย ซีเรีย หรืออิตเทรีย-ซีเรีย ด้วยเทคนิคการเคลือบสารละลาย สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

8.1 ผลการเติมอิตเทรียในปริมาณ 5 mol% (5Y)

จากผลการเคลือบสารละลายอิตเทรียในปริมาณ 5 mol% ลงบนผงเซรามิก 3YSZ ถึงแม้ว่าในตัวอย่าง 5Y จะมีปริมาณอิตเทรียอยู่ถึง 7.42 mol% ซึ่งน่าจะทำให้เซอร์โคเนียเสถียรอยู่ในโครงสร้างทรงลูกบาศก์ แต่จากการทดลองพบว่ายังคงมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลที่มีความเป็นเตตระโกนอลต่ำลง ยกเว้นที่อุณหภูมิการเผาอบเป็น 1300°C ที่เวลา 3 และ 5 ชั่วโมง ซึ่งเกิดโครงสร้างทรงลูกบาศก์ร่วมด้วย การที่ตัวอย่าง 5Y ยังมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลอาจเนื่องมาจากผลของอิตเทรียที่มีการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอในแต่ละเกรน นอกจากนี้ยังส่งผลให้เกิดการเติบโตของเกรนในบริเวณที่มีปริมาณอิตเทรียสูง ทำให้มีการกระจายขนาดของเกรนไม่สม่ำเสมอ

ผลของการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบพบว่าการนำไอออนภายในเกรนของตัวอย่าง 5Y มีค่าเปลี่ยนไปตามสภาวะการเผาอบเพียงเล็กน้อย เนื่องจากตัวอย่างมีความหนาแน่นใกล้เคียงกัน ส่วนค่าการนำไอออนของขอบเกรนพบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบ เนื่องจากผลของการขนาดเกรนที่โตขึ้นและขอบเกรนสะอาดขึ้น เมื่อเทียบกับสภาวะการเผาอบเดียวกันกับตัวอย่าง 3YSZ พบว่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนของตัวอย่าง 5Y มีค่ามากกว่าตัวอย่าง 3YSZ เนื่องจากเกิดช่องว่างออกซิเจนมากกว่า

จึงเกิดการนำไอออนได้ดีขึ้น แต่มีพลังงานกระตุ้นภายในเกรนสูงกว่าตัวอย่าง 3YSZ เนื่องจากผลของการรวมตัวระหว่าง Y'_{Zr} และ $V^{\bullet\bullet}_O$ ซึ่งจะหายไปที่อุณหภูมิประมาณ $550^{\circ}C$ นอกจากนี้ โดยปัจจัยที่ทำให้ค่าไอออนขอบเกรนของตัวอย่าง 5Y มีค่ามากกว่าเกิดขึ้นเนื่องจากการที่มีขนาดเกรนโตกว่า และมีการแยกตัวของ Y^{3+} ต่ำกว่า ทั้งนี้ค่าการนำไอออนของตัวอย่าง 5Y ยังคงมีค่าต่ำกว่าตัวอย่าง 8YSZ ซึ่งเป็นชิ้นงานที่เตรียมจากผงเซรามิกสำเร็จรูปที่นิยมใช้ในเชิงพาณิชย์ ผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนึกต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอพบว่าตัวอย่าง 5Y มีความแข็งแรงในการหักงอเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการเผาอบผนึกเนื่องจากค่าความหนาแน่นที่สูงขึ้น และปริมาณรูพรุนที่ต่ำลง ค่าความแข็งแรงในการหักงอจึงเพิ่มขึ้น สำหรับค่าความต้านทานการแตกร้าวพบว่ามีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนึก เนื่องจากตัวอย่าง 5Y มีความเป็นเตตระโกนอลต่ำลง และน่าจะมีผลให้ความสามารถในการเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็น โมโนคลินิกน้อยลง

8.2 ผลการเติมซีเรียในปริมาณ 10 mol% (10Ce)

ผลการเคลือบสารละลายซีเรียในปริมาณ 10 mol% ลงบนผงเซรามิก 3YSZ พบว่าซีเรียเกิดการกระจายในเซอร์โคเนียแบบไม่สม่ำเสมอ และทำให้เกิดการเติบโตของเกรนเมื่อเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ ที่สภาวะการเผาอบผนึกเดียวกัน แต่ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โดยที่ตัวอย่าง 10Ce ยังคงมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลเช่นเดียวกับสารตั้งต้น

ผลของการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผนึก พบว่าค่าการนำไอออนภายในเกรนมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามสภาวะการเผาอบผนึกเพียงเล็กน้อย เนื่องจากตัวอย่างมีความหนาแน่นใกล้เคียงกัน เมื่อเทียบที่สภาวะการเผาอบผนึกเดียวกัน ค่าการนำไอออนภายในเกรนของตัวอย่าง 10Ce มีค่าต่ำกว่าตัวอย่าง 3YSZ ประมาณสองเท่า แต่กลับมีค่าพลังงานกระตุ้นภายในเกรนใกล้เคียงกัน เนื่องจากสองสาเหตุคือ 1) ผลของการกระจายตัวของสารเจืออย่างไม่สม่ำเสมอ และ 2) ในการแทนที่เซอร์โคเนียด้วยซีเรียมีผลให้ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าสูง เนื่องจากการแทนที่เซอร์โคเนียด้วยไอออนที่มีประจุเป็น $4+$ ด้วยซีเรียมีไอออนซึ่งมีประจุเป็น $4+$ เช่นเดียวกัน จึงไม่ทำให้ช่องว่างออกซิเจนของตัวอย่าง 10Ce เพิ่มขึ้น แต่กลับเป็นการเจือจางความเข้มข้นของช่องว่างออกซิเจนในชิ้นงาน ในขณะที่กลไกการนำไอออนยังเหมือนเดิม ค่าพลังงานกระตุ้นภายในเกรนของตัวอย่าง 10Ce จึงมีค่าใกล้เคียงกับ ตัวอย่าง 3YSZ สำหรับที่ขอบเกรน พบว่าตัวอย่าง 10Ce จึงมีค่าการนำไอออนและพลังงานกระตุ้นสูงกว่าตัวอย่าง 3YSZ เมื่อเทียบที่สภาวะการเผาอบผนึกเดียวกัน เนื่องจากตัวอย่าง 10Ce มีขนาดเกรนโตกว่า ในด้านสมบัติเชิงกล จากค่าความแข็งแรงใน

การหักงอพบว่าตัวอย่าง 10Ce มีค่าความแข็งแรงในการหักงอต่ำลงเมื่อเทียบกับตัวอย่าง 3YSZ ที่ทุกสภาวะการเผาอบผืนึก เนื่องจากผลของความแข็งแรงของพันธะระหว่าง Ce-O ต่ำกว่า Zr-O นอกจากนี้ยังพบว่าค่าความต้านทานการแตกร้าวของตัวอย่าง 10Ce นั้นได้ต่ำกว่าตัวอย่าง 3YSZ น่าจะเกิดเนื่องจากไม่เกิดการ Transformation toughening

8.3 ผลการเติมอิตเทรียและซีเรียในปริมาณ 5 และ 10 mol% (10Ce5Y) ตามลำดับ

การทดลองในส่วนนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงค่าการนำไอออนของตัวอย่าง 10Ce โดยการผสมอิตเทรียลงในสารละลายในปริมาณ 10 mol% เพื่อเพิ่มช่องว่างออกซิเจนให้กับชิ้นงาน ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าตัวอย่าง 10Ce5Y ที่ได้หลังการเผาอบผืนึกที่ทุกสภาวะมีโครงสร้างแบบทรงลูกบาศก์ และเกิดการเติบโตของเกรนทำให้มีการกระจายขนาดของเกรนไม่สม่ำเสมอ

ผลของการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการเผาอบผืนึก พบว่าค่าการนำไอออนภายในเกรนมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามสภาวะการเผาอบผืนึกเพียงเล็กน้อย เนื่องจากตัวอย่างมีความหนาแน่นใกล้เคียงกัน เมื่อเทียบที่สภาวะการเผาอบผืนึกเดียวกัน พบว่าค่าการนำไอออนภายในเกรนของตัวอย่าง 10Ce5Y ยังคงมีค่าต่ำกว่าตัวอย่าง 3YSZ เนื่องจากผลของการกระจายตัวของสารเจือไม่สม่ำเสมอ และการที่ซีเรียมีไอออนมีประจุเท่ากับเซอร์โคเนียมไอออน อย่างไรก็ตามพบว่าตัวอย่าง 10Ce5Y มีค่าการนำไอออนภายในเกรนสูงกว่าตัวอย่าง 10Ce เล็กน้อย เนื่องจากผลของการเติมอิตเทรียที่ช่วยเพิ่มช่องว่างออกซิเจนให้กับชิ้นงาน ในขณะที่ค่าการนำไอออนของขอบเกรนของตัวอย่าง 10Ce5Y มีค่าสูงกว่าทั้งตัวอย่าง 10Ce และ 3YSZ เนื่องจากตัวอย่าง 10Ce5Y มีขนาดเกรนโตกว่า และจากการที่อิตเทรียมไอออนเกิดการแยกตัวที่บริเวณขอบเกรนลดลง ในด้านสมบัติเชิงกลพบว่าที่ทุกสภาวะการเผาอบผืนึกตัวอย่าง 10Ce5Y มีค่าความแข็งแรงในการหักงอต่ำกว่าตัวอย่าง 3YSZ เนื่องจาก มีรูพรุนที่เกิดขึ้นทั้งภายในเกรนและบริเวณขอบเกรน และยังพบว่าตัวอย่าง 10Ce5Y มีค่าความต้านทานการแตกร้าวต่ำกว่าตัวอย่าง 3YSZ อีกด้วย เนื่องจากตัวอย่าง 10Ce5Y มีโครงสร้างเป็นทรงลูกบาศก์ จึงไม่สามารถเกิดการ Transformation toughening ได้

โดยจากผลการทดลองในการเตรียมผงตัวอย่างด้วยเทคนิคการเคลือบสารละลายข้างต้นสามารถสรุปปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติต่างๆ ได้ดังนี้

ความหนาแน่นของชิ้นงาน โดยถ้าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าการนำไอออนภายในเกรนและขอบเกรนเพิ่มขึ้น แต่ในกรณีที่มีความหนาแน่นของชิ้นงานใกล้เคียงกัน การเพิ่มอุณหภูมิเผาอบผืนึกไม่มีผลต่อค่าการนำไอออนภายในเกรน แต่ทำให้ค่าการนำไอออนขอบเกรน

เพิ่มขึ้น ในส่วนของสมบัติเชิงกลความหนาแน่นของชิ้นงานมีผลโดยตรงต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอ โดยความแข็งแรงในการหักงอมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามค่าความหนาแน่น

ขนาดเกรนเฉลี่ย มีผลต่อค่าการนำไอออนของขอบเกรนโดยขนาดเกรนที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าการนำไอออนของขอบเกรนเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน ในกรณีที่ชิ้นงานมีความหนาแน่นใกล้เคียงกันขนาดเกรนที่เพิ่มขึ้นไม่มีผลต่อค่าความแข็งแรงในการหักงอ แต่มีผลทำให้ค่าความต้านทานการแตกร้าวของชิ้นงานต่ำลง เนื่องจากเมื่อขนาดเกรนโตขึ้นทำให้ขอบเกรนซึ่งเป็นบริเวณที่ขัดขวางการเสียรูปแบบพลาสติกของวัสดุลดลง ทำให้วัสดุเกิดการเสียรูปได้ง่ายขึ้น

โครงสร้างผลึกของชิ้นงาน ในวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล โดยถ้าวัสดุไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปเป็นโมโนคลินิกก็就会有ความต้านทานการแตกร้าวต่ำ ในขณะที่วัสดุที่สามารถเกิด Transformation toughening ได้ ซึ่งความสามารถในการเกิดนี้ขึ้นอยู่กับความเป็นเตตระโกนอลของวัสดุนั้น โดยถ้ามีความเป็นเตตระโกนอลสูงจะสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปเป็นโมโนคลินิกได้ดีกว่า ซึ่งจะมีค่าความต้านทานการแตกร้าวสูง

8.4 ข้อเสนอแนะ

8.4.1 ผงเซรามิกตั้งต้น 3YSZ ที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีลักษณะเป็นแกรนูล ซึ่งอนุภาคมีการเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น และเมื่อผ่านกระบวนการเตรียมเคลือบด้วยเทคนิคการเคลือบสารละลายแล้วจะมีรูปร่างไม่เป็นทรงกลมเมื่อเทียบกับผง 3YSZ ตั้งต้น เนื่องจากผ่านการบดโม่และร่อนผ่านตะแกรง จึงทำให้เกิดการเสียรูป โดยการไหลตัวของผงเซรามิกระหว่างการอัดขึ้นรูปจะค่อยลง นอกจากนี้การใช้ผงเซรามิกตั้งต้นลักษณะเป็นแกรนูลพบว่าชิ้นงานหลังการเผาอบผนังจะมีการกระจายตัวของสารเจือแบบไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นหากใช้ผงเซรามิกตั้งต้นที่มีลักษณะการเกาะตัวกันแบบหลวมๆ อาจจะทำให้ชิ้นงานหลังเผาอบผนังมีความหนาแน่นมากขึ้น และมีการกระจายตัวของสารเจือแบบสม่ำเสมอ นอกจากนี้ยังสามารถเผาอบผนังเพื่อให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นสูงได้ที่อุณหภูมิต่ำลง ซึ่งเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่น่าสนใจในการพัฒนาสมบัติของอิเล็กทรอนิกส์ให้ดีขึ้น

8.4.2 จากผลการทดลองจะเห็นว่าค่าการนำไอออนของขอบเกรนของชิ้นงานที่เตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบสารละลายมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับสารตั้งต้น จึงมีความน่าสนใจในการพัฒนาการนำไอออนของขอบเกรนให้ดีขึ้นต่อไป ซึ่งจากการทบทวนเอกสารพบว่าเมื่อขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ในระดับนาโนเมตรจะสามารถเพิ่มค่าการนำไอออนของขอบเกรนได้ ซึ่งวิธีการหนึ่ง

สามารถทำได้เกินระดับนาโนเมตรคือการควบคุมผ่านกระบวนการเผาอบผนึก โดยทำการเผาอบผนึกแบบ 2 ขั้นตอน หรือ 3 ขั้นตอน จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถปรับปรุงสมบัติของอิเล็กทรอนิกส์ได้



