

ชื่อเรื่องคุณิพนธ์ การสังเคราะห์และขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์
เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง

ชื่อผู้เขียน อนุวัฒน์ ศรีสุวรรณ

หลักสูตร ปรัชญาคุษิปันนิต (สาขาวิชาวัสดุศาสตร์)

อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. ครุณี วัฒนศิริเวช

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุธี วัฒนศิริเวช
ดร. ภาวดี อังค์วัฒนะ

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำอะลูมินา (Al_2O_3) หรือวัสดุผสมของนิกเกิล-นิกเกิลสปีเนล ($\text{Ni-NiAl}_2\text{O}_4$) มาใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง เนื่องจากวัสดุทั้งสองชนิดนี้มีสมบัติทางกลสูง และมีราคาต่ำ เมื่อเทียบกับตัวรองรับชนิดแอโนดของนิกเกิลเซอไรเมต (Ni-8YSZ)

ตัวรองรับอะลูมินาเตรียมได้จากการบดผสมด้วยเครื่องบดความเร็วสูง หลังการเผาอบผงใน ช่วง 1400-1500 องศาเซลเซียส อะลูมินาแสดงโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล โดยมีปริมาณรูพรุนมากกว่า 30 เปอร์เซ็นต์ และความต้านแรงดัดสูงกว่า 60 เมกะปาสคาล ซึ่งเพียงพอสำหรับการนำไปใช้งานเป็นตัวรองรับ อย่างไรก็ตามพบว่า เกิดสารประกอบทุติยภูมิของนิกเกิลสปีเนลบริเวณรอยต่อระหว่างตัวรองรับอะลูมินาและชั้น Ni-8YSZ ซึ่งมีการพ่นิกของอนุภาคสูง เฟสดังกล่าวจะต้านการไหลของแก๊สผ่านตัวรองรับ ด้วยเหตุนี้ตัวรองรับอะลูมินาจึงยังไม่เหมาะสมในการนำไปใช้เป็นตัวรองรับ

การเตรียมตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ ที่อัตราส่วนเป็น 50/50, 55/45 และ 60/40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยตัวรองรับใช้รหัสเป็น 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS ตามลำดับ หลังการเผาอบผงในช่วง 1350-1600 องศาเซลเซียส พบเฟสของ NiAl_2O_4 เกิดขึ้น จากการแทนที่ของนิกเกิลไอออนในโครงสร้าง Al_2O_3 ในขณะที่เดียวกันยังสังเกตพบเฟสของนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ที่เหลือจาก

กระบวนการดังกล่าว หลังการเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส และหลังการเผารีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน พบการขยายขนาดของอนุภาค NiO และรูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อขึ้นงานมีอัตราส่วน NiO เพิ่มขึ้น ขณะที่การซึมผ่านของแก๊สเกิดจากผลของปริมาณรูพรุนที่ใหญ่ขึ้นมากกว่าผลของปริมาณรูพรุนที่สูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า การนำไฟฟ้ามีแนวโน้มสูงขึ้น เมื่ออัตราส่วน NiO เพิ่มขึ้น แต่มีผลให้ความต้านแรงลดลง เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของฟอสไฟด์ Ni และการลดลงของเฟส NiAl_2O_4

ผลของอัตราส่วนผสม Ni-8YSZ ที่ 60, 70 และ 80 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักเตรียมได้โดยกระจายในตัวกลางเทอร์พินอล ที่มีโพลิไวนิลบิวทิลเป็นสารยึดเหนี่ยว ก่อนนำไปเคลือบบนตัวรองรับทั้ง 3 แบบ ด้วยเทคนิคพินส์กรีน ผลการทดลองพบว่า อัตราส่วนผสมของ Ni-8YSZ ที่ 70 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก สามารถสร้างผิวแอโนดที่เรียบสม่ำเสมอ มีความหนาแน่นน้อยกว่า 5 ไมโครเมตร โดยชั้น Ni-8YSZ บนตัวรองรับทั้ง 3 แบบ หลังการเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส และเผารีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส จะมีปริมาณรูพรุนเหลืออยู่ในช่วง 29.96-30.02 เปอร์เซนต์

