



การสังเคราะห์และขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง
ชนิดออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง
SYNTHESIS AND FABRICATION OF ELECTROLYTE THIN FILM
FOR IT-SOFC

อนุวัฒน์ ศรีสุวรรณ

ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

2555

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

การสังเคราะห์และขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง
ชนิดออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง

SYNTHESIS AND FABRICATION OF ELECTROLYTE THIN FILM
FOR IT-SOFC

อนุวัฒน์ ศรีสุวรรณ

ดุษฎีนิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

2555

©ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

การสังเคราะห์และขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง
ชนิดออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง

SYNTHESIS AND FABRICATION OF ELECTROLYTE THIN FILM
FOR IT-SOFC

อนุวัฒน์ ศรีสุวรรณ

คุณนิตินันท์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

2555

คณะกรรมการสอบคุณนิตินันท์

.....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุขุม อิตเสียม)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา

(รองศาสตราจารย์ ดร. อรุณี วัฒนศิริเวช)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุธี วัฒนศิริเวช)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(ดร. ภาวดี อังควัฒนะ)

.....กรรมการ

(ดร. ณัฐยา ตะวิไชย)

©ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

กิตติกรรมประกาศ

จากจุดเริ่มต้นจนถึงปลายทางของงานวิจัยนี้ บุคคลสำคัญคนแรกและผู้วิจัยขอขอบคุณ คือ รองศาสตราจารย์ ดร. ครุณี วัฒนศิริเวช ที่ถ่ายทอดองค์ความรู้ ซึ่งให้เห็นถึงแนวทางการวางแผนการทดลองที่เป็นระบบ และคอยดูแลให้คำปรึกษา ตลอดจนตรวจทานเกี่ยวกับการเขียนงานวิจัย เพื่อให้เกิดเป็นงานวิจัยที่สมบูรณ์และเป็นประโยชน์

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุธี วัฒนศิริเวช ที่ช่วยให้ข้อเสนอแนะถ่ายทอดองค์ความรู้ที่มีประโยชน์ตั้งแต่เริ่มต้นงานวิจัย และชี้ให้เห็นถึงมุมมองในการเป็นนักวิจัยที่ดี ตลอดจนช่วยตรวจสอบข้อผิดพลาดในการเขียนงานวิจัย เพื่อให้ได้งานวิจัยที่มีคุณค่า

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร. ภาวดี อังค์วิธนะ ที่ให้คำปรึกษาและชี้แนะเกี่ยวกับงานวิจัย และให้การสนับสนุนเกี่ยวกับเครื่องวัดความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อนทำให้งานวิจัยนี้สามารถดำเนินไปได้อย่างต่อเนื่อง

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุภูมิ อิศเสงี่ยม ที่สละเวลาเพื่อเป็นประธานกรรมการสอบในครั้งนี้ และช่วยตรวจทานต้นฉบับการเขียน

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร. ณัฐยา ต๊ะวิไชย ที่สละเวลาเพื่อเป็นกรรมการสอบ และช่วยตรวจทานต้นฉบับการเขียนในงานวิจัยนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณกองทุน Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST) ที่สนับสนุนเงินทุนวิจัย ทำให้งานวิจัยในครั้งนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์

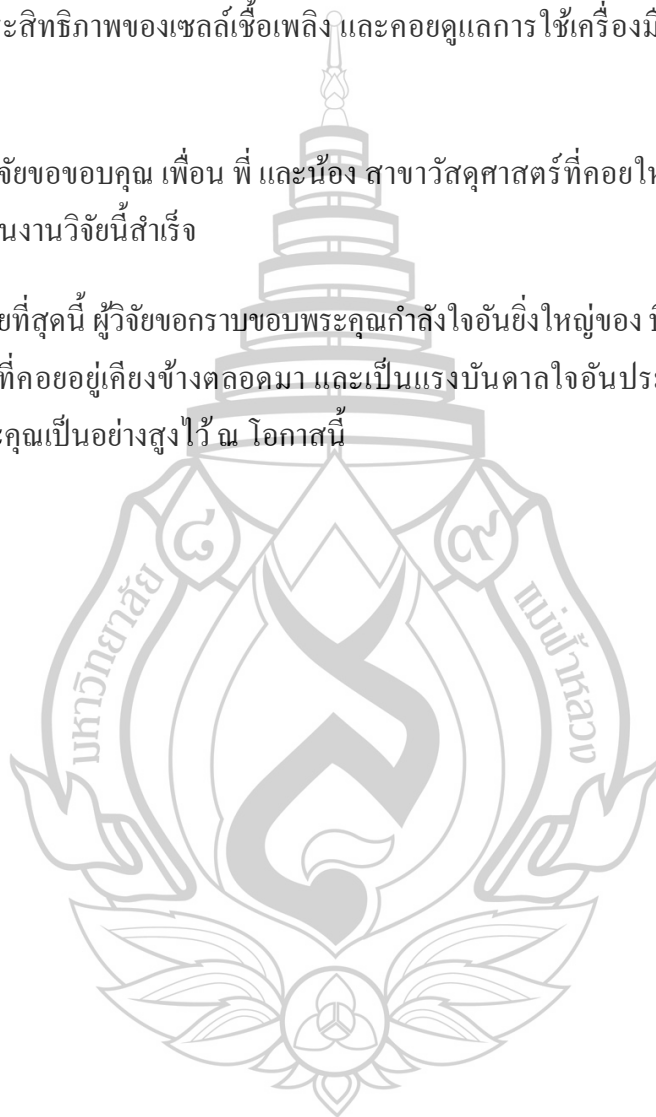
ผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวงที่ให้โอกาสทางการศึกษา และขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุศาสตร์แห่งชาติ (MTEC) ที่ให้การสนับสนุนด้านเครื่องมือการขึ้นรูปและเครื่องมือการวิเคราะห์

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ อาจารย์สาขาวิศวกรรมทุกท่านที่ได้ให้ข้อคิดเห็น ชี้ข้อบกพร่อง
ของงานวิจัยเพื่อปรับปรุงแก้ไขให้สมบูรณ์ และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์
และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง ที่คอยให้ความช่วยเหลือในการติดตั้งระบบเครื่องมือ
วิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง และคอยดูแลการใช้เครื่องมือการวิเคราะห์ขั้นสูงใน
งานวิจัยนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณ พี่ และน้อง สาขาวิศวกรรมที่คอยให้กำลังใจ ช่วยเหลือ และ
สนับสนุนจนงานวิจัยนี้สำเร็จ

ท้ายที่สุดนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณกำลังใจอันยิ่งใหญ่ของ บิดา มารดา และทุกคนใน
ครอบครัว ที่คอยอยู่เคียงข้างตลอดมา และเป็นแรงบันดาลใจอันประเสริฐยิ่ง ผู้วิจัยขอกราบ
ขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

อนุวัฒน์ ศรีสุวรรณ



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) หรือวัสดุผสมของนิเกิล-นิเกิลสปีเนล ($\text{Ni-NiAl}_2\text{O}_4$) มาใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง เนื่องจากวัสดุทั้งสองชนิดนี้มีสมบัติทางกลสูง และมีราคาต่ำ เมื่อเทียบกับตัวรองรับชนิดแอโนดของนิเกิลเซอรัม (Ni-8YSZ)

ตัวรองรับอะลูมินาเตรียมได้จากการบดผสมด้วยเครื่องบดความเร็วสูง หลังการเผาอบผงใน ช่วง 1400-1500 องศาเซลเซียส อะลูมินาแสดงโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล โดยมีปริมาณรูพรุนมากกว่า 30 เปอร์เซ็นต์ และความต้านแรงดัดสูงกว่า 60 เมกะปาสคาล ซึ่งเพียงพอสำหรับการนำไปใช้งานเป็นตัวรองรับ อย่างไรก็ตามพบว่า เกิดสารประกอบทุติยภูมิของนิเกิลสปีเนลบริเวณรอยต่อระหว่างตัวรองรับอะลูมินาและชั้น Ni-8YSZ ซึ่งมีการผุกร่อนของอนุภาคสูง 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 จากการแทนที่ของนิเกิลไอออนในโครงสร้าง Al_2O_3 ในขณะเดียวกันยังสังเกตพบเฟสของนิเกิลออกไซด์ (NiO) ที่เหลือจาก

กระบวนดังกล่าว หลังการเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส และหลังการเผารีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน พบการขยายขนาดของอนุภาค NiO และรูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อขึ้นงานมีอัตราส่วน NiO เพิ่มขึ้น ขณะที่การซึมผ่านของแก๊สเกิดจากผลของปริมาณรูพรุนที่ใหญ่ขึ้นมากกว่าผลของปริมาณรูพรุนที่สูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า การนำไฟฟ้ามีแนวโน้มสูงขึ้น เมื่ออัตราส่วน NiO เพิ่มขึ้น แต่มีผลให้ความต้านแรงลดลง เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของฟอสฟอรัส 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 ที่มีการผนึกกันได้ดีขึ้นบนตัวรองรับทั้ง 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.

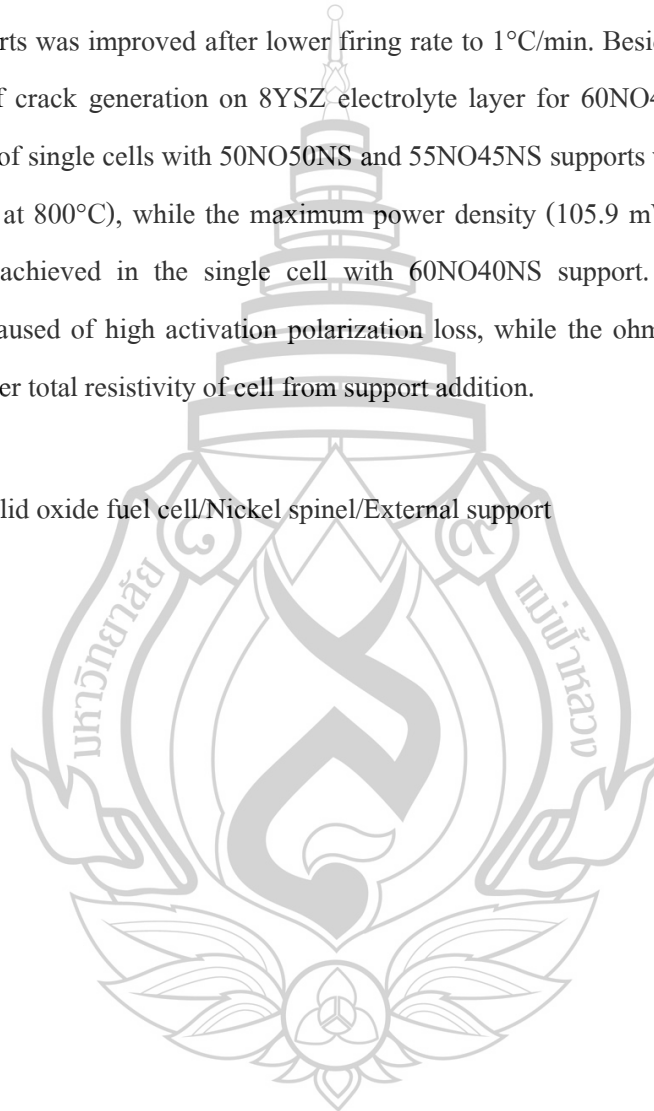
Ni-8YSZ anode slurries containing 60, 70 and 80% solid content were prepared by dispersing Ni-8YSZ powder in terpineol and adding polyvinylbutyral (PVB) as a binder. The slurry was then coated on one side of the 50NO50NS, 55NO45NS and 60NO40NS supports by screen printing technique. After co-sintering 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



สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	(3)
บทคัดย่อภาษาไทย	(5)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	(8)
สารบัญตาราง	(14)
สารบัญภาพ	(15)
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตการศึกษา	5
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษา	5
2 การทบทวนวรรณกรรม	7
2.1 ประวัติและชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง	7
2.2 ทฤษฎีอุณหพลศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิง	13
2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง	17
3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	55
3.1 การเตรียมตัวรองรับที่มีความพรุน	56
3.2 การเคลือบ Ni-YSZ บนตัวรองรับ NiO-NiAl ₂ O ₄ ด้วยวิธีพิมพ์สกรีน	68
3.3 การเคลือบชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ ด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติก	69
3.4 การทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์	71

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4 ผลการทดลอง	78
4.1 ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะและสมบัติของตัวรองรับ	81
4.2 ผลการเคลือบ Ni-8YSZ บนตัวรองรับ NiO-NiAl ₂ O ₄ ด้วยวิธีการพิมพ์สกรีน	121
4.3 ผลการศึกษาการสั้ร้างชั้น 8YSZ บนตัวรองรับ NiO-NiAl ₂ O ₄ ที่เคลือบ Ni-8YSZ ด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติก	134
4.4 ประสิทธิภาพเซลล์ไฟฟ้าเคมีของครึ่งเซลล์ที่ใช้ตัวรองรับ NiO-NiAl ₂ O ₄	147
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	166
5.1 การศึกษาสมบัติของอะลูมินาและวัสดุผสม NiO-NiAl ₂ O ₄	166
5.2 การสร้างเคลือบ Ni-8YSZ และ 8YSZ บนตัวรองรับ NiO-NiAl ₂ O ₄	167
5.3 ประสิทธิภาพเซลล์ไฟฟ้าเคมีของเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ NiO-NiAl ₂ O ₄	168
5.4 ข้อเสนอแนะ	169
รายการอ้างอิง	170
ภาคผนวก	181
ภาคผนวก ก ข้อมูลโครงสร้างผลึกของอะลูมินา นิกเกิลออกไซด์ และ นิกเกิลสปิเนล ทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	182
ภาคผนวก ข ข้อมูลปริมาณรูพรุน และค่าความแข็งแรงในการหักงอของ ตัวรองรับอะลูมินา และตัวรองรับนิกเกิล-นิกเกิลสปิเนล หลังการเผาอบผนิกที่อุณหภูมิต่างๆ	188
ภาคผนวก ค ขั้นตอนการตรวจสอบในการอัดแก๊สไฮโดรเจนจากถังใหญ่ มาถึงเล็ก	190

สารบัญ (ต่อ)

ประวัติผู้เขียน

หน้า

193



สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 ข้อดี ข้อจำกัด และการนำไปประยุกต์ใช้ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ	10
2.2 สมบัติทางกลของอะลูมินา และ 8YSZ	38
2.3 สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนและการนำไฟฟ้าของวัสดุที่มีปริมาณ รูพรุนเหมาะสมในการนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง	41
3.1 อัตราส่วนผสมของอะลูมินาและนิกเกิลออกไซด์เพื่อให้เกิดเป็นสารผสม NiO-NiAl ₂ O ₄ ที่อัตราส่วนต่างๆ หลังการเผาอบผนึก	61
4.1 ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนสำหรับตัวรองรับ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS ทั้งก่อนและหลังเคลือบด้วยชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ	119
4.2 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของชิ้นงาน 50NO50NS, 55NO45NS, 60NO40NS, Ni-8YSZ และ 8YSZ ในช่วงอุณหภูมิ 100-800 องศาเซลเซียส	121