เอกสารอ้างอิง

- ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. (2550). ไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิง : พลังงานทางเลือกใหม่สำหรับวันพรุ่งนี้. แหล่งที่มา <http://www.technologymedia.co.th/column/columnview.asp?id=202>. (11 มิถุนายน 2550).
- Abrantes, J. C. C., et al. (2003). "Electronic transport in $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$ ceramics under reducing conditions" **Electrochim. Acta.** 48, pp. 2761–2766.
- Antonucci, V., et al. (1996). "Partial oxidation of methane in solid oxide fuel cells" **Journal of Power Sources** 62, pp. 95-99.
- Assabumrungrat, S., et al. (2005). "Effects of electrolyte type and flow pattern on performance of methanol-fuelled solid oxide fuel cells" **Journal of Power Sources** 148, pp. 18-23.
- Badwal, S. P. S. & Hughes, A. E. (1992). "The effects of sintering atmosphere on impurity phase formation and grain boundary resistivity in Y_2O_3 -fully stabilized ZrO_2 " **Journal of the European Ceramic Society** 10, pp. 115-122.
- Badwal, S. P. S., et al. (1998). "An investigation of conductivity, microstructure and stability of electrolyte compositions in the system 9 mol% $(\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3)\text{--ZrO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$ " **Solid State Ionics** 109, pp. 167-186.
- Badwal, S.P.S. & Drennan, J. (1987). "Yttria-zirconia: Effect of microstructure on Conductivity" **Journal of Materials Science** 22, pp. 3231-3239.
- Badwal, S.P.S., et al. (2005). "Analysis of the conductivity of commercial easy sintering grade 3 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ materials" **Solid State Ionics** 176, pp. 169–178.
- Balazs, G. B. & Glass, R. S. (1995). "AC impedance studies of rare earth oxide doped ceria" **Solid State Ionics** 76, pp. 155-162.
- Ball, R. J. & Stevens, R. (2003). "Characterisation of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}/3\text{Y-TZP}$ composite electrolytes - effect of weight% 3Y-TZP particles" **Journal of Materials Science** 38, pp. 1413-1423.

- Bellon, O, Sammes, N. M. & Staniforth, J. (1998). "Mechanical properties and electrochemical characterisation of extruded doped cerium oxide for use as an electrolyte for solid oxide fuel cells" **Journal of Power Source** 75, pp. 116-121.
- Bowen, C. R., et al. (1999). "Microstructural Design of Sensor Materials Using the Core-shell Concept" **Journal of the European Ceramic Society** 19, pp. 149-154.
- Chen, X.J., et al. (2002). "Influence of microstructure on the ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia electrolyte" **Materials Science and Engineering** A335, pp. 246-252.
- Chokshi, A.H. (2003). "Diffusion, diffusion creep and grain growth characteristics of nanocrystalline and fine-grained monoclinic, tetragonal and cubic zirconia" **Scripta Materialia** 48, pp. 791-796.
- Fang, P., et al. (2005). "Effect of Powder Coating on Stabilizer Distribution in CeO₂-Stabilized ZrO₂ Ceramics" **Journal of American Ceramics Society** 88, pp. 1929-1934.
- Fergus, J. W. (2006). "Electrolytes for solid oxide fuel cells" **Journal of Power Sources** 162, pp. 30-40.
- Geoffrey A., Tompsett and Sammes, N.M. (1997). "Ceria-Yttria-stabilized zirconia composite ceramic system for application as low temperature electrolyte" **Journal of American Ceramics Society** 80, pp. 3181-86.
- Ghatee, M., Shariat, H. & Irvine, J.T.S. (2009). "Investigation of electrical and mechanical properties of 3YSZ/8YSZ composite electrolytes" **Solid State Ionics** 180, pp. 57-62.
- Guo, X. & Waser, R. (2006). "Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria" **Progress in Materials Science** 51, pp. 151-210.
- Guo, X. & Zhang, Z. (2003). "Grain size dependent grain boundary defect structure: case of doped zirconia" **Acta Materialia** 51, pp. 2539-2547.
- Haile, S. M. (2003). "Fuel cell materials and components" **Acta Materialia** 51, pp. 5981-6000.
- Han, M., et al. (2007). "Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs" **Journal of Power Sources** 165, pp. 757-763.

- Herle, J., et al. (1996). "Sintering behaviour and ionic conductivity of yttria-doped ceria"
Journal of the European Ceramic Society 5, p. 531.
- Horita, T., et al. (1997). "Ceria-zirconia composite electrolyte for solid oxide fuel cells"
Journal of Electroceramics 1(2), pp. 155-164.
- Huang, S.G., et al. (2007). "Microwave sintering of CeO_2 and Y_2O_3 co-stabilised ZrO_2 from stabiliser-coated nanopowders" **Journal of the European Ceramic Society** 27, pp. 689–693.
- JunJin, X. (2005). "Martensitic transformation in zirconia containing ceramics and its Applications" **Current Opinion in Solid State and Materials Science** 9, pp.313-318.
- Kamnoy, A. (2005). **Electrical property characterization of electrolyte materials in solid oxide fuel cell by AC impedance spectroscopy**. Master's thesis, Department of Materials Science. Chulalongkorn University.
- Kee, R. J., et al. (2005). "Solid-oxide fuel cells with hydrocarbon fuels" **Proceedings of the Combustion Institute** 30, pp. 2379-2404.
- Kenzo, H., Naoyoshi, M. & Naruo, U. (1999). "Cerium oxide ultrafine particles and method for preparing the same" **United States Patent 5938837**.
- Kharton, V.V., Marques, F.M.B. & Atkison, A. (2004). "Transport properties of solid electrolyte ceramics : a brief review" **Solid State Ionics** 174, pp. 135-149.
- Kosacki, I., et al. (2005). "Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films" **Solid State Ionics** 176, pp. 1319-1326.
- Kudo, T. & Obayashi, H. (1975). "Electrochemical Behavior of the Perovskite-Type $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ in an Aqueous Alkaline Solution" **Journal of the Electrochemical Society** 122, pp. 159-163.
- Kwon, N.-H., et al. (2001). "Synthesis and properties of cubic zirconia-alumina composite by mechanical alloying" **Materials Science and Engineering A** 299(1-2), pp. 185-194.
- Li, L., et al. (2001). "Estimation of the phase diagram for the ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 system" **Journal of the European Ceramic Society** 21, pp. 2903–2910.
- Lin, J. & Duh J. (2002). "Fracture toughness and hardness of ceria and yttria doped tetragonal zirconia ceramics" **Materials Chemistry and Physics** 78, pp. 253-261.

- Lin, J.-D., Duh, J.-G. & Lo, C.-L. (2002). "Mechanical properties and resistance to hydrothermal aging of ceria- and yttria-doped tetragonal zirconia ceramics" **Materials Chemistry and Physics** 77, pp. 808–818.
- Luo, J. , Ball, R. J. & Stevens, R. (2004). "Gadolinia doped ceria/yttria stabilised zirconia electrolytes for solid oxide fuel cell applications" **Journal of Materials Science** 39, pp. 235– 240.
- Maa, J., et al. (2004). "Preparation and characterization of dense $\text{Ce}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$ ceramics" **Journal of the European Ceramic Society** 24, pp. 2641–2648.
- Matsui, K., Yoshida, H. & Ikuhara, Y. (2008). "Grain-boundary structure and microstructure development mechanism in 2–8 mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals" **Acta Materialia** 56, pp. 1315–1325.
- Meyers, M. A. & Chawla, K. K. (1999). **Mechanical behavior of materials**. Upper Saddle River, N.J. : Prentice Hall.
- Minh, N.Q. & Takahashi, T. (1995). Science and technology of ceramic fuel cell. Natherland **Elsevier Science**.
- Muccillo, E.N.S. & Avila, D.M. (2002). "Impedance spectroscopy of tetragonal zirconia polycrystals doped with ceria" **Materials Letters** 56, pp. 454–459.
- Pascual, C., et al. (1984). **Science of Ceramics**. 1984. 12, p. 729.
- Wattanasiriwech, S. (1997). **The Effect of Processing Variables on Ionic Conductivity and Mechanical Properties of Zirconia-Yttria Ceramics**. Ph.D., School of Materials. The University of Leeds.
- Scott, H. G. (1975). "Phase Relations in the Zirconia-Yttria System" **Journal of Materials Science** 10, pp. 1527-1535.
- Shi, J. L., et al. (1996). "Correlation between Microstructure, Phase Transformation during Fracture and the Mechanical Properties of Y-TZP Ceramics" **Journal of the European Ceramic Society** 16, pp. 795-798.
- Singh, R., et al. (1996). "Sintering, microstructure and mechanical properties of commercial Y-TZPs" **Journal of materials science** 31, pp. 6055-6062.