การสร้างชั้นอิเล็กโทรไลต์ของเซอร์โคเนียที่เสถียรด้วยการเจือจางที่ 8 เปอร์เซนต์โดยโมล (8YSZ) ทำได้โดยเคลือบ 8YSZ บนชั้น Ni-8YSZ ที่ใช้ตัวรองรับ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS ด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติก (Electrophoretic deposition [EPD]) จากการทดลองพบว่า เมื่อใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 20 โวลต์ เป็นเวลานาน 30 วินาที สามารถสร้างชั้น 8YSZ ที่มีความหนาประมาณ 5 ไมโครเมตร โดยอัตราการขึ้นอุณหภูมิการเผาเป็น 3 องศาเซลเซียสต่อนาที ทำให้อนุภาคของ 8YSZ มีการผนึกกันอย่างหนาแน่นและสามารถยึดติดได้ดีบนผิวเคลือบ Ni-8YSZ บนตัวรองรับ 50NO50NS และ 55NO45NS อย่างไรก็ตามชั้น 8YSZ บนตัวรองรับ 60NO40NS สังเกตพบรูพรุนและรอยแตกเกิดขึ้น เนื่องจากความแตกต่างของค่าการหดตัวและสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนระหว่างชั้นเคลือบ 8YSZ และตัวรองรับ 60NO40NS อย่างไรก็ตามการลดอัตราการขึ้นอุณหภูมิการเผาเป็น 1 องศาเซลเซียสต่อนาที มีผลทำให้ชั้น 8YSZ บนตัวรองรับทั้ง 3 แบบ มีการผนึกสูงขึ้น และยังสามารถแก้ปัญหาการแตกร้าวบนชั้น 8YSZ ของตัวรองรับ 60NO40NS

การทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เดี่ยวที่มีชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ ชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ และชั้นแคโทดของโลหะแพลตินัม โดยสร้างบนตัวรองรับ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS ซึ่งใช้อัตราขึ้นอุณหภูมิการเผาเป็น 3 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่า รูพรุนและรอยแตกที่เกิดขึ้นบนชั้น 8YSZ ของเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับเป็น 60NO40NS มีผลให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (OCV) ของเซลล์มีค่าเพียง 0.82 โวลต์ ดังนั้นเซลล์จึงมีค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าต่ำ (43.3 ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส) ในขณะที่เซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ

50NO50NS และ 55NO45NS มีความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เท่ากับ 70.2 และ 94.5 ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากตัวรองรับทั้งสองสามารถสร้างชั้น 8YSZ ที่มีการผนึกกันของอนุภาคได้ดีกว่าเมื่อปรับอัตราการขึ้นอุณหภูมิการเผาเป็น 1 องศาเซลเซียส ต่อนาที ทำให้ชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ มีการผนึกกันได้ดีขึ้นบนตัวรองรับทั้ง 3 แบบ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 60NO40NS สามารถสร้างชั้น 8YSZ ที่มีความหนาแน่นสูง และแก้ไข ปัญหาการแตกราน โดยเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 50NO50NS และ 55NO45NS ให้ค่าความหนาแน่น กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น (76.9 และ 95.6 ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ) ในขณะที่เซลล์เดี่ยวที่ใช้ ตัวรองรับ 60NO40NS สามารถให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดเป็น 105.9 ซีเมนต์ต่อตาราง เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพของเซลล์เดี่ยวที่ได้ยังไม่สูงพอ เพราะมีการซึมผ่านของแก๊สได้น้อยเป็นสาเหตุให้เกิดการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชัน การกระตุ้น ในขณะที่การสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของไอหุ้มสูงขึ้นเพราะความต้านทานไฟฟารวมในเซลล์สูงขึ้นจากความต้านทานไฟฟ้าในชั้นตัวรองรับ

คำสำคัญ: เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง/นิกเกิลสปีนเนล/ตัวรองรับภายนอก

Dissertation Title	Synthesis and Fabrication of Electrolyte Thin Film for IT-SOFC
Author	Anuwat Srisuwan
Degree	Doctor of Philosophy (Materials science)
Advisor	Assoc. Prof. Dr. Darunee Wattanasiriwech
Co-Advisor	Asst. Prof. Dr. Suthee Wattanasiriwech Dr. Pavadee Aungkavattana

ABSTRACT

This research was aimed to study the feasibility to select alumina (Al_2O_3) or nickel-nickel spinel composite ($\text{Ni-NiAl}_2\text{O}_4$) as an external support for solid oxide fuel cell (SOFC) because both materials had high mechanical properties and low cost, when it was compared with Ni-8YSZ support.