สารบัญภาพ

ภาพ	หน้า
2.1 แบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงของ William R. Grove ในปี 1839	8
2.2 แบบจำลองการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง	18
2.3 รูปแบบโครงสร้างจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบท่อ	20
2.4 รูปแบบโครงสร้างจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น	21
2.5 โครงสร้างผลึกของสารประกอบเซอร์โคเนีย	23
2.6 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของสารประกอบเซอร์โคเนีย	23
2.7 แผนผังเฟสของเซอร์โคเนียและอิตเทรีย	24
2.8 แบบจำลองของเซอร์โคเนีย และการแทนที่เซอร์โคเนียด้วยอิตเทรีย	25
2.9 แบบจำลองโครงสร้างของนิกเกิลเซอร์เมต	27
2.10 ค่าการนำไฟฟ้าของนิกเกิลเซอร์เมตที่ปริมาณนิกเกิลและอุณหภูมิการเผา อบพิกต่างๆ วัดที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส	28
2.11 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สออกซิเจนบนขั้วแคโทด	30
2.12 โครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ของสารประกอบแลนทานัม แมงกานีส	31
2.13 แบบจำลองของตัวรองรับชนิดอิเล็กโทรไลต์ ตัวรองรับชนิดแคโทด ตัวรองรับชนิดแอโนด และตัวรองรับภายนอกที่มีความพรุน	32
2.14 โครงสร้างผลึกของตัวรองรับโลหะ FeCr หลังการเผาที่อุณหภูมิและบรรยากาศ ต่างๆ	35
2.15 โครงสร้างผลึกของอะลูมินา ด้านข้าง และด้านบน	37
2.16 โครงสร้างผลึกของนิกเกิลสปิแนล	39
2.17 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุผสม Ni-MAI ₂ O ₄ ที่อัตราส่วนของนิกเกิลออกไซด์ ต่างๆ วัดที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส และ 800 องศาเซลเซียส เมื่อ M = Co, Ni, Cu และ Fe	43

สารบัญภาพ

ภาพ	หน้า
2.18 แบบจำลองการเคลื่อนที่แบบการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติกบนแคโทดและการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติกบนแอโนด	45
2.19 แบบจำลองการเคลื่อนที่ด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติกการทดลองที่ 1 และการทดลองที่ 2	46
2.20 แบบจำลองการเคลื่อนที่ด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติกโดยเคลื่อนที่แอโนดด้วยเกรไฟต์ ด้านหลัง และด้านหน้า	47
2.21 เส้นกราฟโพลาริเซชัน (I-V curve) ของเซลล์เชื้อเพลิง	49
3.1 หัวกดแบบ ball-on-ring	59
3.2 ขั้นตอนการเตรียมสารผสม $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$	62
3.3 ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงาน $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ สำหรับการวัดแบบสี่จุด	65
3.4 ระบบการวัดการนำไฟฟ้าแบบสี่จุด	66
3.5 การทดสอบหาอัตราการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน และการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนผ่านตัวรองรับ	67
3.6 ขั้นตอนการเคลือบโดยวิธีพิมพ์สกรีน	68
3.7 ขั้นตอนการเคลือบโดยวิธีอิเล็กโทรโฟเรติก	70
3.8 ภาพพื้นผิวด้านบนของเซลล์เดี่ยว และแบบจำลองด้านข้างของเซลล์เดี่ยวสำหรับทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์	72
3.9 ชุดท่อภายในเตาสำหรับวัดค่าประสิทธิภาพของเซลล์	74
3.10 แบบจำลองชุดท่อภายในเตาสำหรับวัดค่าประสิทธิภาพของเซลล์	75
3.11 การติดตั้งชุดอุปกรณ์สำหรับวัดค่าประสิทธิภาพของเซลล์	76
3.12 แบบจำลองระบบเซลล์เชื้อเพลิงในการวัดค่าประสิทธิภาพของเซลล์	77

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
4.1 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงอะลูมินา	79
4.2 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผงอะลูมินา	80
4.3 โครงสร้างผลึกของผงอะลูมินาและชิ้นงานอะลูมินาหลังการเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิต่างๆ	81
4.4 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานอะลูมินาหลังการเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส 1500 องศาเซลเซียส และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	83
4.5 ปริมาณรูพรุนและค่าความแข็งแรงในการหักงอของชิ้นงานอะลูมินาหลังการเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิต่างๆ	84
4.6 พื้นผิวการแตกหักของชิ้นเคลือบ Ni-8YSZ บนชิ้นงานอะลูมินาหลังการเผาอบพ่นิกร่วมที่ 1400 องศาเซลเซียส และการวิเคราะห์บริเวณรอยแตกหักด้วยเทคนิค EDX	87
4.7 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นสารประกอบทุติยภูมิด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	89
4.8 การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยของพ่นิกเกิลออกไซด์และผงอะลูมินา	91
4.9 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของพ่นิกเกิลออกไซด์	92
4.10 โครงสร้างผลึกของสารผสมพ่นิกเกิลออกไซด์และอะลูมินาหลังเผาอบพ่นิกที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อ NS คือ NiAl_2O_4 และ NO คือ NiO	93

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
4.11 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวชิ้นงาน 50NO50NS หลังการเผาอบ ผนังที่ 1350 องศาเซลเซียส และ 1400 องศาเซลเซียส	96
4.12 ปริมาตรรูพรุนและค่าความต้านแรงดัดของชิ้นงาน 50NO50NS หลังการเผาอบ ผนังที่อุณหภูมิต่างๆ	99
4.13 โครงสร้างผลึกของ 50NO50NS หลังการเผา อบผนังที่ 1350 องศาเซลเซียส รีดักชันที่ 750 องศาเซลเซียส และ รีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศ แก๊สไฮโดรเจน เมื่อ NO คือ NiO, NS คือ NiAl_2O_4 และ N คือ Ni	100
4.14 โครงสร้างผลึกของ 50NO50NS หลังการเผา อบผนังที่ 1400 องศาเซลเซียส รีดักชันที่ 750 องศาเซลเซียส และ รีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศ แก๊สไฮโดรเจน เมื่อ NO คือ NiO, NS คือ NiAl_2O_4 และ N=Ni	101
4.15 โครงสร้างผลึกของ 50NO50NS หลังการเผา อบผนังที่ 1450 องศาเซลเซียส รีดักชันที่ 750 องศาเซลเซียส และ รีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศ แก๊สไฮโดรเจน เมื่อ NO คือ NiO, NS คือ NiAl_2O_4 และ N คือ Ni	101
4.16 โครงสร้างผลึกของ 50NO50NS หลังการเผา อบผนังที่ 1500 องศาเซลเซียส รีดักชันที่ 750 องศาเซลเซียส และ รีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศ แก๊สไฮโดรเจน เมื่อ NO คือ NiO, NS คือ NiAl_2O_4 และ N คือ Ni	102
4.17 โครงสร้างผลึกของ 50NO50NS หลังการเผา อบผนังที่ 1550 องศาเซลเซียส รีดักชันที่ 750 องศาเซลเซียส และ รีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศ แก๊สไฮโดรเจน เมื่อ NO คือ NiO, NS คือ NiAl_2O_4 และ N คือ Ni	102
4.18 โครงสร้างผลึกของ 50NO50NS หลังการเผา อบผนังที่ 1600 องศาเซลเซียส รีดักชันที่ 750 องศาเซลเซียส และ รีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศ แก๊สไฮโดรเจน เมื่อ NO คือ NiO, NS คือ NiAl_2O_4 และ N คือ Ni	103

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
4.19 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคโดยใช้การตรวจจับสัญญาณภาพแบบสัญญาณกระเจิงกลับของ 50NO50NS หลังเผาอบผนังที่ 1400 องศาเซลเซียส แล้วเผาไรต์ดักชั้นที่ 750 องศาเซลเซียส 800 องศาเซลเซียส และการวิเคราะห์บริเวณเฟสสีขาว และ เฟสสีเทา ด้วยเครื่องวัดการกระจายของพลังงานรังสีเอ็กซ์	104
4.20 ปริมาณรูพรุนและค่าความต้านแรงคืบของชิ้นงาน $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ หลังการเผาอบผนังที่อุณหภูมิต่างๆ และหลังการเผาไรต์ดักชั้นภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	105
4.21 ค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่างๆของชิ้นงาน 50NO50NS หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1350-1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเผาไรต์ดักชั้นที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	107
4.22 ค่าการนำไฟฟ้าที่ปริมาณรูพรุนต่างๆ สำหรับชิ้นงาน 50NO50NS หลังเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1350-1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเผาไรต์ดักชั้นที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	108
4.23 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวชิ้นงาน 50NO50NS 55NO45NS และ 60NO40NS หลังการเผาอบผนังที่ 1400 องศาเซลเซียส	110
4.24 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวชิ้นงาน 50NO50NS 55NO45NS และ 60NO40NS หลังการเผาอบผนังที่ 1400 องศาเซลเซียส แล้วเผาไรต์ดักชั้นที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	111
4.25 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคโดยใช้การตรวจจับสัญญาณภาพแบบสัญญาณกระเจิงกลับของพื้นผิวชิ้นงาน 50NO50NS 55NO45NS และ 60NO40NS หลังการเผาอบผนังที่ 1400 องศาเซลเซียส แล้วเผาไรต์ดักชั้นที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	112

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
4.26 ปริมาณรูปพรุนและค่าความต้านแรงคัดของชิ้นงาน 50NO50NS 55NO45NS และ 60NO40NS หลังการเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส และหลังการเผาโร้ดักชั้นภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	114
4.27 การกระจายตัวของขนาดรูปพรุนของชิ้นงาน 50NO50NS 55NO45NS และ 60NO40NS หลังการเผาอบผืนและเผาโร้ดักชั้น	115
4.28 ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS ที่ปริมาณรูปพรุนต่างๆ หลังเผาอบผืนที่ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเผาโร้ดักชั้นที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน	116
4.29 สัมประสิทธิ์การซึมผ่านของแก๊ส และปริมาณรูปพรุนของชิ้นงาน 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS หลังการเผาอบผืนและ การเผาโร้ดักชั้น	117
4.30 สัมประสิทธิ์การซึมผ่านของแก๊ส และขนาดรูปพรุนเฉลี่ยของชิ้นงาน 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS หลังการเผาอบผืนและ การเผาโร้ดักชั้น	118
4.31 การขยายตัวทางความร้อนของชิ้นงาน 50NO50NS, 55NO45NS, 60NO40NS, Ni-8YSZ และ 8YSZ ในช่วงอุณหภูมิ 100-800 องศาเซลเซียส	120
4.32 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผง Ni-8YSZ	122

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
4.33 ผิวเคลือบ Ni-8YSZ บนตัวรองรับ 50NO50NA ด้วยวิธีพิมพ์สกรีน โดยปรับปริมาณของแข็ง 60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวกลางเทอร์พินอลที่มี โพลีไวนิลบิวทิลอลเป็นสารยึดเหนี่ยว	123
4.34 พื้นผิวของชั้นเคลือบ Ni-8YSZ บนตัวรองรับ 50NO50NA หลังเผาอบ ผึ่งร่วมที่ 1400 องศาเซลเซียส และเผาไร้ดักชั้นที่ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน และการวิเคราะห์บริเวณพื้นผิวด้วย เทคนิค EDX ซึ่งระบุ สีเขียวของนิกเกิล	125
4.35 พื้นผิวของชั้นเคลือบ Ni-8YSZ บนชิ้นงาน 55NO45NS หลังเผาอบผึ่ง ร่วมที่ 1400 องศาเซลเซียส และเผาไร้ดักชั้นที่ 800 องศาเซลเซียสภายใต้ บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน และการวิเคราะห์บริเวณพื้นผิวด้วยเทคนิค EDX ซึ่งระบุ สีเขียวของนิกเกิล	127
4.36 พื้นผิวของชั้นเคลือบ Ni-8YSZ บนชิ้นงาน 60NO40NS หลังเผาอบผึ่ง ร่วมที่ 1400 องศาเซลเซียส และเผาไร้ดักชั้นที่ 800 องศาเซลเซียสภายใต้ บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน และการวิเคราะห์บริเวณพื้นผิวด้วยเทคนิค EDX ซึ่งระบุ สีเขียวของนิกเกิล	129
4.37 ปริมาณรูพรุนและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของชั้น Ni-8YSZ บนตัวรองรับ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS หลังการเผาอบผึ่งที่ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเผาไร้ดักชั้นที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	132

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
4.38 ลักษณะโครงสร้างผลึกของชั้นเคลือบ Ni-8YSZ บนตัวรองรับ 50NO50NA 55NO45NS และ 60NO40NS หลังเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส และเพิร์ดักชั้นที่ 800 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศ แก๊สไฮโดรเจน	133
4.39 ลักษณะพื้นผิวของเคลือบ 8YSZ ที่ใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 10 โวลต์ 20 โวลต์ และ 30 โวลต์ ด้วยเทคนิค EPD เป็นเวลา 20 วินาที	136
4.40 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของ พื้นผิวรอยแตก และ พื้นผิวของ ชั้น 8YSZ หลังเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส และเพิร์ดักชั้นภายใต้ แก๊สไฮโดรเจนที่ 800 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 10 โวลต์ ด้วยเทคนิค EPD เป็นเวลา 20 วินาที	137
4.41 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของ พื้นผิวรอยแตก และ พื้นผิวของ ชั้น 8YSZ หลังเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส และเพิร์ดักชั้นภายใต้ แก๊สไฮโดรเจนที่ 800 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 โวลต์ ด้วยเทคนิค EPD เป็นเวลา 20 วินาที	138
4.42 ลักษณะพื้นผิวของชั้น 8YSZ ที่เคลือบด้วยเทคนิค EPD ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 โวลต์ เป็นเวลา 20 วินาที 30 วินาที และ 40 วินาที	140
4.43 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของ ผิวรอยแตก และ พื้นผิวของเคลือบ 8YSZ หลังเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเพิร์ดักชั้นภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อใช้เวลาในการเคลือบ 20 วินาที ด้วยเทคนิค EPD ที่ความต่าง ศักย์ไฟฟ้า 20 โวลต์	141