- Singhal, S.C. (2000). "Advances in solid oxide fuel cell technology" **Solid State Ionics** 135, pp. 305-313.
- Srisuwan, A. (2007). **Effect of gadolinia, samaria and ferric oxide additions on ionic conductivity of ceria solid electrolyte**. Master's thesis, School of Science. Mae Fah Luang University.
- Sodeoka, S., et al. (1997). "Thermal and Mechanical Properties of $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ Plasma-Sprayed Coatings" **Journal of Thermal Spray Technology** 6(3), pp. 361-367.
- Stemmer, S., Vleugels, J. & Van Der Biest, O. "Grain Boundary Segregation in High-purity, Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP)" **Journal of the European Ceramic Society** 18, pp. 1565- 1570.
- Tani, E., et al. (1983). "Revised phase diagram of the system $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ " **Journal of American Ceramics Society** 66, pp. 506-520.
- Timakul, P. (2004). **Fabrication of electrolyte materials for Solid Oxide Fuel Cells by tape-casting Technique**. Master's thesis, Department of Materials Science. Chulalongkorn University.
- Timakul, P., Jinawath, S. & Aungkavattana, P. (2008). "Fabrication of electrolyte materials for solid oxide fuel cells by tape-casting" **Ceramics International** 34, pp. 867-871.
- Tsoga, A., et al. (1999). "Processing and Characterisation of fine crystalline ceria gadolinia-yttria stabilized zirconia powders" **Journal of the European Ceramic Society** 19, pp. 907-912.
- Tuller, H. L. (2000). "Ionic conduction in nanocrystalline materials" **Solid State Ionics** 131, pp. 143-157.
- U.S. Department of Energy. (2007). **Comparison of Fuel Cell Technologies**. Available from http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_comparison_chart.pdf (4 December 2007).
- Vasileiadis, S. & Vasileiadou, Z. Z. (2004). "Biomass reforming process for integrated solid oxide fuel cell power generation" **Chemical Engineering Science** 59, pp. 4853-4859.
- Verkerk, M.J., Middlehuis, B.J. & Burggraaf, A.J. (1982). "Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics" **Solid State Ionics** 6, pp. 159-170.

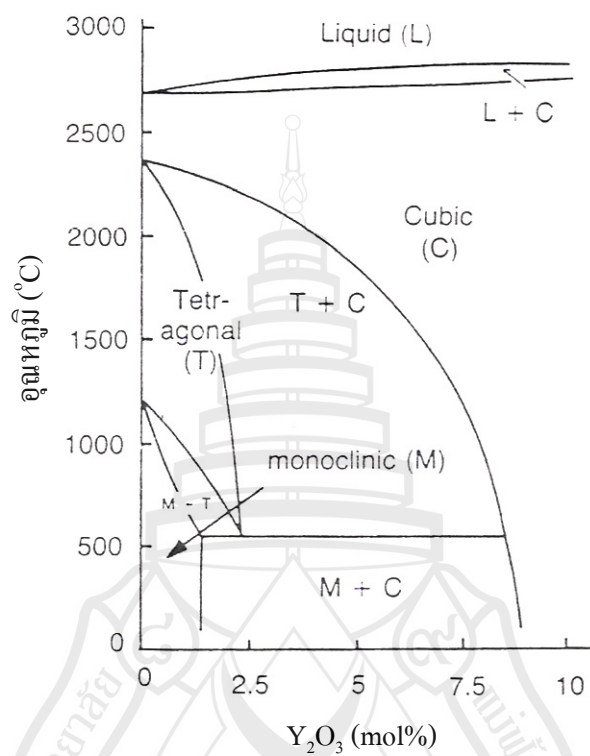
- Wang, D. Y. & Nowick, A. S. (1980). "The grain-boundary effect in doped ceria solid Electrolytes" **Journal of Solid State Chemistry** 35, pp. 325-333.
- Wattanasiriwech, D. & Wattanasiriwech, S. (2008). "Preparation and phase development of yttria doped ceria coated TZP powder" **Journal of Material Science** 43, pp. 6473–6479.
- Wattanasiriwech, D., Wattanasiriwech, S. & Stevens, R. (2006). "A sol-powder coating technique for fabrication of yttria stabilised zirconia" **Materials Research Bulletin**. 41, pp. 1437-1446.
- Xing, Y., et al. (2008). "Influence of through-lamella grain growth on ionic conductivity of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia as an electrolyte in solid oxide fuel cells" **Journal of Power sources** 176, pp. 31-38.
- Xiong, Y., et al. (2002). "Electronic conduction of 20% mol $\text{YO}_{1.5}$ doped CeO_2 " **Journal of the Electrochemical Society** 149, pp. E450–E454.
- Yahiro, H., et al. (1988). "High Temperature Fuel Cell with Ceria-Yttria Solid Electrolyte" **Journal of the Electrochemical Society** 135, pp. 2077-2080.
- Yuan, J., et al. (2000). "Synthesis and characterization of CeO_2 -coated ZrO_2 powder-based TZP" **Materials Letters** 46, pp. 249-254.
- Zhixin, L., et al. (2006). "Influence of t-ZrO_2 addition on mechanical property and electrical conductivity of YSZ electrolyte" **Rare Metals** 25, pp. 378-383.



ภาคผนวก ก

แผนภาพสมดุลดภาคของระบบ $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ และ
 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$

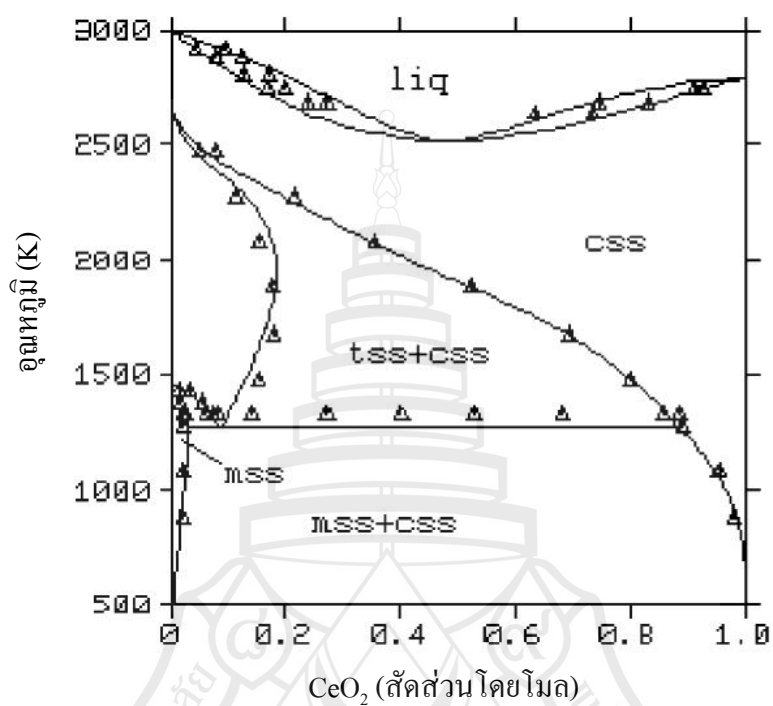
1. แผนภาพสมดุลภาคของระบบ $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$