Al_2O_3 support was prepared by mixing using high speed mill method. After sintering at 1400-1500°C, Al_2O_3 phase with a rhombohedral structure was detected in all supports. The sintered Al_2O_3 supports showed sufficient porosity ($> 30\%$) and flexural strength ($> 60\text{ MPa}$) for using as an external SOFC support. However, a formation of dense secondary phase layer of nickel spinel was also observed at the interface between Al_2O_3 support and Ni-YSZ layer, resulting in suppressed gas flow toward the Ni-YSZ anode layer. The Al_2O_3 support thus was not suitably selected to use as the external support for SOFC.

$\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ supports containing 50/50, 55/45 and 60/40 w/w ratio were prepared from Al_2O_3 and excess NiO powder through a mixed-oxide method. The supports were coded as 50NO50NS, 55NO45NS and 60NO40NS respectively. After sintered at 1350-1600°C NiAl_2O_4 phase as result of $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ forming solid solution were obtained while NiO phase remained

from solid solution reaction still observed in all sintered NiO-NiAl₂O₄ supports. After reduction at 800°C for 1 h in hydrogen atmosphere, coarsening of Ni particles and some large pores were observed in the NiO-NiAl₂O₄ supports with higher NiO content. An increase in gas flow ability was also obtained, although the porosity tended to decrease with increasing NiO ratio. An improvement of gas flow ability in NiO-NiAl₂O₄ supports was likely influenced by an enhancement of a number of large pores than an increase of porosity. Increase of NiO ratio resulted in an enhancement of the electrical conductivity but decrease in the flexural strength of Ni-NiAl₂O₄ supports. This was due to an increase in metallic conducting phase of Ni but decrease in NiAl₂O₄ phase after reduction.

Ni-8YSZ anode slurries containing 60, 70 and 80% solid content were prepared by dispersing Ni-8YSZ powder in terpineol and adding polyvinylbutyral (PVB) as a binder. The slurry was then coated on one side of the 50NO50NS, 55NO45NS and 60NO40NS supports by screen printing technique. After co-sintering at 1400°C and then reduction at 800°C in hydrogen atmosphere, Ni-8YSZ layer (< 5 µm thick) with a smooth and uniform surface was observed when using the Ni-8YSZ slurry with 70 % solid content. The porosity in the range of 29.96-30.02 % was obtained for the sintered Ni-8YSZ layer on the supports with different NiO contents.

Yttria-stabilized zirconia (8YSZ) electrolyte layer was subsequently coated onto sintered Ni-8YSZ layer on the 50NO50NS, 55NO45NS and 60NO40NS supports using electrophoretic deposition technique (EPD). The optimal applied voltage and coating time for fabricating 8YSZ electrolyte layer were investigated. Use of the applied voltage of 20 V for 30 sec introduced a thin 8YSZ layer (~5 µm). The firing rate at 3°C/min could fabricate well-attached 8YSZ layer with the Ni-8YSZ anode and high densification of 8YSZ layer on the 50NO50NS and 55NO45NS support. In contrast, the 8YSZ layer with pores and cracks were obtained on the 60NO40NS support due to the difference in shrinkage and thermal expansion coefficient (TEC) between 8YSZ layer and 60NO40NS support. However, the reduction of firing rate to 1°C/min could produce the high densification of 8YSZ electrolyte on all Ni-NiAl₂O₄ supports and could get rid of cracks on 8YSZ layer for 60NO40NS support.

The performance of single cells with 8YSZ electrolyte, Ni-8YSZ anode and platinum layer as a cathode on the 50NO50NS, 55NO45NS and 60NO40NS support with firing rate of

3°C/min was subsequently investigated. Pores and cracks on 8YSZ electrolyte layer were observed for single cell with 60NO40NS support. This resulted in the reduction of open circuit voltage (OCV) of cell down to 0.82 volt and poor power density ($43.3 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 800°C). The power density for single cells with 50NO50NS and 55NO45NS supports were 70.2 and $94.5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 800°C due to the better 8YSZ densification. Densification of 8YSZ layers on all Ni-NiAl₂O₄ supports was improved after lower firing rate to 1°C/min. Besides, this rate could solve the problem of crack generation on 8YSZ electrolyte layer for 60NO40NS support. Thus, the power density of single cells with 50NO50NS and 55NO45NS supports were increased (76.9 and $95.6 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 800°C), while the maximum power density ($105.9 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 800°C) in this research was achieved in the single cell with 60NO40NS support. However, the low gas permeability caused of high activation polarization loss, while the ohmic polarization loss was due to the higher total resistivity of cell from support addition.

Keywords: Solid oxide fuel cell/Nickel spinel/External support