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
4.44 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของ ผิวรอยแตก และ พื้นผิวของเคลือบ 8YSZ หลังเผาอบพ่นึกที่ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเผา ริดักชั้นภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อใช้เวลาในการเคลือบ 30 วินาที ด้วยเทคนิค EPD ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 โวลต์	142
4.45 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของ ผิวรอยแตก และ พื้นผิวของเคลือบ 8YSZ หลังเผาอบพ่นึกที่ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเผา ริดักชั้นภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อใช้เวลาในการเคลือบ 40 วินาที ด้วยเทคนิค EPD ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 โวลต์	143
4.46 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผิวแตกบนเคลือบ 8YSZ หลังเผาอบ พ่นึกที่ 1400 องศาเซลเซียส และเผา ริดักชั้นภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่ 800 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ตัวรองรับ 50NO50NA 55NO45NS และ 60NO40NS	145
4.47 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคบนเคลือบ 8YSZ หลังเผาอบพ่นึกที่ 1400 องศาเซลเซียส และเผา ริดักชั้นภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่ 800 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ตัวรองรับ 50NO50NA 55NO45NS และ 60NO40NS	146
4.48 ค่าความต่างศักย์และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า กับค่าความหนาแน่น กระแสไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่มี 50NO50NS เป็นตัวรองรับ	148
4.49 ค่าความต่างศักย์และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า กับค่าความหนาแน่น กระแสไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่มี 55NO45NS เป็นตัวรองรับ	149

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
4.50 ค่าความต่างศักย์และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า กับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่มี 60NO40NS เป็นตัวรองรับ	150
4.51 ความต่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า กับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่มีตัวรองรับของ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	151
4.52 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS ภายใต้ระบบแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	154
4.53 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคพื้นผิวแตกของชั้น 8YSZ หลังเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส และเฟร็ดคั่นภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่ 800 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ตัวรองรับ 50NO50NS-r1, 55NO45NS-r1 และ 60NO40NS-r1	156
4.54 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคบนชั้น 8YSZ หลังเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส และเฟร็ดคั่นภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่ 800 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ตัวรองรับ 50NO50NS-r1, 55NO45NS-r1 และ 60NO40NS-r1	157
4.55 ค่าความต่างศักย์และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า กับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่มี 50NO50NS-r1 เป็นตัวรองรับ	159
4.56 ค่าความต่างศักย์และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า กับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่มี 55NO45NS-r1 เป็นตัวรองรับ	160
4.57 ค่าความต่างศักย์และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า กับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่มี 60NO40NS-r1 เป็นตัวรองรับ	161

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ

หน้า

- 4.58 ค่าความต่างศักย์และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า กับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่มี 50NO50NS-r1, 55NO45NS-r1 และ 60NO40NS-r1 เป็นตัวรองรับ

162



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

พลังงานเป็นสิ่งจำเป็นในการดำรงชีวิตของมนุษย์ในปัจจุบัน มนุษย์นำพลังงานมาใช้ในหลากหลายรูปแบบ เช่น พลังงานไฟฟ้า พลังงานความร้อน และพลังงานกล เป็นต้น โดยเป็นที่ทราบกันดีว่า พลังงานส่วนใหญ่มาจากแหล่งเชื้อเพลิงฟอสซิล ได้แก่ ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ หรือแม้กระทั่งไบโอดีเซล (Shafiee & Topal, 2008) เนื่องจากแนวโน้มการใช้พลังงานในปัจจุบันที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จนส่งผลกระทบทำให้เกิดวิกฤตราคาน้ำมันที่สูงขึ้น ประกอบกับปัญหามลภาวะที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิล ทำให้นักวิทยาศาสตร์พยายามค้นคว้าหาแหล่งพลังงานชนิดอื่นเพื่อมาทดแทนพลังงานฟอสซิล เช่น แหล่งพลังงานน้ำ แหล่งพลังงานลม และ แหล่งพลังงานแสงอาทิตย์ (Banos et al., 2011)

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ไฟฟ้าเคมีชนิดหนึ่งที่มีความสนใจอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เพราะเซลล์เชื้อเพลิงสามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง และเซลล์เชื้อเพลิงยังมีประสิทธิภาพสูง เสียงเบา และเป็นพลังงานสะอาด ไม่ก่อมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม (Tietz, Buchkremer & Stover, 2002) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (solid oxide fuel cell [SOFC]) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ให้ประสิทธิภาพ และมีอายุการใช้งานสูง เมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น (Singhal & Kendall, 2003) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งมีส่วนประกอบหลัก 3 ส่วนคือ ขั้วแอโนด (anode) ขั้วแคโทด (cathode) และอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) เนื่องจากวัสดุอิเล็กโทรไลต์ของเซอร์โคเนียที่เสถียรด้วยการเจือยิตเรียม (yttria-stabilized zirconia [YSZ]) ซึ่งจะนำไอออนได้ดีเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง (ประมาณ 1000 องศาเซลเซียส) ดังนั้นวัสดุที่นำมาใช้ประกอบจำเป็นต้องทนอุณหภูมิสูง และมีราคาสูง (Huang, Xie, Wang & Mao, 2012) ด้วยเหตุนี้จึงมีการศึกษาเพื่อปรับปรุงอุณหภูมิการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งให้ลดลงมาในช่วงอุณหภูมิปานกลาง (intermediate temperatures) ประมาณ 500-800 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธีการ แต่วิธีหนึ่งที่มีความนิยมคือ การทำให้ชั้นอิเล็กโทรไลต์มีความหนาในระดับน้อยกว่า 10 ไมโครเมตร (Chen, Cheng & Wei, 2006)

ในกระบวนการสร้างชั้นอิเล็กโทรไลต์ให้บาง จำเป็นต้องมีตัวรองรับภายใน (internal support) ได้แก่ การใช้ชั้นอิเล็กโทรดหรืออิเล็กโทรไลต์ซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักของเซลล์มาใช้เป็นตัวรองรับ ที่ให้ความแข็งแรงทางกลกับเซลล์ แต่จากการศึกษาวิจัยยังพบว่า ปัญหาความหนาของตัวรองรับอิเล็กโทรดหรืออิเล็กโทรไลต์ มีผลทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์ลดลง ในขณะที่มีการเลือกใช้ตัวรองรับภายนอก (external support) คือ การนำวัสดุชนิดอื่นมาสร้างเป็นตัวรองรับ เพื่อให้สามารถสร้างทั้งชั้นอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ให้มีความบางได้ ซึ่งตัวรองรับภายนอกควรมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับวัสดุประกอบในชั้นอื่น เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาการแตกร้าว เนื่องจากความเค้นที่เกิดจากการขยายตัวทางความร้อนที่ต่างกัน ตัวรองรับภายนอกไม่ควรจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกในบรรยากาศรีดักชันและออกซิเดชัน ไม่ทำปฏิกิริยากับวัสดุในชั้นที่ติดกัน

ปริมาณรูพรุนเป็นอีกหนึ่งปัจจัยสำคัญสำหรับการพิจารณาความเหมาะสมในการเลือกตัวรองรับ โดยทั่วไปตัวรองรับควรมีปริมาณรูพรุนเปิดในช่วง 30-50 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เพื่อให้แก๊สเชื้อเพลิงสามารถไหลผ่านได้สะดวกและเป็นทางให้อิออนน้ำไหลผ่านออกจากขั้วแอโนด อย่างไรก็ตาม ปริมาณของรูพรุนจะต้องศึกษาควบคู่กับสมบัติทางกลของวัสดุ เนื่องจากเป็นที่รู้ดีว่า ปริมาณรูพรุนที่เพิ่มขึ้นมีผลทำให้สมบัติทางกลลดลง

สมบัติทางกลในงานวิจัยนี้จะพิจารณาจากค่าความต้านแรงดัด (flexural strength) สำหรับตัวรองรับภายนอกที่ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวางในช่วง ค.ศ. 2004 ถึง ค.ศ. 2008 คือ ตัวรองรับชนิดโลหะเฟอร์โรโครเมียมหรือเหล็กไร้สนิม (ferro chromium [FeCr]) เนื่องจากสามารถสร้างชั้นเคลือบของส่วนประกอบต่างๆ ของเซลล์ให้บาง และตัวรองรับโลหะเฟอร์โรโครเมียมยังมีค่าความแข็งแรงทางกลที่สูง และสามารถเป็นตัวเชื่อมประสานที่ดี เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูง (Molin, Kusz, Gazda & Jasinski, 2008; Molin, Kusz, Gazda & Jasinski, 2009) แต่พบว่า ปัญหาการออกซิเดชันของเหล็ก (Fe) และโครเมียม (Cr) เกิดเป็นเฟสของสารประกอบ (Fe_2O_3) เฟอร์โรโซเฟอร์ริกออกไซด์ (Fe_3O_4) และโครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3) ซึ่งมีค่าความต้านทานไฟฟ้าสูง ทำให้สมบัติการนำไฟฟ้าของตัวรองรับนี้ลดลง (Tucker, Lua & Jacobson, Dejonghe & Visco, 2007; Molin, Gazda & Jasinski, 2010) นอกจากนี้การแพร่ของนิกเกิลจากชั้นแอโนดไปยังชั้นตัวรองรับโลหะ FeCr มีผลทำให้เกิดเฟสของออสเทนไนต์ (austenite) ซึ่งเฟสใหม่ที่เกิดขึ้นจะแสดงค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนแตกต่างกับวัสดุประกอบอื่น (Singheiser, Huczkowski, Makus & Quadackers, 2010) ด้วยเหตุนี้ การศึกษาเพื่อหาวัสดุชนิดใหม่ที่มีความเสถียรภายใต้บรรยากาศรีดักชันและออกซิเดชันยังคงได้รับความสนใจพัฒนาอย่างต่อเนื่อง

จากปัญหาการเปลี่ยนเฟสของโลหะ FeCr เป็นสารประกอบโลหะออกไซด์ (metal oxide) การศึกษาสารประกอบออกไซด์เพื่อใช้เป็นตัวรองรับเป็นอีกแนวคิดหนึ่งที่น่าสนใจในการป้องกันความไม่เสถียรภายใต้บรรยากาศรีดักชันหรือออกซิเดชัน อย่างไรก็ตามสำหรับสารประกอบออกไซด์หลายชนิด เช่น โครเมียมออกไซด์ (CoO) หรือ นิกเกิลออกไซด์ (NiO) ยังพบปัญหาการเกิดการเติบโตของเกรนได้ง่ายเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง จากการทบทวนเอกสารพบว่า สารประกอบอะลูมิเนียมออกไซด์หรืออะลูมินา (Alumina [Al_2O_3]) เป็นวัสดุเซรามิกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากอะลูมินามีความเสถียรทางเคมีในบรรยากาศรีดักชันหรือออกซิเดชัน สามารถทนต่อการกัดกร่อนจากความร้อนได้ดี และมีราคาถูกกว่าเมื่อเทียบกับ 8YSZ ประมาณ 10 เท่า (Shackelford & Doremus, 2008) นอกจากนี้ อะลูมินายังมีค่าความต้านแรงดัดสูงถึง 269 MPa ซึ่งมากกว่าค่าความต้านแรงดัดของวัสดุเซอร์โคเนีย (150 MPa) ที่ใช้เป็นตัวรองรับอิเล็กโทรไลต์ (Niewolak, Wessel, Singheiser & Quadackers, 2010) อย่างไรก็ตามยังไม่พบรายงานการศึกษาเกี่ยวกับการนำอะลูมินามาใช้งานเป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้เลือกอะลูมินามาทำการศึกษาสมบัติเพื่อพิจารณาความเหมาะสมสำหรับนำไปใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

วัสดุอีกชนิดหนึ่งที่มีความเป็นไปได้ในการนำไปใช้เป็นตัวรองรับคือ วัสดุผสมของสารประกอบนิกเกิลออกไซด์และสารประกอบนิกเกิลสปิเนล ($NiO-NiAl_2O_4$) เนื่องจากวัสดุผสมของสารประกอบทั้งสองจะมีจุดเด่นของแต่ละเฟสที่ต่างกันในการเพิ่มประสิทธิภาพตัวรองรับ โดยสารประกอบนิกเกิลสปิเนลจะมีค่าความแข็งแรงทางกลที่สูง เนื่องจากมีโครงสร้างลูกบาศก์แบบชิดที่สุด (cubic close packing structure) สามารถทนต่อการเกิดการสะสมของคาร์บอน (carbon deposition) เมื่อใช้ในระบบเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon) และยังมีราคาที่ถูก (Kwak, Youn & Chung, 2008) ส่วนสารประกอบนิกเกิลออกไซด์จะสามารถนำไฟฟ้าได้ดี เมื่อถูกรีดิวซ์เป็นโลหะนิกเกิล ภายใต้บรรยากาศรีดักชันของแก๊สไฮโดรเจน (Zhu & Deevi, 2003) มีการรายงานว่า เมื่อเตรียมวัสดุผสมดังกล่าวในอัตราส่วนนิกเกิลออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และนิกเกิลสปิเนล 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มาใช้เป็นตัวรองรับ สามารถให้ประสิทธิภาพของเซลล์ใกล้เคียงกับการใช้ตัวรองรับนิกเกิลเซอร์เมต (Kwak, Youn & Chung, 2008) สำหรับงานวิจัยนี้วัสดุผสม $NiO-NiAl_2O_4$ จะถูกเตรียมจากสารประกอบอะลูมินาและกับสารประกอบนิกเกิลออกไซด์ที่มากพอ เพื่อให้เกิดสารละลายของแข็ง (solid solution) ของสารประกอบนิกเกิลสปิเนล โดย Ni^{2+} ไอออนจะเข้าไปแทนที่ Al^{3+} ไอออน (Muroyama, Nakase, Matsui & Egushi, 2010) ในขณะที่ยังเหลือสารประกอบนิกเกิลออกไซด์จากปฏิกิริยาการเกิดสารละลายของแข็ง โดยมีการศึกษาผลของอัตราส่วนของวัสดุผสม ที่มีผลต่อความเสถียรของโครงสร้างผลึก ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางกล

ในกระบวนการสร้างชั้นต่างๆ ของเซลล์ให้มีความบางเป็นอีกหนึ่งวัตถุประสงค์ที่ได้มีการศึกษาในงานวิจัยนี้ โดยเป็นที่ประจักษ์กันดีว่า มีหลากหลายเทคนิคที่สามารถสร้างชั้นอิเล็กโทรด และชั้นอิเล็กโทรไลต์ให้มีความบางได้ ไม่ว่าจะเป็นเทคนิคการเคลือบด้วยไอระเหยทางเคมี (chemical vapor deposition [CVD]) และ การเคลือบด้วยการพ่นเปลวความร้อนพลาสมา (plasma spray coating) ซึ่งเทคนิคเหล่านี้มักต้องใช้เครื่องมือที่ซับซ้อนและมีราคาสูง (Choy, 2003; Meng, Song, Dong & Peng, 2004; Waldbillig & Kesler, 2011) ในขั้นตอนการสร้างชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่มีการผนึกตัวของอนุภาคสูง เทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติก (electrophoretic deposition [EPD]) ถูกนำมาใช้ในการศึกษาในครั้งนี้ ซึ่งเทคนิคนี้ได้รับการยอมรับว่าสามารถสร้างชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่มีความบางน้อยกว่า 20 ไมโครเมตร และให้พื้นผิวที่สม่ำเสมอ (Jia et al., 2006) โดยงานวิจัยในส่วนนี้มุ่งเน้นเพื่อหาปัจจัยของเวลาและความต่างศักย์ที่เหมาะสมในการเคลือบ แต่เทคนิคการเคลือบด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติกไม่นิยมนำมาใช้สร้างชั้นแอโนดที่ต้องการปริมาณรูพรุนสูง เนื่องจากเทคนิคดังกล่าวสามารถจัดเรียงอนุภาคอย่างเป็นระเบียบ อนุภาคจึงชนกันได้ดีระหว่างการเผาอบผนึก ส่งผลให้ผิวเคลือบเกิดการแน่นตัวสูง ดังนั้นในการขึ้นรูปชั้นแอโนดในงานวิจัยนี้ได้เลือกเทคนิคการพิมพ์สกรีน (screen printing) เนื่องจากเป็นเทคนิคการเคลือบผิวที่ไม่ซับซ้อน และราคาถูก โดยเลือกปรับอัตราส่วนผสมระหว่างของแข็ง (solid content) ของ Ni-8YSZ ในตัวกลางเทอร์พีนอล (terpineol) เพื่อให้ได้ผิวเคลือบที่เรียบ สม่ำเสมอ และมีลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคที่เหมาะสม งานวิจัยในส่วนสุดท้ายจะเป็นการศึกษาความเป็นไปได้ในการลดอุณหภูมิใช้งานในช่วง 500-800 องศาเซลเซียส ในระบบแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน (H_2 - O_2 system) โดยการศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์ที่มีชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ ความหนาน้อยกว่า 10 ไมโครเมตร จากค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (power density)

1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการศึกษา

1.2.1 เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้อะลูมินาและวัสดุผสมของสารประกอบนิกเกิลออกไซด์และนิกเกิลสปีนเนลเป็นตัวรองรับภายนอกในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง โดยศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างผลึก การขยายตัวทางความร้อน ปริมาตรรูพรุน ความต้านแรงดัดหลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิในช่วง 1350-1600 องศาเซลเซียส สมบัติการนำไฟฟ้า และความเสถียรของตัวรองรับเมื่อเคลือบด้วยชั้นแอโนดของสารผสมนิกเกิลเซอร์เมต

1.2.2 เพื่อศึกษาการขึ้นรูปชั้นแอโนดด้วยเทคนิคการพิมพ์สกรีน โดยพิจารณาอัตราส่วนผสมระหว่างของแข็ง Ni-8YSZ ต่อตัวกลางเทอร์พีนอล (terpineol) ในการสร้างชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ ที่มีผลต่อความเรียบ และปริมาตรรูพรุนหลังการเผาอบผนึกร่วม

1.2.3 เพื่อศึกษาการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์บนชั้นแอโนดให้มีความหนาไม่เกิน 10 ไมโครเมตร ด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติก โดยพิจารณาปัจจัยของเวลาและค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าในการเคลือบ ที่มีผลต่อความหนา ความเรียบ และลักษณะ โครงสร้างทางจุลภาค หลังการเผาอบผนึก

1.2.4 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์ที่อุณหภูมิปานกลางในช่วง 500-800 องศาเซลเซียส ของเซลล์เชื้อเพลิง เมื่อชั้นอิเล็กโทรไลต์มีความหนาไม่เกิน 10 ไมโครเมตร โดยใช้ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ เป็นตัวรองรับ ภายใต้ระบบแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษา

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางในการใช้เป็นอุปกรณ์ไฟฟ้าเคมีที่ให้ประสิทธิภาพสูง และไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม ปัจจุบันมีการมุ่งเน้นพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งให้สามารถทำงานอย่างมีประสิทธิภาพที่อุณหภูมิปานกลาง งานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะสร้างชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ ให้มีความบางไม่เกิน 10 ไมโครเมตร โดยการศึกษาผลของเวลาและความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างการเคลือบด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติก ต่อความหนา ความเรียบ และลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค เพื่อให้ปรับปรุงประสิทธิภาพการทำงานในช่วงอุณหภูมิในช่วงปานกลาง อย่างไรก็ตามการสร้างชั้นอิเล็กโทรไลต์ให้มีความบางนั้น จำเป็นต้องสร้างบนตัวรองรับที่มีความแข็งแรง เช่น ตัวรองรับชนิดแอโนดของ Ni-8YSZ ซึ่งเป็นวัสดุยังพบปัญหาสมบัติทางกลที่ต่ำ และราคาสูง ดังนั้นงานวิจัยอีกส่วนหนึ่งจึงได้พยายามศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้อะลูมินาหรือวัสดุผสมของ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ เป็นตัวรองรับภายนอกในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง เนื่องจากวัสดุทั้งสองมีสมบัติทางกลที่สูง และราคาถูก กลุ่มผู้วิจัยเชื่อว่างานวิจัยนี้จะสามารถ

ให้ประโยชน์และเป็นแนวทางในการพัฒนาตัวรองรับทั้งสองชนิด และเข้าใจกระบวนการสร้างชั้น
อิเล็กโทรไลต์ให้มีความบางด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติก



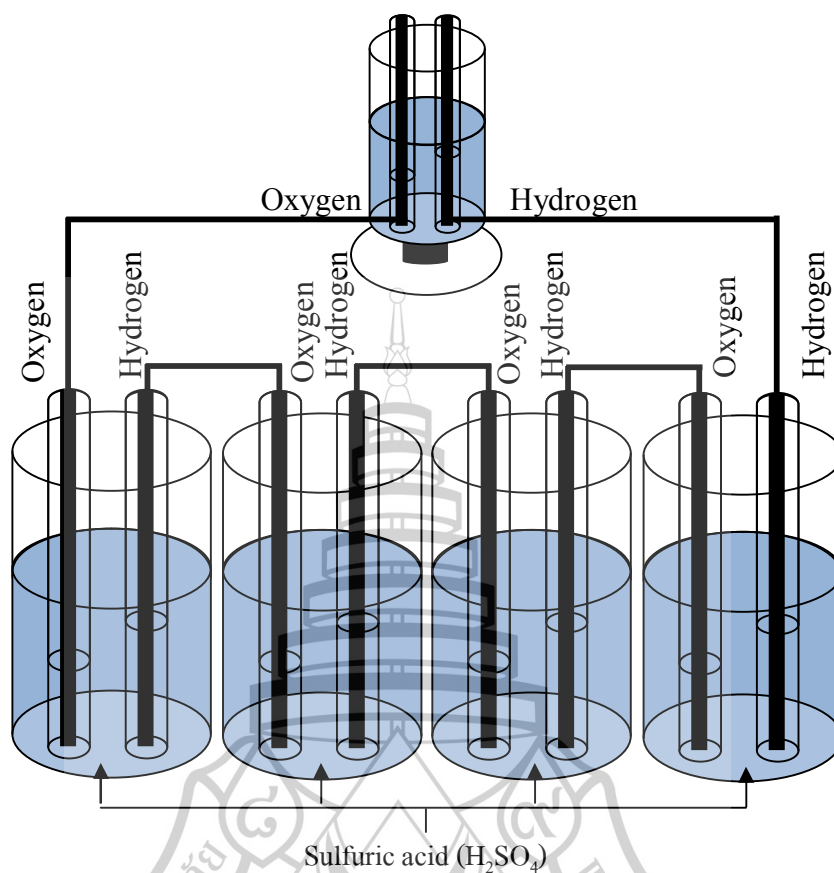
บทที่ 2

การทบทวนวรรณกรรม

2.1 ประวัติและชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) เป็นอุปกรณ์ที่สามารถแปลงพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง ซึ่งไม่มีการสันดาปหรือการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิล ทำให้เป็นอุปกรณ์ที่มีเสียงเบา และไม่ก่อมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม เซลล์เชื้อเพลิงมีหลักการทำงานคล้ายกับแบตเตอรี่ แต่ความแตกต่างของอุปกรณ์ทั้งสองคือ เซลล์เชื้อเพลิงสามารถสร้างกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของแก๊สไฮโดรเจน (hydrogen gas [H_2]) และแก๊สออกซิเจน (oxygen gas [O_2]) จึงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องโดยไม่ต้องชาร์จซ้ำรอบเท่าที่มีการจ่ายแก๊สทั้งสองชนิดเข้าไปในระบบ (Bansal, 2007)

เซลล์เชื้อเพลิงถูกค้นพบครั้งแรกโดย William R. Grove ในปี ค.ศ. 1839 ซึ่งได้มีการทดลองใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก (sulfuric acid [H_2SO_4]) เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และลวดแพลตตินัม (platinum [Pt]) เป็นขั้วอิเล็กโทรด ลวดแพลตตินัมถูกหุ้มด้วยท่อแก้วที่มีการบรรจุแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนสลับกัน ดังแสดงในภาพที่ 2.1 โดยสารอิเล็กโทรไลต์จะเป็นตัวกลางให้เกิดการเคลื่อนที่ของไฮโดรเจนไอออน (H^+) ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดทั้งสอง ในช่วงเวลาดังกล่าวมีการศึกษาในลักษณะเดียวกันของ Christian Friedrich Schoenbein ซึ่งมีการตีพิมพ์ในปี ค.ศ. 1841 และ 1842 โดยมีการนำทองและเงินมาใช้แทนแพลตตินัม (Singhal & Kendall, 2003) พบว่า ไม่เกิดกระแสไฟฟ้าในระบบ จากผลการศึกษาดังกล่าวได้มีการอธิบายถึงความสามารถของตัวนำไฟฟ้าและตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ที่ดีสำหรับสารแพลตตินัม ซึ่งต่างจากทองและเงินที่แม้ว่าจะมีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดี แต่มีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำ ต่อมาเซลล์เชื้อเพลิงค่อนข้างได้รับความสนใจอย่างต่อเนื่อง โดยมีการปรับปรุงวัสดุหลากหลายชนิด เพื่อให้ได้เซลล์เชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพสูงสุด (Singhal & Kendall, 2003)



ภาพที่ 2.1 แบบจำลองเซลล์เชื้อเพลิงของ William R. Grove ในปี 1839 (Hoogers, 2003)

จากการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงอย่างต่อเนื่อง ทำให้ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงแบ่งออกได้ 5 ประเภทหลัก โดยนิยมแบ่งจากวัสดุที่ใช้ทำอิเล็กโทรไลต์ ได้แก่

2.1.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ (Alkaline fuel cell [AFC])

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (potassium hydroxide [KOH]) เป็นตัวอิเล็กโทรไลต์ มีการใช้โลหะไม่มีตระกูลเป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยา อุณหภูมิการทำงานอยู่ในช่วง 100-250 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพการทำงานสูง เมื่อใช้ระบบแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนที่บริสุทธิ์ มีการพัฒนานำไปใช้งานเกี่ยวกับด้านอวกาศ (Gouerec, Poletto, Denizot, Coryezon & Miners, 2004)

2.1.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่ออิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์หรือเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Polymer electrolyte fuel cell or Proton exchange membrane [PEM])

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีพอลิเมอร์เป็นชั้นอิเล็กโทรไลต์ และใช้แท่งคาร์บอนผสมที่มีความพรุนเป็นขั้วไฟฟ้าซึ่งมีการเติมแพลตทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้งานที่อุณหภูมิช่วง 80-120 องศาเซลเซียส จากลักษณะการทำงานที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ถูกนำมาประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะงานทางด้านยานยนต์ (Vasquez, 2007)

2.1.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric fuel cell [PAFC])

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริกมีการใช้งานที่อุณหภูมิช่วง 150-220 องศาเซลเซียส โดยใช้กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ความเข้มข้น 100% เป็นชั้นอิเล็กโทรไลต์ และใช้แท่งคาร์บอนผสมที่มีความพรุนเป็นขั้วไฟฟ้าซึ่งเติมแพลตทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จึงจำเป็นต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนที่บริสุทธิ์สูง ปัจจุบันได้มีการนำเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ไปใช้ในเชิงพาณิชย์ ตัวอย่างเช่น บริษัท ONSI Corporation, บริษัท Mitsubishi company และ บริษัท Fuji electric company เป็นต้น (Mench, 2008)

2.1.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว (Molten carbonate fuel cell [MCFC])

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลวถือเป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า 650 องศาเซลเซียสขึ้นไป ทำให้สามารถปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิงภายใน (internal reformer) โดยเปลี่ยนเชื้อเพลิงในกลุ่มแก๊สไฮโดรคาร์บอนให้เป็นแก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์ จึงไม่จำเป็นต้องใช้ตัวปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิงภายนอก (external reformer) วัสดุที่ใช้ทำอิเล็กโทรไลต์คือ เกลือคาร์บอเนตหลอมเหลวบรรจุอยู่ในเมตริกซ์ของลิเทียมออกไซด์ (LiAlO₂) ในขณะที่ชั้นแอโนดและแคโทดนิยมใช้โลหะนิกเกิล-โครเมียมและโลหะนิกเกิล ตามลำดับ (Shekhawat, 2011) การนำไปใช้งานเกี่ยวกับอุปกรณ์จ่ายกระแสไฟฟ้าขนาดใหญ่ (Marra & Basio, 2007)

2.1.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell [SOFC])

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งนิยมใช้วัสดุอิเล็กโทรไลต์ของสารประกอบออกไซด์เซอร์โคเนียซึ่งทำให้มีความเสถียรด้วยการเจือจัตริย์ในปริมาณ 8 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (8 mol% yttria-stabilized zirconia [8YSZ]) ซึ่งจะให้ค่าการนำไฟฟ้าที่เหมาะสม ในช่วงอุณหภูมิสูงประมาณ 1000 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงมีข้อจำกัดในการเลือกใช้วัสดุประกอบรวมที่ต้องแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี และมีความเสถียรที่อุณหภูมิดังกล่าว ปัจจุบันจึงมีการพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดใหม่ได้แก่ สารประกอบออกไซด์ที่มีซีเรียเป็นฐาน (ceria-based) เพื่อลดอุณหภูมิการใช้งานลงมาในช่วงอุณหภูมิปานกลาง (intermediate temperature) ในช่วงประมาณ 500-800 องศาเซลเซียส เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้