(Scott, 1975)

รูปที่ ๓1 แผนภาพสมดุลภาคของระบบ $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

2. แผนภาพสมดุลภาคของระบบ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$



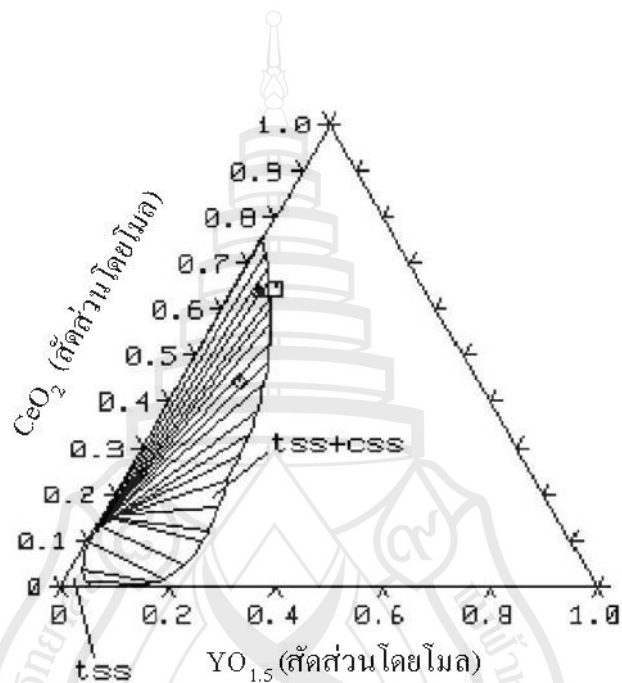
(Tani, et al., 1983)

รูปที่ ก2 แผนภาพสมดุลภาคของระบบ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ โดยที่ mss = โมโนคลินิก, tss = เตตระโกนอล และ css = ทรงลูกบาศก์

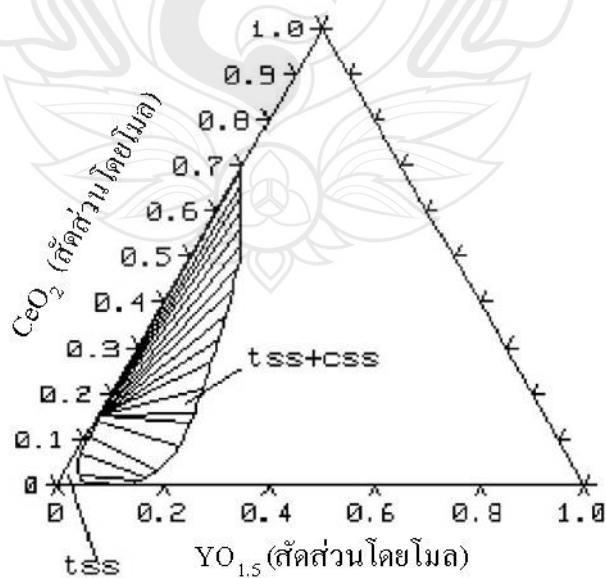
3. แผนภาพเฟสไตรภาคของระบบ $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$

แผนภาพไตรภาคของระบบ $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยซอฟต์แวร์ Thermo-Calc ที่อุณหภูมิ 1300-1500°C ของ Li และคณะ (Li, et al., 2001)

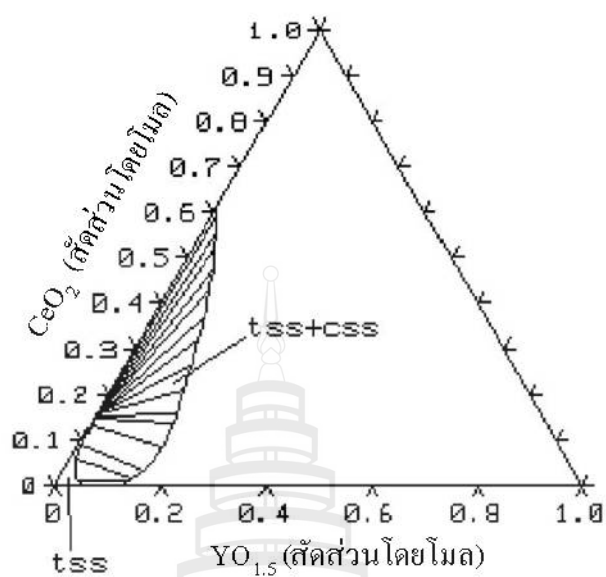
(ก)



(ข)



(ค)



รูปที่ ก3 แผนภาพเฟสไครภาคของระบบ $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}\text{-CeO}_2$ ที่อุณหภูมิ (ก) 1300°C (ข) 1400°C และ (ค) 1500°C โดยที่ tss = เตตระโกนอล และ css = ทรงลูกบาศก์

ภาคผนวก ข

การคำนวณในการเตรียมผงเซรามิก



ตารางที่ ข1 มวลโมเลกุลของสารประกอบที่ใช้ในการเตรียมผงเซรามิก

สารประกอบ	มวลโมเลกุล
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434.23
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	346.98
3YSZ	126.30
CeO_2	172.118
Y_2O_3	225.809

1. การเตรียมผงตัวอย่าง 5Y

		3YSZ		Y_2O_3	
สัดส่วนโดยโมล		0.95		0.05	
คิดเป็นน้ำหนัก (กรัม)		0.95×126.3 $= 119.985$		0.05×225.809 $= 11.29$	
โดย Y_2O_3	225.809	กรัม	ต้องใช้ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ	2×346.98	กรัม
หรือ Y_2O_3	11.29	กรัม	ต้องใช้ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ	$\frac{2 \times 346.98 \times 11.29}{225.809}$	กรัม
				$= 34.698$	กรัม
จะได้ว่า					
ถ้าใช้ผงเซรามิก 3YSZ	119.985	กรัม	ต้องใช้ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ	34.698	กรัม
ถ้าต้องการใช้ผงเซรามิก 3YSZ	100	กรัม	ต้องใช้ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ	$\frac{34.698 \times 100}{119.985}$	กรัม
				$= 28.919$	กรัม

ดังนั้นในการเตรียมผงตัวอย่าง 5Y หากใช้ผงเซรามิก 3YSZ ปริมาณ 100 กรัม จะต้องใช้ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ในปริมาณ 28.919 กรัม

2. การเตรียมผงตัวอย่าง 10Ce

	3YSZ	CeO ₂
สัดส่วนโดยโมล	0.90	0.10
คิดเป็นน้ำหนัก (กรัม)	0.90 x 126.3 = 113.67	0.10 x 172.118 = 17.212
โดย CeO ₂	172.118 กรัม	ต้องใช้ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O ปริมาณ 434.23 กรัม
หรือ CeO ₂	17.212 กรัม	ต้องใช้ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O ปริมาณ $\frac{434.23 \times 17.212}{172.118}$ กรัม = 43.242 กรัม