เหมาะสำหรับการนำไปใช้เป็นอุปกรณ์ผลิตกระแสไฟฟ้าที่ไม่เคลื่อนย้าย (stationary power generator) เนื่องจากมีขนาดใหญ่และการใช้งานที่อุณหภูมิสูง (Sammes, Smirnova & Vasylyew, 2005) จะเห็นว่า เซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดที่กล่าวมามีปัจจัยที่หลากหลายในการนำไปใช้งานจริง ซึ่งสามารถสรุปข้อดี และข้อจำกัดของเซลล์แต่ละชนิดได้ ดังแสดงในตารางที่ 2.1



ตารางที่ 2.1 ข้อดี ข้อจำกัด และ การนำไปประยุกต์ใช้ ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ (Vasquez, 2007; Shekhawat, Spivey & Berry, 2011)

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
อิเล็กโทรไลต์	พอลิเมอร์	สารละลายอัลคาไลน์	กรดฟอสฟอริก	เกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว	สารประกอบโลหะออกไซด์
ประจุพาหะ	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
แอโนด	Pt/C	Pt/C	Pt/C	Ni+10wt%Cr	Ni-8YSZ
แคโทด	Pt/C	C	C	Ni	LSM-based
อุณหภูมิใช้งาน	50-100°C	90-100°C	150-200°C	600-700°C	600-1000°C
ตัวปรับคุณภาพแก๊ส	ภายนอก	ภายนอก	ภายนอก	ภายใน	ภายใน
ประสิทธิภาพสูงสุด	60%	80%	80%	85%	85%
กำลังไฟฟ้าสูงสุด	200 kW	100 kW	200 kW	500 kW	100 kW
แก๊สเชื้อเพลิง	-แก๊สไฮโดรเจน	-แก๊สไฮโดรเจน	-แก๊สไฮโดรเจน	-แก๊สไฮโดรเจน	-แก๊สไฮโดรเจน
(fuel gas)	-แก๊สธรรมชาติ	-แก๊สชีวภาพ	-แก๊สธรรมชาติ	-แก๊สธรรมชาติ	-แก๊สธรรมชาติ
	-เมทานอล		-แก๊สชีวภาพ	-แก๊สชีวภาพ	-เมทานอล
					-แก๊สชีวภาพ

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
จุดเด่น	-อายุการใช้งานสูง -ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูง	-ใช้เวลาเปิดระบบเร็ว -กำลังไฟฟ้าสูง	-แก๊สที่ใช้ไม่ต้องบริสุทธิ์มาก	-ประสิทธิภาพสูง -แก๊สที่ใช้ไม่ต้องบริสุทธิ์มาก	-ทนการกัดกร่อนด้วยความร้อนสูง -สามารถเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด
จุดด้อย	-ว่องไวกับแก๊สที่ไม่บริสุทธิ์ -ตัวเร่งปฏิกิริยามีราคาสูง -รถยนต์	-ว่องไวกับแก๊สที่ไม่บริสุทธิ์ -ตัวเร่งปฏิกิริยามีราคาสูง -ยานอวกาศ	-กำลังไฟฟ้าต่ำ -ขนาดใหญ่ -น้ำหนักมาก -เครื่องจ่ายไฟชนิดพกพา ในเครื่องคอมพิวเตอร์	-ใช้งานที่อุณหภูมิสูง -ใช้เวลาเปิดระบบนาน	-ใช้งานที่อุณหภูมิสูง -ใช้เวลาเปิดระบบนาน
การนำไปใช้งาน	-เครื่องจ่ายไฟขนาดเล็ก -เครื่องจ่ายไฟชนิดพกพา			-แหล่งจ่ายไฟขนาดใหญ่ ในอาคารหรือสำนักงาน	-แหล่งจ่ายไฟขนาดใหญ่ ในอาคารหรือสำนักงาน

2.2 ทฤษฎีอุณหพลศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิง

ทฤษฎีอุณหพลศาสตร์ถูกนำมาใช้ในการอธิบายการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากระบบเซลล์เชื้อเพลิงเป็นระบบที่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า ซึ่งสัมพันธ์กับกฎข้อที่หนึ่งของทฤษฎีอุณหพลศาสตร์หรือกฎอนุรักษ์พลังงาน ซึ่งกล่าวไว้ว่า “พลังงานไม่สามารถสร้างขึ้นมาใหม่หรือทำลายได้” (Hayre, Cha, Colella & Prinz, 2009) ดังแสดงในสมการที่ 2-1

$$dU = dQ - dW \quad (2-1)$$

จากสมการที่ 2-1 แสดงให้เห็นว่า การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน (dU) ของระบบเท่ากับผลต่างระหว่างการเปลี่ยนแปลงความร้อนในระบบ (dQ) กับงานที่เกิดขึ้น (dW) ถ้าสมมุติว่ามีแรงแงานทางกลเท่านั้นที่กระทำในระบบ งานกลนี้จะสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของปริมาตร (dV) เมื่อมีความดัน (P) กระทำในระบบ ดังแสดงในสมการที่ 2-2

$$dU = dQ - PdV \quad (2-2)$$

ในขณะที่กฎข้อที่สองของทฤษฎีอุณหพลศาสตร์อธิบายถึงตัวแปรที่กำหนดทิศทางของการเกิดปฏิกิริยาทั้งกายภาพและเคมี โดยตัวแปรดังกล่าวเรียกว่า เอนโทรปี (Entropy) ซึ่งเป็นตัวแปรที่อธิบายความสามารถในการเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะของระบบ ค่าเอนโทรปีที่เพิ่มขึ้นจะแสดงให้เห็นถึงระดับความไม่เป็นระเบียบ (degree of disorder) ที่เพิ่มขึ้นในระบบ จากกฎข้อที่สองของทฤษฎีอุณหพลศาสตร์สามารถแสดงในสมการที่ 2-3 (Hayre, Cha, Colella & Prinz, 2009) โดยจะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี (dS) ในระบบมีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงความร้อนในระบบเมื่ออุณหภูมิคงที่ (dQ)

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2-3)$$

เมื่อรวมสมการที่ 2-1 2-2 และ 2-3 จะได้

$$dU = T \cdot dS - PdV \quad (2-4)$$

สมการที่ 2-4 ที่เกิดขึ้นเรียกว่า ศักย์เชิงอุณหพลวัต (thermodynamic potentials, $[U]$) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในจะเกิดขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงของสองตัวแปรอิสระ ได้แก่ เอนโทรปีและปริมาตร ซึ่งพจน์ของ $T \cdot dS$ แสดงการถ่ายโอนของความร้อน และ PdV หมายถึง งานทางกลในระบบ เมื่อกำหนดให้ตัวแปรอิสระตัวหนึ่งคงที่ นั่นคือ กำหนดให้ปริมาตรหรือเอนโทรปีคงที่จะได้ความสัมพันธ์ดังสมการที่ 2-5 และ 2-6 ตามลำดับ

$$\left(\frac{dU}{dS}\right)_V = T \quad (2-5)$$

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_S = -P \quad (2-6)$$

อย่างไรก็ตามในระบบเซลล์เชื้อเพลิง การศึกษาค่าการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิตั้งแต่ความดันทำได้สะดวกกว่าการศึกษาค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีและปริมาตร ดังนั้นจึงมีการอธิบายศักย์เชิงอุณหพลวัตใหม่ เมื่อให้ปริมาณของเอนโทรปีและปริมาตรคงที่ โดยใช้นิยามการเปลี่ยนแปลงของเลอจองก์ (Legendre transform) ดังแสดงในสมการที่ 2-7 (Hayre, Cha, Colella & Prinz, 2009)

$$G = U - \left(\frac{dU}{dS}\right)_V S - \left(\frac{dU}{dV}\right)_S V \quad (2-7)$$

เมื่อแทนสมการที่ 2-5 และ 2-6 ในสมการที่ 2-7 จะได้

$$G = U - TS + PV \quad (2-8)$$

สมการที่ 2-8 ถูกเรียกว่า พลังงานอิสระของกิบส์ (Gibbs free energy $[G]$) ซึ่งเป็นจริงตามฟังก์ชันของอุณหภูมิตั้งแต่ความดัน เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ (dG) สามารถแสดงได้ในสมการที่ 2-9

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + Vdp \quad (2-9)$$

เมื่อแทนสมการที่ 2-4 ในสมการที่ 2-9 จะได้

$$dG = -SdT + VdP \quad (2-10)$$

ซึ่งจะเห็นได้ว่าพลังงานอิสระของกิบสามารถอธิบายทฤษฎีอุณหพลศาสตร์ของระบบด้วยอุณหภูมิและความดันแทนการอธิบายด้วยเอนโทรปีและปริมาตร จากทฤษฎีอุณหพลศาสตร์ที่กล่าวมา เมื่อนำมาใช้ในการพิจารณางานทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง โดยเริ่มจากการพิจารณาว่าเกิดงานทั้งทางกลและทางไฟฟ้า (dW_{elec}) ในสมการที่ 2-1 จะได้

$$dU = T \cdot dS - (PdV + dW_{elec}) \quad (2-11)$$

แทนสมการที่ 2-11 ในสมการที่ 2-9 ได้

$$dG = -SdT + VdP - dW_{elec} \quad (2-12)$$

ในกำหนดระบบเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอุณหภูมิและความดันคงที่จะได้

$$dG = -dW_{elec} \quad (2-13)$$

งานทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายถึงการเคลื่อนที่ของประจุ (Q) โดยวัดออกมาเป็นค่าของแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ผันกลับได้ (Reversible voltage [E]) ดังแสดงในสมการ 2-11

$$W = EQ \quad (2-14)$$

ถ้าสมมุติว่าประจุดังกล่าวคืออิเล็กตรอนจะได้

$$Q = nF \quad (2-15)$$

เมื่อ n คือจำนวนโมลของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ และ F คือค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96,485 คูลอมป์ต่อโมลของอิเล็กตรอน) เมื่อรวมสมการที่ 2-13-2.15 จะได้

$$dG = -nFE \quad (2-16)$$

ดังนั้นพลังงานอิสระของกิบส์ในเซลล์เชื้อเพลิงคือ ขนาดของแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี เมื่อนำไปประยุกต์ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงในระบบแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน ซึ่งมีปฏิกิริยาดังแสดงในสมการที่ 2-17



ซึ่งพลังงานอิสระของกิบส์ภายใต้อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (Standard temperature and pressure, STP) สำหรับผลิตภัณฑ์น้ำในรูปของเหลวมีค่าเท่ากับ -237 กิโลจูลต่อโมล สามารถคำนวณหาค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (E^0) ได้จากสมการที่ 2-18 ดังนี้

$$E^0 = -\frac{dG}{nF} \quad (2-18)$$

$$E^0 = -\left[\frac{-237 \times 10^3 \text{ J/mol}}{(2 \text{ mol}_e^- / \text{mol}_{\text{reaction}})(96400 \text{ C/mol})} \right]$$

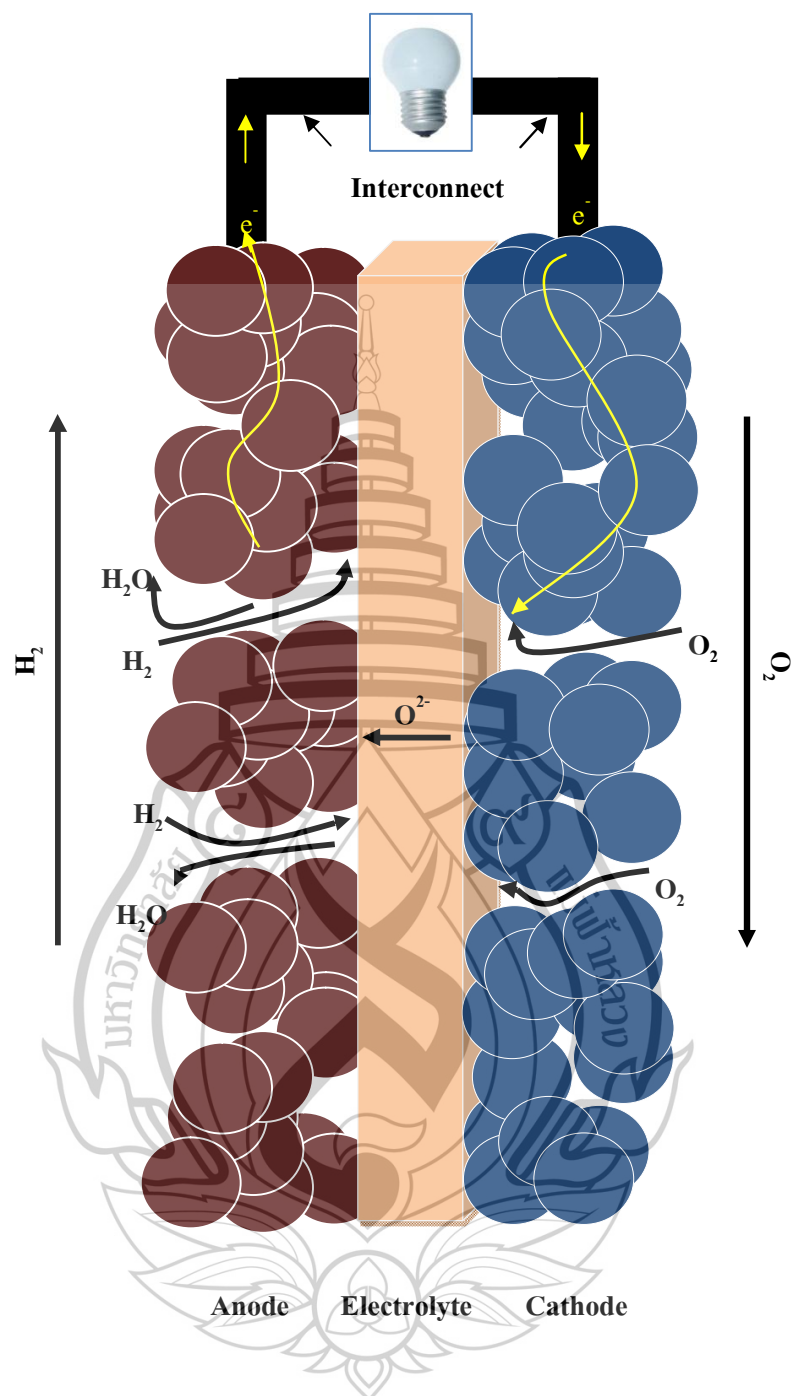
$$E^0 = 1.23 \text{ V}$$

2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

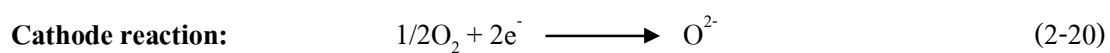
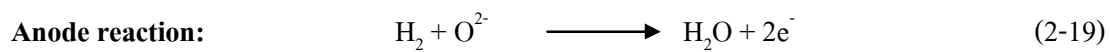
2.3.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