จะได้ว่า

ถ้าใช้ผงเซรามิก 3YSZ	113.67 กรัม	ต้องใช้ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O ปริมาณ 43.424 กรัม
ถ้าต้องการใช้ผงเซรามิก 3YSZ	100 กรัม	ต้องใช้ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O ปริมาณ $\frac{43.424 \times 100}{113.67}$ กรัม = 38.201 กรัม

ดังนั้นในการเตรียมผงตัวอย่าง 10Ce หากใช้ผงเซรามิก 3YSZ ปริมาณ 100 กรัม จะต้องใช้ Ce(NO₃)₃.6H₂O ในปริมาณ 38.201 กรัม

3. การเตรียมผงตัวอย่าง 10Ce5Y

	3YSZ	CeO ₂	Y ₂ O ₃
สัดส่วนโดยโมล	0.85	0.10	0.05
คิดเป็นน้ำหนัก (กรัม)	0.85 x 126.3 = 107.36	0.10 x 172.118 = 17.212	0.05 x 225.809 = 11.290
โดย CeO ₂	172.118 กรัม	ต้องใช้ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O ปริมาณ 434.23 กรัม	
หรือ CeO ₂	17.212 กรัม	ต้องใช้ Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O ปริมาณ $\frac{434.23 \times 17.212}{172.118}$ กรัม = 43.242 กรัม	
โดย Y ₂ O ₃	225.809 กรัม	ต้องใช้ Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O ปริมาณ 2 x 346.98 กรัม	
หรือ Y ₂ O ₃	11.29 กรัม	ต้องใช้ Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O ปริมาณ $\frac{2 \times 346.98 \times 11.29}{225.809}$ กรัม	

$$= 34.698 \quad \text{กรัม}$$

จะได้ว่า

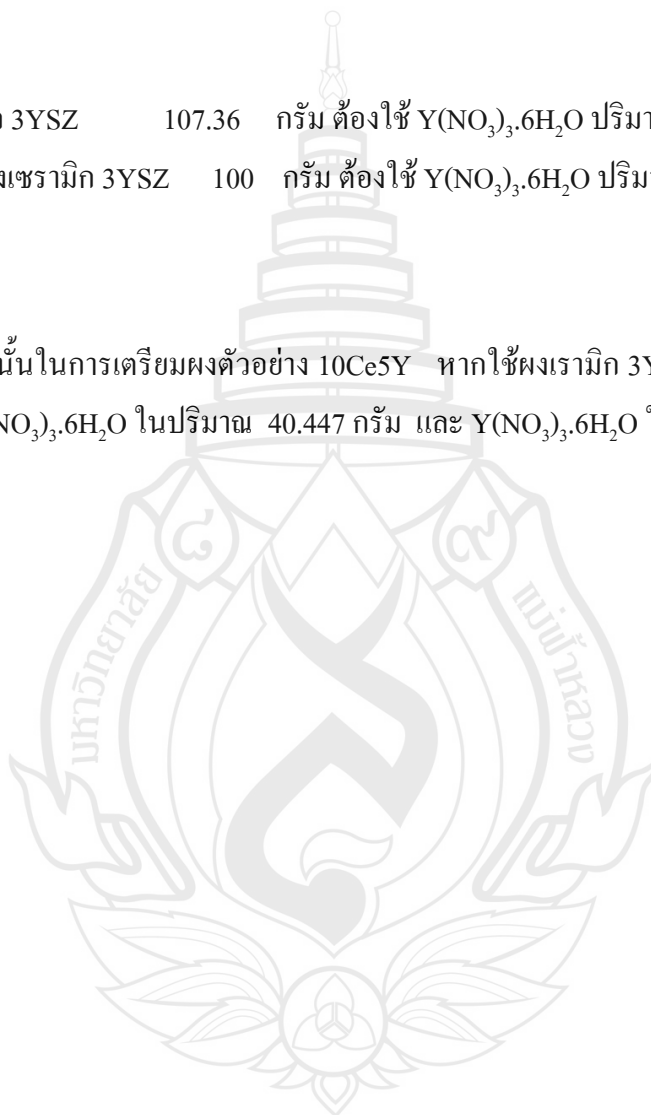
ถ้าใช้ผงเซรามิก 3YSZ 107.36 กรัม ต้องใช้ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 43.424 กรัม

ถ้าต้องการใช้ผงเซรามิก 3YSZ 100 กรัม ต้องใช้ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ $\frac{43.424 \times 100}{107.36}$ กรัม
 $= 40.447 \quad \text{กรัม}$

ถ้าใช้ผงเซรามิก 3YSZ 107.36 กรัม ต้องใช้ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 34.698 กรัม

ถ้าต้องการใช้ผงเซรามิก 3YSZ 100 กรัม ต้องใช้ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ $\frac{34.698 \times 100}{107.36}$ กรัม
 $= 32.319 \quad \text{กรัม}$

ดังนั้นในการเตรียมผงตัวอย่าง 10Ce5Y หากใช้ผงเซรามิก 3YSZ ปริมาณ 100 กรัม
 จะต้องใช้ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ในปริมาณ 40.447 กรัม และ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ในปริมาณ 32.319 กรัม



ภาคผนวก ค

เชื่อเพลิงสำหรับเซลล์เชื่อเพลิงออกไซด์ของแข็ง



1. เชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งใช้งานที่อุณหภูมิสูง จึงสามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลายชนิด เช่น เชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ออกซิเจน ไฮโดรเจน-ไฮโดรคาร์บอน, โพรเพน-ออกซิเจน เป็นต้น และชนิดที่เป็นที่นิยมใช้คือเชื้อเพลิงไฮโดรเจน-ออกซิเจน เนื่องจากเมื่อปฏิกิริยาในเซลล์เกิดขึ้นแล้ว นอกจากได้พลังงานไฟฟ้าแล้วยังมีน้ำบริสุทธิ์เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ และความร้อนไว้ใช้ตามความเหมาะสมด้วย

แต่เนื่องจาก H_2 เป็นก๊าซที่อันตรายติดไฟได้ จึงไม่เหมาะสมใน การบรรจุ หรือ เคลื่อนย้ายไปมา จึงทำให้มีการพัฒนา Fuel Processor ซึ่งมีหลักการคือ

1. ใช้เครื่อง Reformer หรือตัวแปรรูปเชื้อเพลิงในการเปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ H_2O และ O_2 ให้กลายเป็น H_2 , CO , CO_2 มี 2 ชนิดหลักๆ คือ External reformer และ Internal reformer จึงทำให้สามารถเลือกใช้เชื้อเพลิงได้หลายชนิด เช่น มีเทน (Methane), เมทานอล (Methanol), เอทานอล (Ethanol), ก๊าซโซลีน (Gasoline), ก๊าซชีวมวล (Biogas) หรือ ก๊าซชีวภาพ (biogas)

2. ใช้เครื่อง Catalytic Converter เปลี่ยน CO ให้กลายเป็น CO_2

3. จากนั้นนำ H_2 มาใช้ได้ตามต้องการ ส่วน CO_2 ก็ถูกปล่อยสู่อากาศต่อไป วิธีนี้นอกจากจะเพิ่มความปลอดภัยแล้วยังเป็นการประหยัดอีกด้วย เนื่องจากสามารถเปลี่ยนสารอื่นๆ มาเป็น H_2 ได้

แหล่งพลังงานทดแทนที่สามารถใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง ได้แก่

1. ก๊าซธรรมชาติ (Natural gas)

ก๊าซธรรมชาติ เป็นเชื้อเพลิงหลักที่ใช้ในแหล่งกำเนิดไฟฟ้าที่อยู่กับที่ เนื่องจากมีราคาถูก สะอาด และหาง่าย องค์ประกอบหลักของก๊าซธรรมชาติคือ มีเทน (CH_4) ที่เหลือจะเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า ก๊าซธรรมชาติสามารถเปลี่ยนรูปภายในโดยการป้อนสารร่วมระหว่างไอน้ำหรือออกซิเจนภายใน stack ที่อุณหภูมิต่ำได้ถึง $600^\circ C$ ซึ่งถึงแม้ SOFC จะทำงานที่อุณหภูมิต่ำก็สามารถใช้ก๊าซธรรมชาติได้โดยไม่ต้องใช้ External reformer ซึ่งจะเพิ่มความสะดวกให้กับกระบวนการ การใช้ไอน้ำหรือออกซิเจนที่มากเกินไปมีความต้องการใช้เพื่อป้องกันการคาร์บอนตกตะกอนและเกิดถ่านโค้ก ซึ่งมีผลต่อการลดความไวและอายุการใช้งานของเซลล์ลดลง

สารประกอบซัลเฟอร์ที่ถูกเติมเข้าไปในก๊าซธรรมชาติมีวัตถุประสงค์เพื่อให้มีกลิ่น จะถูกกำจัดออกก่อนที่จะส่งเข้า sofc stack เพื่อป้องกันเกิดผลเสียต่อเซลล์เชื้อเพลิง

2. แก๊สหุงต้ม (bottles gas)

แก๊สหุงต้มมีองค์ประกอบหลักเป็นโพรเพน (C_3H_8) และบิวเทน (C_4H_{10}) มีประโยชน์สำหรับสถานที่ที่ไม่มีก๊าซธรรมชาติ ซึ่งสามารถเกิด Reforming ภายในได้เช่นเดียวกับก๊าซธรรมชาติ อย่างไรก็ตามยังพบปัญหาการเกิดคาร์บอนตกตะกอนและถ่านโค้กจากไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลมากกว่ามีเทน ดังนั้นการใช้แก๊สหุงต้มใน SOFC จึงทำให้เกิดการลดความไวและอายุการใช้งานของเซลล์สั้นลง วิธีการที่ใช้หลีกเลี่ยงการเกิดปัญหาดังกล่าวจึงต้องได้รับการแก้ไข น้ำมันดีเซลก็เป็นอีกเชื้อเพลิงหนึ่งที่สามารถใช้ใน SOFC ได้ แต่จะมีประสิทธิภาพต่ำและก่อให้เกิดมลภาวะ

3. ไดเมทิลอีเทอร์ (DME)

เมื่อเร็วๆ นี้ ได้มีการทดลองใช้ไดเมทิลอีเทอร์ (DME : CH_3-O-CH_3) เป็นเชื้อเพลิงสำหรับ SOFC เชื้อเพลิงนี้มีความน่าสนใจเนื่องจากถึงแม้ว่าที่อุณหภูมิห้องมันจะมีสถานะเป็นแก๊ส แต่สามารถเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวได้เมื่ออยู่ภายใต้ภาวะการให้ความดันมากกว่า 3 atm ทำให้ง่ายต่อการจัดเก็บและการขนส่งมากกว่าไฮโดรเจน

4. เมทานอล (Methanol)

เมทานอลหรือเมทิลแอลกอฮอล์ เป็นแอลกอฮอล์ประเภทหนึ่ง มีสูตรทางเคมี คือ CH_3OH ส่วนใหญ่ผลิตจากการนำก๊าซธรรมชาติมาผ่านกระบวนการสังเคราะห์ร่วมกับน้ำ และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ มีลักษณะเป็นของเหลวใส ระเหยง่าย นิยมใช้เป็นตัวทำละลายหรือใช้เป็นเชื้อเพลิงในรถแข่ง หากได้รับประทานเข้าไปจะออกฤทธิ์ทำลายเนื้อเยื่อของร่างกาย โดยเฉพาะในส่วนของจอตา (Retina) อาจทำให้ตาบอด และถ้าสัมผัสหรือสูดดมไอของเมทานอลนานๆอย่างต่อเนื่อง อาจทำให้เส้นเลือดอุดตันในสมอง และเยื่อหุ้มปอดอักเสบ รวมทั้งทำลายประสาทตาจนอาจเกิดอาการตาบอดชั่วคราวหรือถาวรได้

เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่เหมาะสม สำหรับ SOFC อุณหภูมิปานกลาง (ต่ำถึง $500^\circ C$) เนื่องจากอุณหภูมิการใช้งานนี้ต่ำกว่าที่ก๊าซธรรมชาติและไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ จะเกิดการ Reform เป็น Synthesis gas ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ในขณะที่เมทานอลสามารถเกิด Reforming ได้อย่างมีประสิทธิภาพในช่วงอุณหภูมิ $300-600^\circ C$ เหมาะสำหรับการนำไปใช้ในระบบขนส่งและเครื่องกำเนิดไฟฟ้าแบบพกพาได้ โดยทั่วไปการทำงานที่อุณหภูมิต่ำนี้ขั้วแคโทดจะเป็นตัวที่ผลต่อประสิทธิภาพของ SOFC มากกว่าการใช้เชื้อเพลิงเป็นเมทานอล ซึ่งจะต้องได้รับการปรับปรุงเพื่อให้เหมาะสำหรับการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำต่อไป

5. เอทานอล

เอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ชนิดหนึ่งซึ่งเกิดจากการหมักพืช เศษซากพืช ได้แก่ อ้อย น้ำตาล กากน้ำตาล กากอ้อย บีทรูท (หัวผักกาดหวาน) แป้ง มันสำปะหลัง มันเทศ ธัญพืชต่างๆ เช่น ข้าวโพด ข้าว ข้าวสาลี ข้าวบาร์เลย์ ข้าวฟ่าง เพื่อเปลี่ยนแป้งจากพืชให้เป็นน้ำตาลแล้วเปลี่ยนจากน้ำตาลเป็นแอลกอฮอล์อีกครั้ง แอลกอฮอล์ที่ทำให้บริสุทธิ์ 95% จะเรียกว่า เอทานอล (Ethanol) จากรายงานของผู้ผลิตรายใหญ่พบว่าผลผลิตเอทานอลที่ได้จากวัตถุดิบ คือ พืชชนิดต่างๆ จำนวน 1 ตัน เมื่อผ่านขบวนการผลิตจะได้ผลผลิตเอทานอลที่แตกต่างกัน หากใช้วัตถุดิบประเภทธัญพืช ข้าว ข้าวโพด จะได้เอทานอลสูงถึงจำนวน 375 ลิตร รองลงมาถ้าใช้กากน้ำตาลจะได้เอทานอลจำนวน 260 ลิตร ในขณะที่ใช้หัวมันสดจะได้เอทานอล 180 ลิตร

ประเทศไทยมีความเหมาะสมอย่างมากในการผลิตไบโอเอทานอล เพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานทดแทนน้ำมันดิบ เพราะสามารถใช้ผลผลิตจากการเกษตรไม่ว่าจะเป็นแป้ง น้ำตาล หรือของเหลือทิ้งจากภาคเกษตรกรรมที่มีเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบ เช่น ฟางข้าว ชานอ้อย เปลือกไม้ เศษซากพืชต่างๆ มาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตได้เป็นอย่างดี วัตถุดิบต่างๆ เหล่านี้มีมากมายในบ้านเรา ถ้าสามารถนำมาใช้ผลิตเชื้อเพลิงจะช่วยชาติได้ไม่น้อยเลยทีเดียว

6. ก๊าซโซลีนและน้ำมันดีเซล

นอกจากเชื้อเพลิงดังกล่าวข้างต้นแล้ว ก๊าซโซลีนและน้ำมันดีเซลก็มีความเป็นไปได้ในการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับ Internal reforming SOFC แต่ยังคงพบปัญหาคือเกิดคาร์บอนตกตะกอนและถ่านโค้กจาก Higher hydrocarbon ซึ่งจะต้องมีการพัฒนา Reformer เพื่อให้สามารถเปลี่ยนน้ำมันดีเซลไปเป็น Hydrogen-rich fuel ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

นอกจากนี้สารประกอบซัลเฟอร์ที่เจือปนอยู่ในก๊าซ เป็นอันตรายต่อขั้วแอโนด และตัวเร่งปฏิกิริยาในหน่วยรีฟอร์มเมอร์ ทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์ลดลง ดังนั้นจึงต้องมีการกำจัดซัลเฟอร์ออกก่อนที่จะส่งเข้า sofc stack

7. ก๊าซชีวภาพ (Biogas)

ก๊าซชีวภาพเกิดขึ้นจากกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์แบบไร้ออกซิเจน (Anaerobic process) โดยที่ก๊าซชีวภาพจะมีก๊าซมีเทน (CH_4) เป็นองค์ประกอบหลักอยู่ประมาณ 50–80% นอกนั้นเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และมีก๊าซ H_2S , N_2 , H_2 อีกเล็กน้อย ดังนั้นจึงสามารถ นำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนได้ ปัจจุบันสารอินทรีย์ที่นิยมนำมาผ่านกระบวนการนี้แล้ว ให้ก๊าซชีวภาพ คือ น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม เช่น โรงงานแปรงมันสำปะหลัง โรงงานเบียร์ โรงงานผลไม้กระป๋อง เป็นต้น รวมทั้งน้ำเสียจากฟาร์มเลี้ยงสัตว์ จากกระบวนการดังกล่าวมีค่า COD ลดลงมากกว่า 80% และได้ก๊าซชีวภาพ 0.3–0.5 m^3/kg COD ที่ถูกกำจัด ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับ

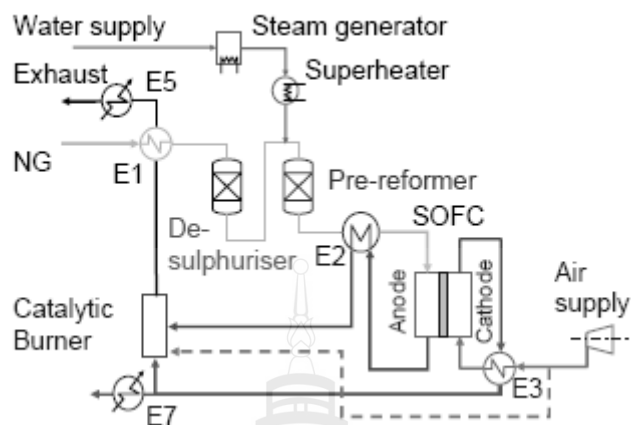
คุณลักษณะของน้ำเสียแต่ละประเภท ก๊าซมีเทนมีค่าความร้อน 39.4 MJ/m^3 สามารถใช้ทดแทนน้ำมันเตาได้ 0.67 ลิตร ซึ่งเทียบเท่าพลังงานไฟฟ้า 9.7 kWh

2. ตัวแปรรูปเชื้อเพลิง (Reformer)

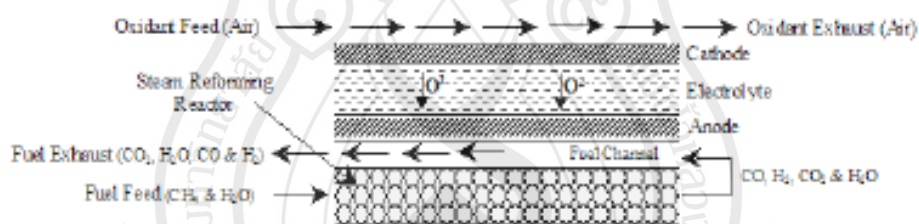
ตัวแปรรูปเชื้อเพลิง ทำหน้าที่เปลี่ยนเชื้อเพลิงให้อยู่ในรูปที่เซลล์เชื้อเพลิงสามารถนำไปใช้ได้ ถ้าป้อนไฮโดรเจนเข้าสู่ระบบโดยตรงตัวแปรรูปเชื้อเพลิงอาจไม่จำเป็นต้องใช้ เซลล์เชื้อเพลิงอาจต้องการเพียงตัวกรองเพื่อกรองสิ่งเจือปนออกจากก๊าซไฮโดรเจน

ถ้าเชื้อเพลิงของระบบเป็นเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเข้มข้นที่ใช้กันทั่วไปเช่น เมทานอล (Methanol), เอทานอล (Ethanol), ก๊าซโซลีน (Gasoline) หรือก๊าซชีวมวล (Biogas) จะต้องใช้ reformer เพื่อเปลี่ยนเชื้อเพลิงเหล่านี้ให้เป็นก๊าซผสมของไฮโดรเจนและสารประกอบคาร์บอน ในหลายกรณีจะส่งก๊าซผสมไปแยกสิ่งเจือปนก่อนเช่น คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) หรือซัลเฟอร์ (SO_2) ที่เตาปฏิกรณ์อีกเตาหนึ่ง (De-sulphuriser) ก่อนที่จะส่งไปยัง Reformer เนื่องจากสิ่งเจือปนในก๊าซจะไปรวมตัวกับตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้ลดประสิทธิภาพและอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิง

Reformer แบ่งเป็น 2 ประเภทคือ แบบเกิดกระบวนการรีฟอร์มมิงภายนอก (External Reforming Solid Oxide Fuel Cell, ERSOFC) ดังรูปที่ 1 เหมาะสำหรับ SOFC ที่ทำงานที่อุณหภูมิปานกลางถึงต่ำ โดยใช้ป้อนเชื้อเพลิงต่อไอน้ำอัตราส่วนที่เหมาะสม และแบบเกิดกระบวนการรีฟอร์มมิงภายใน (Indirect Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cell, IIRSOFC) ดังรูปที่ 2 เหมาะสำหรับ SOFC ที่ทำงานที่อุณหภูมิสูง โดยมีการออกแบบให้นำความร้อนจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ปฏิกิริยาคายความร้อน) ภายในเซลล์มาใช้กับปฏิกิริยาปฏิรูป (ปฏิกิริยาคูดความร้อน) ใน Reformer ซึ่งการถ่ายเทความร้อนแบบนี้ช่วยลดการใช้พลังงานจากภายนอก ระบบปฏิบัติการของเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ ค1 แสดงแบบจำลองระบบปฏิบัติการแบบเกิดกระบวนการรีฟอร์มมิงภายนอก (External Reforming Solid Oxide Fuel Cell, ERSOFC)



รูปที่ ค2 แสดงแบบจำลองระบบปฏิบัติการแบบเกิดกระบวนการรีฟอร์มมิงภายใน (Indirect Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cell, ERSOFC)

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นางสาว มาลินี มีโพธิ์
วัน เดือน ปี เกิด	30 กันยายน 2525
ประวัติการศึกษา	
ระดับปริญญาตรี	วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย พ.ศ. 2547
ประวัติการทำงาน	พ.ศ. 2548 – พ.ศ. 2549 Process Engineer Innovex (Thailand) Limited นิคมอุตสาหกรรมลำพูน