จากการทบทวนเอกสารข้างต้นเกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ ซึ่งมีข้อเด่นและข้อด้อยแตกต่างกัน ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางในการพัฒนาเป็นอุปกรณ์สร้างกระแสไฟฟ้าขนาดใหญ่ เช่น โรงงานผลิตไฟฟ้า เพื่อใช้ในบ้านเรือน หรือแหล่งชุมชนห่างไกล (Stambouli & Traversa, 2002) เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งสามารถให้ประสิทธิภาพสูง วัสดุที่ใช้ทำส่วนประกอบของเซลล์สามารถทนการกัดกร่อนทางเคมี และทนต่อการกัดกร่อนจากความร้อนได้ดี โดยส่วนประกอบหลักของเซลล์ประกอบด้วย ขั้วแอโนด ขั้วแคโทด อิเล็กโทรไลต์ และวัสดุเชื่อมประสาน (Stambouli & Traversa, 2002)

โดยหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแสดงได้จากภาพที่ 2.2 แก๊สไฮโดรเจนถูกจ่ายไปที่ขั้วแอโนด เมื่อแก๊สไหลผ่านขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ทำให้โมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนแตกตัวเป็นไฮโดรเจนไอออน (H^+) และปลดปล่อยอิเล็กตรอน (e^-) ดังแสดงในสมการที่ 2.19 อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ผ่านวัสดุเชื่อมประสานซึ่งสามารถนำอิเล็กตรอนมายังขั้วแคโทด ในขณะที่แก๊สออกซิเจนถูกจ่ายให้ไหลผ่านขั้วแคโทดที่มีความพรุน การเคลื่อนที่มาเจอกันของอิเล็กตรอนและแก๊สออกซิเจนทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) เกิดเป็นออกซิเจนไอออน (oxygen ion) ดังสมการที่ 2-20 โดยออกซิเจนไอออนที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ผ่านชั้นอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากมีช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancy) ในโครงสร้าง แล้วรวมตัวกับแก๊สไฮโดรเจนไอออนที่ขั้วแอโนดเกิดเป็นน้ำ (H_2O) จากหลักการดังกล่าวจึงทำให้เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องครบเท่าที่มีการให้แก๊สทั้งไฮโดรเจนและออกซิเจนเข้าไปในระบบ



ภาพที่ 2.2 แบบจำลองการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

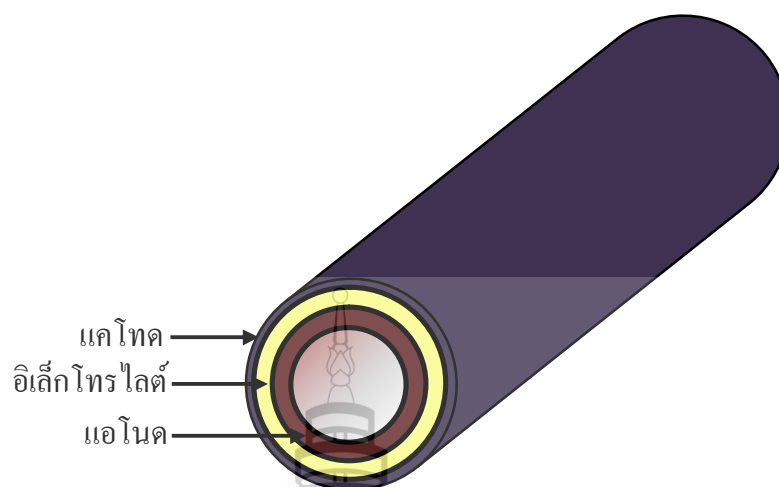


2.3.2 รูปแบบโครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละเซลล์สามารถให้แรงดันไฟฟ้าสูงสุดเพียง 1.23 โวลต์ ในการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าสามารถทำได้โดยการนำเซลล์มาต่อกันแบบอนุกรม ซึ่งค่าแรงดันไฟฟ้าจะมากหรือน้อยขึ้นกับจำนวนเซลล์ที่ใช้ ดังนั้นจึงมีการออกแบบรูปแบบโครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อให้เหมาะสมกับการนำไปใช้งานจริง รูปแบบโครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งที่ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางมี 2 ชนิดคือ รูปแบบโครงสร้างเซลล์แบบท่อ (tubular cell) และรูปแบบโครงสร้างเซลล์แบบแผ่น (planar cell)

2.3.2.1 รูปแบบโครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบท่อ

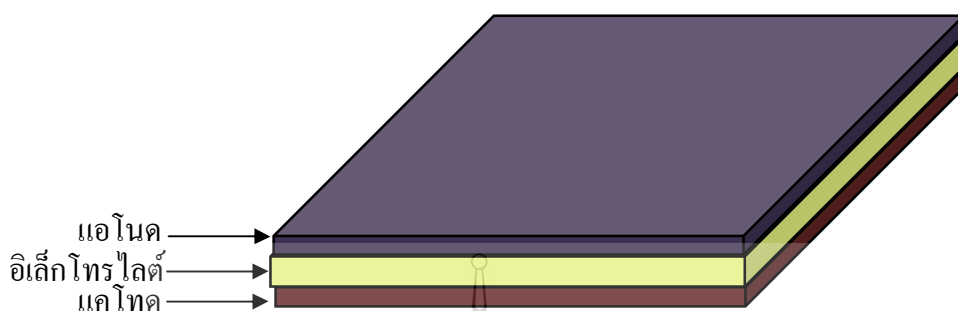
สำหรับรูปแบบโครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบท่อนั้น วัสดุที่ใช้ทำตัวรองรับจะถูกรีดออกมาผ่านหัวแบบให้มีลักษณะเป็นท่อทรงกระบอกกลวง จากนั้นจะถูกเคลือบด้วยส่วนประกอบอื่นของเซลล์ สามารถแสดงในภาพที่ 2.3 โดยข้อดีของรูปแบบโครงสร้างแบบท่อคือมีความแข็งแรงสูง ไม่จำเป็นต้องใช้วัสดุปิดรอยรั่วของแก๊สที่อุณหภูมิสูง แต่ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวแบบท่อค่อนข้างต่ำ จากการรายงานของ Liu, et al., (2010) ได้สร้างเซลล์เดี่ยวแบบท่อโดยใช้ Ni-8YSZ เป็นตัวรองรับ ซึ่งสามารถให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุด 0.32 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร วัดที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่า ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้างดต่ำกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์เดี่ยวแบบแผ่น ซึ่งมีการรายงานจากการศึกษาวิจัยของ Matsuda, Hosomi, Murata, Fukui & Miyake (2007) พบว่า ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวแบบแผ่นมีค่าสูงสุดประมาณ 0.6 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร วัดที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ในขณะที่มีการพัฒนารูปแบบโครงสร้างแบบท่อให้มีขนาดเล็กถึงในระดับไมโครเมตร เนื่องจากสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวโดยรวมเมื่อเทียบกับเซลล์เดี่ยวแบบท่อขนาดใหญ่ที่ปริมาตรเท่ากัน พื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเกิดได้มากขึ้น จากงานศึกษาวิจัยของ Othman et al., (2010) ได้สร้างเซลล์เดี่ยวแบบท่อที่มีขนาดในระดับไมโครเมตร โดยเซลล์ดังกล่าวสามารถให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 1.11 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 2.3 รูปแบบโครงสร้างจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบท่อ (Huang & Goodenough, 2009)

2.3.2.2 รูปแบบโครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น

จากการทบทวนเอกสารของ Bove & Ubertini (2008) ได้อธิบายว่า รูปแบบโครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นนั้นมักถูกขึ้นรูปด้วยวิธีการหล่อเทป (tape casting) และการอัดรีด (extrusion) รูปแบบโครงสร้างจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นแสดงได้ในภาพที่ 2.4 จุดเด่นของรูปแบบโครงสร้างแบบแผ่นคือ สามารถให้ค่าประสิทธิภาพของเซลล์สูงกว่า เมื่อเทียบกับรูปแบบโครงสร้างแบบท่อ อย่างไรก็ตามรูปแบบโครงสร้างแบบแผ่นมีความแข็งแรงที่ต่ำ เนื่องจากแผ่นเซลล์ที่บาง มีหลายงานวิจัยพยายามพัฒนารูปแบบโครงสร้างแบบแผ่น โดยการเลือกวัสดุที่มีความแข็งแรง เช่น โลหะและกลุ่มเซรามิกมาทำเป็นตัวรองรับ จากงานวิจัยของ Matus et al. (2005) ได้มีการใช้เหล็กกล้าไร้สนิมเป็นตัวรองรับ ทำให้สามารถสร้างชั้นอิเล็กโทรไลต์และอิเล็กโทรดที่มีความบาง ดังนั้นเซลล์จึงสามารถให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงประมาณ 0.35 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส อีกปัญหาหนึ่งของรูปแบบโครงสร้างแบบแผ่นคือ จำเป็นต้องใช้วัสดุปิดรอยรั่วของแก๊สที่สามารถทนอุณหภูมิสูง และเมื่อมีการแยกเซลล์ที่เสียหายจากหลายเซลล์ที่ถูกต่อแบบอนุกรมก่อนข้างทำได้ยาก เนื่องจากทุกเซลล์ถูกเชื่อมต่อดำวยตัวเชื่อมประสานและวัสดุปิดรอยรั่วของแก๊ส



ภาพที่ 2.4 รูปแบบโครงสร้างจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น (Huang & Goodenough, 2009)

2.3.3 วัสดุสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

แม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งจะได้รับยอมรับอย่างกว้างขวางสำหรับเป็นอุปกรณ์ไฟฟ้าเคมีที่มีประสิทธิภาพสูง อย่างไรก็ตามวัสดุที่ถูกเลือกนำมาใช้เป็นส่วนประกอบของเซลล์ยังมีราคาสูง และยังคงมีการพัฒนาปรับปรุงสมบัติทั้งทางไฟฟ้าและทางกลอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้เซลล์ที่ได้มีประสิทธิภาพสูงสุด (Bove & Ubertini, 2008)

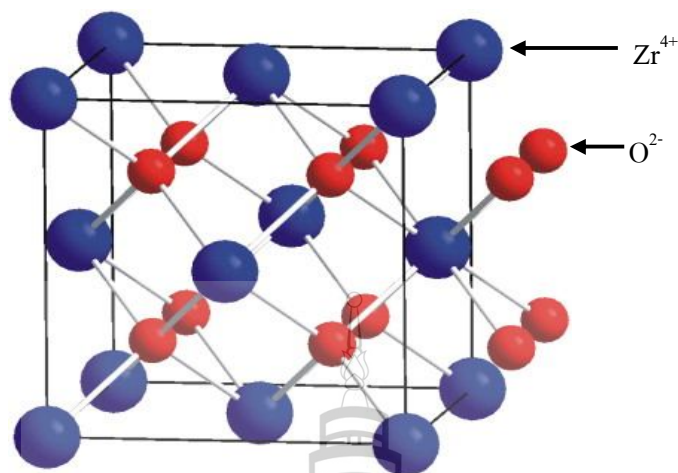
2.3.3.1 วัสดุสำหรับอิเล็กโทรไลต์

อิเล็กโทรไลต์เป็นชั้นที่อยู่กลางระหว่างขั้วแอโนดและขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิง ชั้นอิเล็กโทรไลต์จำเป็นต้องไม่มีรูพรุนในโครงสร้าง เพื่อป้องกันการเคลื่อนที่มาเจอกันระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนจากขั้วอิเล็กโทรดทั้งสอง และหน้าที่หลักอีกประการหนึ่งของอิเล็กโทรไลต์คือ ต้องสามารถนำไอออนได้ดี เพื่อให้ปฏิกิริยาในระบบของเซลล์เชื้อเพลิงสมบูรณ์ ซึ่งไอออนที่เคลื่อนผ่านชั้นอิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งคือ ออกซิเจนไอออน นอกจากนี้วัสดุที่ใช้ทำอิเล็กโทรไลต์จำเป็นต้องมีความเสถียรทั้งในบรรยากาศรีดักชันและออกซิเดชัน ทนความร้อนที่อุณหภูมิใช้งาน และมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับส่วนประกอบอื่นในเซลล์เชื้อเพลิง วัสดุที่ได้รับการยอมรับมานานสำหรับการนำไปใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์คือ สารประกอบออกไซด์ของเซอร์โคเนียที่เสถียรด้วยการเจือจัตเหรีษ 8 เปอร์เซนต์โดยโมล เนื่องจากมีความเสถียรและให้ค่าการนำไอออนที่สูง ในช่วงอุณหภูมิการใช้งานประมาณ 800-1000 องศาเซลเซียส มีการศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าของ 8YSZ หลังการเผาอบผนิกที่ 1325 องศาเซลเซียส พบว่า อนุภาค 8YSZ เกิดการผนิกจนมีความหนาแน่นสัมพัทธ์ประมาณ 99.5 เปอร์เซนต์ ในขณะที่ขนาดของเกรนอยู่ในช่วง 1.16 ไมโครเมตร โดยสามารถแสดงค่าการนำไอออนเท่ากับ 0.134 ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร วัดที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (Rajeswari et al, 2011) แต่การใช้งานที่อุณหภูมิสูง

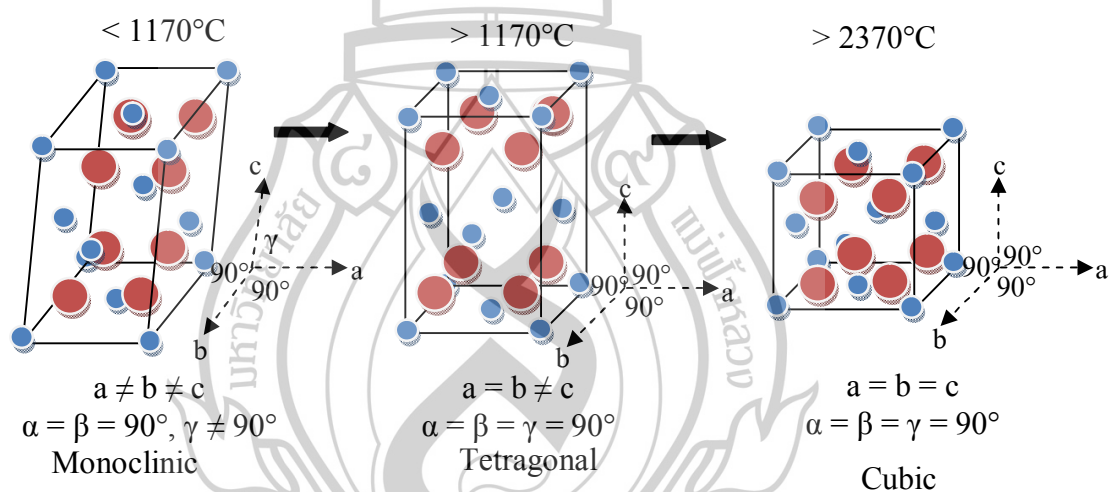
ของอิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้ทำให้วัสดุประกอบอื่นต้องสามารถทนการกัดกร่อนด้วยความร้อนและมีความเสถียรที่อุณหภูมิดังกล่าวด้วย ทำให้มีข้อจำกัดของการเลือกใช้วัสดุประกอบและวัสดุประกอบเหล่านี้มักมีราคาสูง ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการพยายามศึกษาพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งให้สามารถใช้งานที่อุณหภูมิปานกลาง (intermediate temperatures) ในช่วง 500-800 องศาเซลเซียส เพื่อเพิ่มความหลากหลายในการเลือกใช้ส่วนประกอบร่วมของเซลล์และลดต้นทุนในการผลิต

การเลือกพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดใหม่ เช่น สารประกอบออกไซด์ที่มีแลนทานัม แกลเลต (LaGaO₃) เป็นฐาน (Lanthanum gallate-based oxide) และ สารประกอบออกไซด์ที่มีซีเรีย (CeO₂) เป็นฐาน (Ceria-based oxide) เป็นต้น (Zhen, Tok, Jiang & Boey, 2008; Rambabu, Ghosh, Zhao & Jena, 2006) แต่สารประกอบออกไซด์ทั้งสองกลุ่มนี้ยังพบปัญหาความไม่เสถียรทางเคมีระหว่างกระบวนการผลิตเซลล์และการใช้งานจริง สำหรับสารประกอบออกไซด์ที่มีซีเรียเป็นฐาน มีการศึกษาพบว่า Ce⁴⁺ เกิดการเปลี่ยนเลขออกซิเดชันเป็น Ce³⁺ เมื่ออยู่ภายใต้บรรยากาศรีดักชัน จึงปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา ทำให้เกิดการลัดวงจรในระบบ ดังนั้นประสิทธิภาพของเซลล์จึงลดลง (Datta, Majewski & Aldingle, 2009) ในขณะที่ปัญหาของสารประกอบออกไซด์แลนทานัม แกลเลตคือ การทำปฏิกิริยาระหว่างสตรอนเทียมไอออน (Sr²⁺) กับนิกเกิลไอออน (Ni²⁺) ในชั้นแอโนด ทำให้เกิดเฟสใหม่ของสารประกอบแลนทานัม นิกเกิลออกไซด์ (LaNiO₃) ซึ่งเป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีค่าความต้านทานไฟฟ้าสูง (Zhang, Ohara, Okawa, Maric & Fukui, 2000) เมื่อพิจารณาถึงความเสถียรของเฟสแล้วสารประกอบ 8YSZ จะมีความเสถียรมากกว่า ดังนั้นกลุ่มนักวิจัยปัจจุบันพยายามแก้ปัญหาการใช้งานที่อุณหภูมิสูงของ 8YSZ และมีการศึกษาพบว่า การลดความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ เพื่อลดระยะการเคลื่อนที่ของออกซิเจนไอออน (O²⁻) การนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์จึงเกิดได้เร็วขึ้น ดังนั้น 8YSZ จึงสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิปานกลาง (Cheng & Wei, 2006)

สารประกอบเซอร์โคเนียบริสุทธิ์ (zirconia [ZrO₂]) มีโครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ ดังแสดงในภาพที่ 2.5 โดยหนึ่งหน่วยเซลล์ของเซอร์โคเนียจะประกอบด้วยเซอร์โคเนียมไอออน (Zr⁴⁺) จัดเรียงอยู่ตรงบริเวณมุมทั้งแปด และบริเวณผิวหน้าทั้งหกของหน่วยเซลล์ ในขณะที่ออกซิเจนไอออน (O²⁻) จำนวน 8 ไอออนจัดเรียงตัวอยู่ในช่องว่างทรงแปดหน้า (tetrahedral hole) ดังนั้นในหนึ่งหน่วยเซลล์จะมีไอออนบวกของ Zr⁴⁺ อยู่ 4 ไอออน และไอออนลบของ O²⁻ จำนวน 8 ไอออน โดยทั่วไปแล้ว สารประกอบเซอร์โคเนียจะมีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก (monoclinic) ที่อุณหภูมิห้อง (room temperature) ดังแสดงในภาพที่ 2.6 โครงสร้างผลึกของสารประกอบเซอร์โคเนียจะเปลี่ยนเป็นทรงแปดหน้า (tetragonal) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1170 องศาเซลเซียส และเป็นโครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนเป็นคิวบิก (cubic) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 2370 องศาเซลเซียส (Singhal & Kendall, 2003)

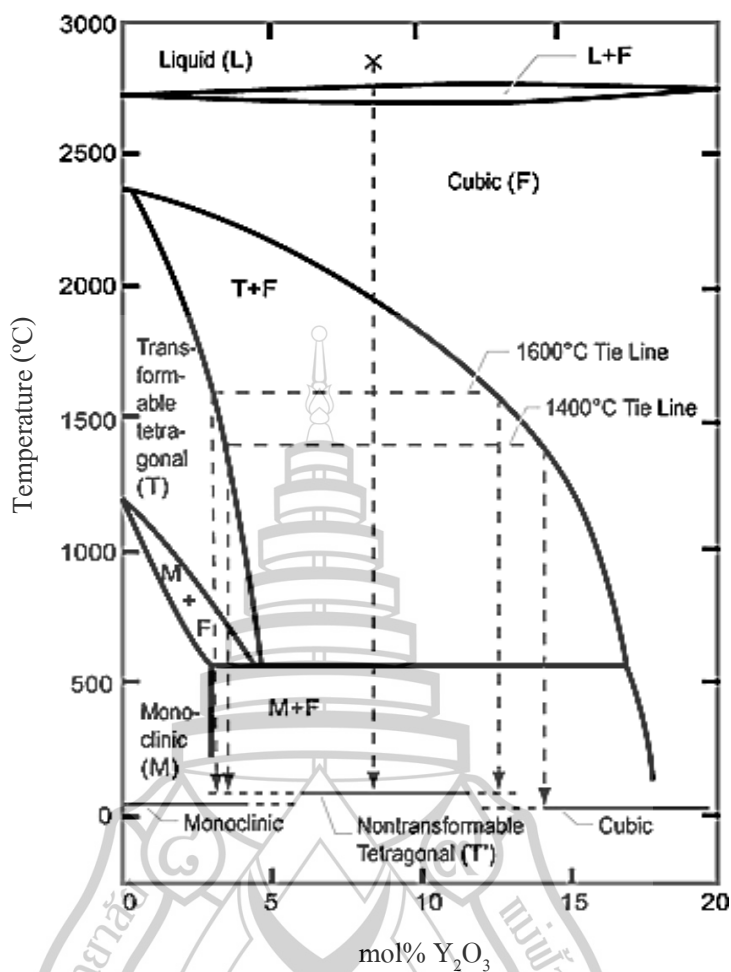


ภาพที่ 2.5 โครงสร้างของสารประกอบเซอร์โคเนีย (Singhal & Kendall, 2003)



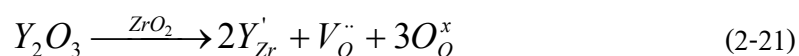
ภาพที่ 2.6 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารประกอบเซอร์โคเนีย (Basu, 2007)

ภาพที่ 2.7 แสดงแผนผังเฟสระหว่างเซอร์โคเนียและอิตเทรียที่อุณหภูมิต่างๆซึ่งพบว่า การเจืออิตเทรียที่ 8 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ทำให้ 8YSZ เกิดโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก และเทตระโกนอล ซึ่งมีความเสถียรที่อุณหภูมิใช้งาน (600-1000 องศาเซลเซียส) ขณะเดียวกันทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจน ภายในโครงสร้างผลึก และยังพบว่า 8YSZ ที่มีโครงสร้างแบบคิวบิกจะแสดงสมบัติการนำไอออนได้ดี ที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างแบบอื่น

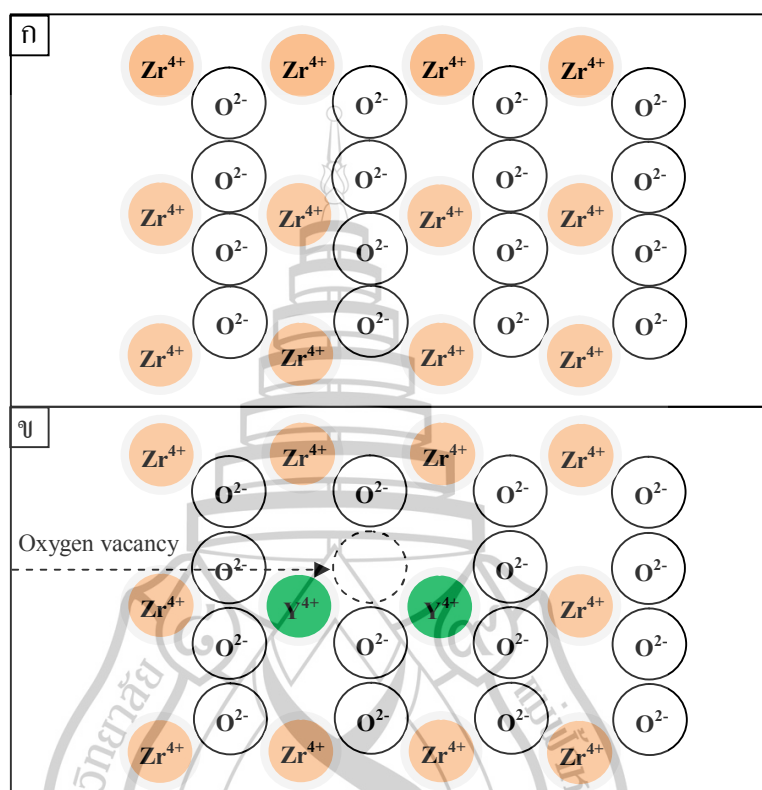


ภาพที่ 2.7 แผนผังเฟสของเซอร์โคเนียและอิตเทรีย (Singhal & Kendall, 2003)

เนื่องจากการแทนที่ของอิตเทรียมไอออน (Y^{3+}) ในตำแหน่งของเซอร์โคเนียมไอออน (Zr^{4+}) ทำให้ตำแหน่งดังกล่าวแสดงความเป็นลบ (Y_{Zr}'') เนื่องจากเลขออกซิเดชันของอิตเทรียมต่ำกว่าเซอร์โคเนียม ส่วนออกซิเจนไอออนของอิตเทรียจะเข้าแทนที่ตำแหน่งออกซิเจนของเซอร์โคเนียม (O_O^x) แต่การแทนที่ของออกซิเจนจะไม่ครบทุกตำแหน่ง จะเหลือหนึ่งตำแหน่งของออกซิเจนไอออนที่ไม่ถูกแทนที่ เกิดเป็นช่องว่างออกซิเจน ($V_O^{\bullet}$) ที่มีสภาพความเป็นบวก เนื่องจาก Y^{3+} ไอออนมีประจุน้อยกว่า Zr^{4+} โดยสามารถแสดงพฤติกรรมกรรมการแทนที่ดังกล่าวได้ด้วยสมการของ Kroger-Vink ดังนี้



ภาพที่ 2.8ก แสดงแบบจำลองของเซอร์โคเนียซึ่งประกอบด้วยเซอร์โคเนียมไอออน และออกซิเจนไอออน เมื่อมีการแทนที่ด้วยอิตเทรีย จะทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนเกิดขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2.8ข



ภาพที่ 2.8 แบบจำลองของ (ก) เซอร์โคเนีย และ (ข) การแทนที่เซอร์โคเนียด้วยอิตเทรีย

มีการรายงานพบว่า เมื่อเซอร์โคเนียถูกเจือด้วยอิตเทรียที่อัตราส่วน 8 เปอร์เซ็นต์โดยโมล สามารถให้ค่าการนำไอออนสูงสุด ซึ่งการเจืออิตเทรียที่มากกว่านี้มีผลทำให้เกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าระหว่างช่องว่างออกซิเจนที่มีสภาพเป็นบวกและ Y_{Zr}³⁺ ที่มีสภาพเป็นลบ พฤติกรรมนี้จะไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของออกซิเจนไอออน ทำให้ความสามารถในการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ลดลง (Fergus, Hui, Li, Wilkinson & Zhang, 2009)

2.3.3.2 วัสดุสำหรับแอโนด

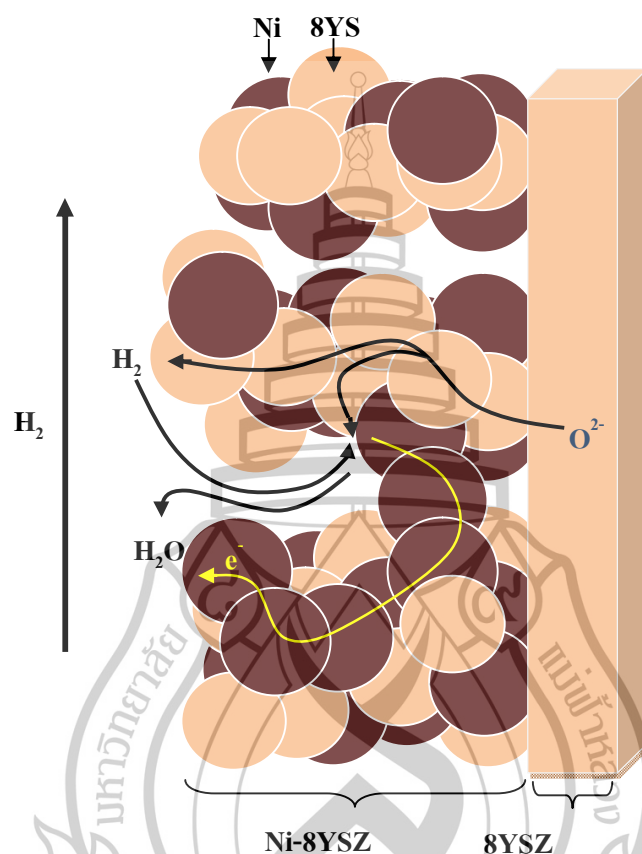
ขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงจะอยู่ภายใต้การไหลผ่านของแก๊สไฮโดรเจน ดังแสดงในภาพที่ 2.2 ซึ่งแก๊สไฮโดรเจนจะถูกออกซิไดซ์โดยโลหะนิกเกิลและรวมกับออกซิเจนไอออนที่เคลื่อนจากขั้วแคโทดผ่านชั้นอิเล็กโทรไลต์ เกิดเป็นไอน้ำและปลดปล่อยอิเล็กตรอน โดยไอน้ำจะเคลื่อนที่ผ่านรูพรุนออกมาจากระบบของเซลล์ ส่วนอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านวัสดุเชื่อมประสานไปยังขั้วแคโทด

สำหรับวัสดุแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งซึ่งใช้งานที่อุณหภูมิสูง จำเป็นต้องเป็นวัสดุที่ทนต่อการเสื่อมสลายจากความร้อนได้ดี มีความเสถียรภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน สามารถนำอิเล็กตรอนได้ดี ไม่ทำปฏิกิริยาและมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับเซลล์ประกอบอื่น โดยเฉพาะอิเล็กโทรไลต์และวัสดุเชื่อมประสาน เนื่องจากเป็นชั้นที่อยู่ติดกัน นอกจากนั้นวัสดุแอโนดควรมีสมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาในกระบวนการออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนหรือแก๊สในกลุ่มไฮโดรคาร์บอน จากการทบทวนเอกสารพบว่า แอโนดที่ดีควรมีรูพรุนที่ต่อเนื่องเพื่อให้แก๊สไฮโดรเจนไหลผ่านและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีขึ้น (Fergus et al, 2009)

การพัฒนาวัสดุแอโนดมีการศึกษาอย่างต่อเนื่อง เริ่มจากการใช้วัสดุในกลุ่มโลหะ เช่น แพลตตินัม เงิน นิกเกิล และทองแดง ซึ่งเป็นรู้กันดีว่าวัสดุกลุ่มนี้มีความสามารถในการนำอิเล็กตรอนได้ดี แต่พบว่า มีเพียงโลหะบางชนิดที่สามารถเป็นทั้งตัวนำอิเล็กตรอนและตัวกระตุ้นปฏิกิริยาที่ดีได้ ตัวอย่างเช่น แพลตตินัม เป็นต้น อย่างไรก็ตาม แพลตตินัมเป็นโลหะที่มีราคาสูง และมีปัญหาอายุการใช้งานสั้น เมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ความแตกต่างของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนระหว่างแพลตตินัมกับอิเล็กโทรไลต์ ทำให้เกิดการร่อนของแพลตตินัมเกิดขึ้นระหว่างการใช้งานด้วยเหตุนี้จึงไม่เป็นที่นิยมในการนำมาใช้งานมากนัก (Singhal & Kendall, 2003)

ปัจจุบันมีการพัฒนาวัสดุแอโนดเพื่อให้มีคุณสมบัติทั้งนำอิเล็กตรอนและนำไฟฟ้าในรูปแบบวัสดุผสม โดยวัสดุที่ได้รับความนิยมในปัจจุบันได้แก่ วัสดุผสม Ni-8YSZ ซึ่งเป็นวัสดุที่ได้รับการยอมรับว่า มีความเสถียรในบรรยากาศรีดักชันของแก๊สไฮโดรเจน เฟสของโลหะนิกเกิลจะทำหน้าที่เป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาของแก๊สไฮโดรเจนและเป็นตัวนำอิเล็กตรอน ในขณะที่เฟสของ 8YSZ จะทำหน้าที่ในการนำไอออน ดังแสดงในภาพที่ 2.9 นอกจากนั้นยังพบว่า 8YSZ สามารถยับยั้งการโตของอนุภาคนิกเกิลในระหว่างการใช้งาน ซึ่งมีการรายงานพบว่า การโตของอนุภาคนิกเกิลจะมีผลทำให้รอยต่อร่วมสาม (triple phase boundary [TPB]) ซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาระหว่างแก๊สไฮโดรเจน นิกเกิล และอิเล็กโทรไลต์ลดลง (Yang & Chen, 2011) สำหรับอัตราส่วนระหว่างนิกเกิลกับ 8YSZ

มีการรายงานพบว่า นิกเกิลควรมีอัตราส่วนมากกว่า 30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เพื่อให้เกิดการเชื่อมต่อระหว่างเกรนของนิกเกิล ซึ่งมีผลให้การนำอิเล็กตรอนเกิดขึ้นได้ดีขึ้น (Zhu & Deevi, 2003)

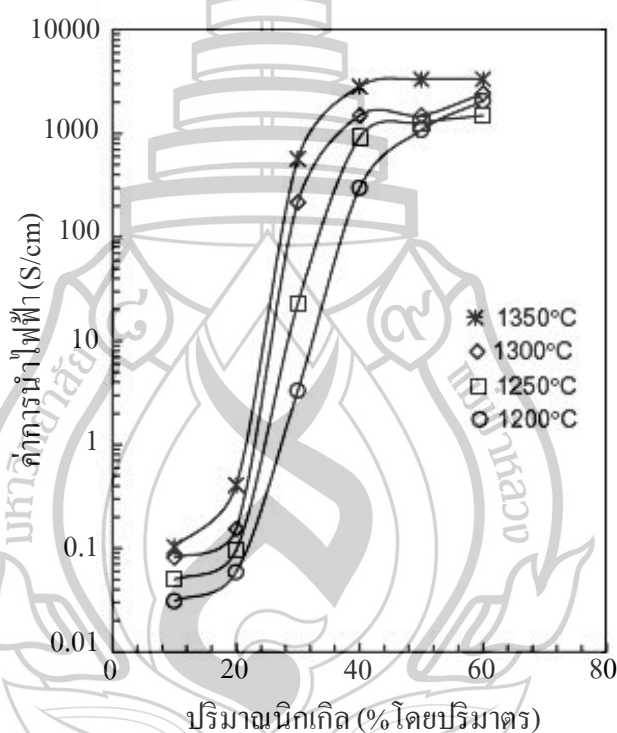


ภาพที่ 2.9 แบบจำลองโครงสร้างของนิกเกิลเซอร์เมต (Baek & Bae, 2011; Nehrir & Wang, 2009)

นอกจากนี้ปริมาณของรอยต่อร่วมยังเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์ ซึ่งปริมาณของรอยต่อร่วมมีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณรูพรุนในวัสดุแอโนด สำหรับแอโนดของวัสดุผสม NiO-8YSZ ปริมาณรูพรุนหลังการเผาภายใต้บรรยากาศรีดักชันที่อุณหภูมิประมาณ 800 องศาเซลเซียสจะเพิ่มขึ้นประมาณ 25 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบนิกเกิลออกไซด์เป็นโลหะนิกเกิล (Biswas, Nithyanantham, Thangavel & Bandopadhyay, 2013) สามารถแสดงในสมการที่ 2.21



ค่าการนำไฟฟ้าของ Ni-8YSZ ขึ้นอยู่กับปริมาณนิกเกิล (Zhu & Deevi, 2003) ดังแสดงในภาพที่ 2.10 จะเห็นได้ว่า ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย เมื่อปริมาณของนิกเกิลน้อยกว่า 30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เนื่องจากการเชื่อมต่อของนิกเกิลไม่ต่อเนื่อง อย่างไรก็ตามค่าการนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อปริมาณของนิกเกิลเฟสสูงมากกว่า 30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และมีแนวโน้มคงที่หลังจากอัตราส่วนผสมของนิกเกิลเป็น 50 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ในขณะที่ผลของอุณหภูมิการเผาอบพบมีการรายงานว่า อุณหภูมิการเผาอบที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น เนื่องจากอนุภาคของนิกเกิลสามารถเชื่อมต่อกันได้มากขึ้น



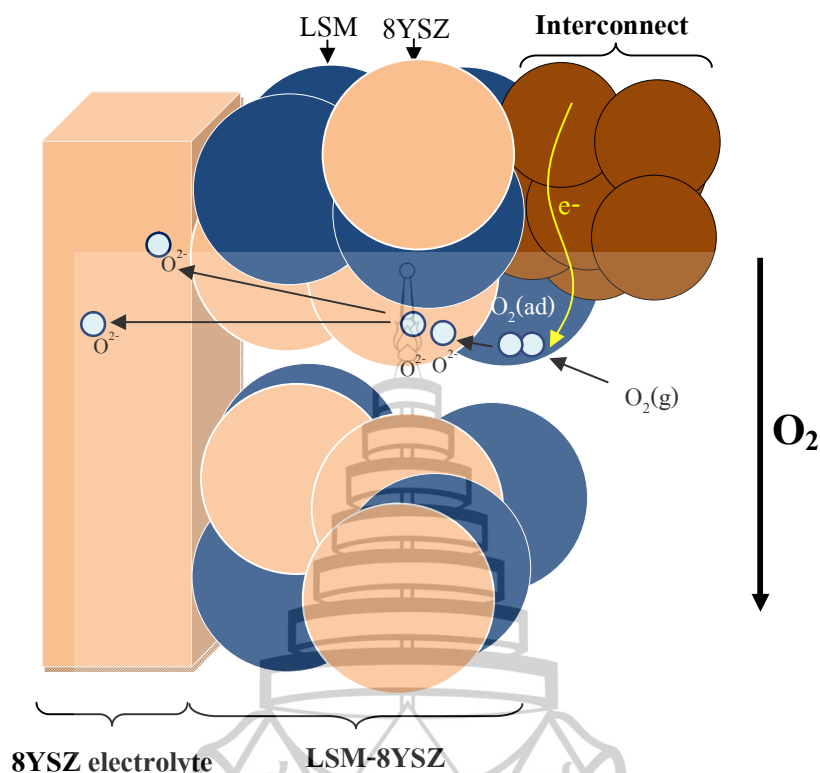
ภาพที่ 2.10 ค่าการนำไฟฟ้าของนิกเกิลเซอร์เมตที่ปริมาณนิกเกิลและอุณหภูมิการเผาอบพนักต่างๆ วัดที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส (Zhu & Deevi, 2003)

ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (Thermal expansion coefficient, TEC) เป็นอีกปัจจัยหนึ่งในการพิจารณานำวัสดุเอนโดมาใช้ร่วมกับวัสดุอื่น เพราะหากค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุสองชนิดมีความแตกต่างกันมาก แรงเค้นจำนวนมากจะเกิดระหว่างรอยต่อของวัสดุทั้งสอง มีผลทำให้เกิดรอยแตกและการหลุดร่อนของชั้นเคลือบ ซึ่งวัสดุ Ni-8YSZ ที่อัตราส่วนผสม 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ 8YSZ จะมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนประมาณ

11.6×10^{-6} ต่อเคลวิน ในขณะที่มีการยัดติดและเผาอบผนึกร่วมกับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนประมาณ 10.5×10^{-6} ต่อเคลวิน ในช่วงอุณหภูมิ 30-800 องศาเซลเซียส (Shiratori, Tietz, Buchkremer & Stove, 2003) โดยพบว่า ความแตกต่างของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุทั้งสองไม่ทำให้เกิดรอยแตกเกิดขึ้นระหว่างการเผาอบผนึก

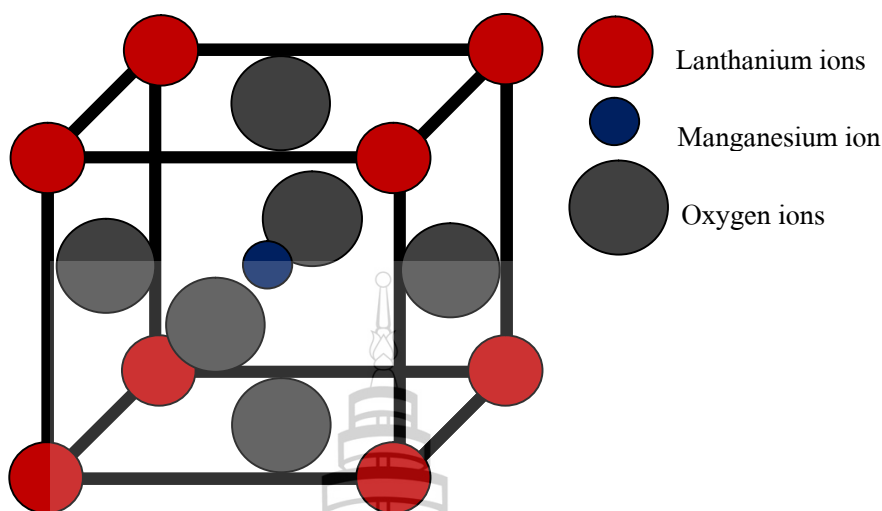
2.3.3.3 วัสดุสำหรับแคโทด

แคโทดเป็นอีกขั้วหนึ่งในระบบเซลล์เชื้อเพลิงที่มีความสำคัญ ขั้วแคโทดควรมีความพรุนสูงเพื่อให้แก๊สออกซิเจนสามารถไหลผ่านได้โดยสะดวก วัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทดต้องมีความเสถียรภายใต้บรรยากาศของแก๊สออกซิเจน สามารถนำอิเล็กตรอนได้ดี และควรมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับอิเล็กโทรไลต์ (Ishihara, 2009) กลไกการเกิดปฏิกิริยาบนขั้วแคโทด แสดงในภาพที่ 2.11 เมื่อแก๊สออกซิเจนถูกจ่ายมายังขั้วแคโทด แก๊สออกซิเจน ($O_2(ad)$) จะถูกดูดซับเข้าไปในรูพรุน จากนั้นจะเคลื่อนไปยังบริเวณรอยต่อร่วมสาม ในขณะที่อิเล็กตรอนเคลื่อนจากขั้วแอโนดผ่านวัสดุเชื่อมประสาน และเฟสของวัสดุนำไฟฟ้า (LSM) ในขั้วแคโทดมายังบริเวณรอยต่อร่วมสามเช่นกัน ดังนั้นแก๊สออกซิเจนที่ถูกดูดซับจะทำปฏิกิริยารีดักชันกับอิเล็กตรอนที่บริเวณรอยต่อร่วมสาม ทำให้แก๊สออกซิเจนถูกแยกและเกิดเป็นออกซิเจนไอออน ซึ่งออกซิเจนไอออนสามารถเคลื่อนที่ผ่านชั้นอิเล็กโทรไลต์ซึ่งเป็นวัสดุตัวนำไอออน (8YSZ) ไปยังขั้วแอโนด (Huang & Goodenough, 2009)



ภาพที่ 2.11 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สออกซิเจนบนขั้วแคโทด (Ishihara, 2009)

สำหรับการศึกษาในช่วงเริ่มแรก แพลตตินั่มถูกนำมาใช้เป็นวัสดุแคโทด เนื่องจากเป็นตัวนำอิเล็กตรอนที่ดีและทนความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้ แต่แนวโน้มของราคาแพลตตินั่มที่สูงขึ้นยังคงเป็นปัญหาสำคัญในการนำไปใช้งานจริง จากการศึกษาพัฒนาวัสดุแคโทดพบว่า สารประกอบแลนทานัมแมงกานีส (Lanthanum manganite [$LnMnO_3$ หรือ LM]) ถูกนำมาใช้ ภาพที่ 2.12 แสดงโครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) ของสารประกอบแลนทานัม แมงกานีส โดยมีแลนทานัมไอออนอยู่ตรงมุมทั้งแปด ส่วนออกซิเจนไอออนอยู่ตรงหน้าทั้งหก ในขณะที่แมงกานีสไอออนอยู่ตรงตำแหน่งช่องว่างออกตระฮีดรอล

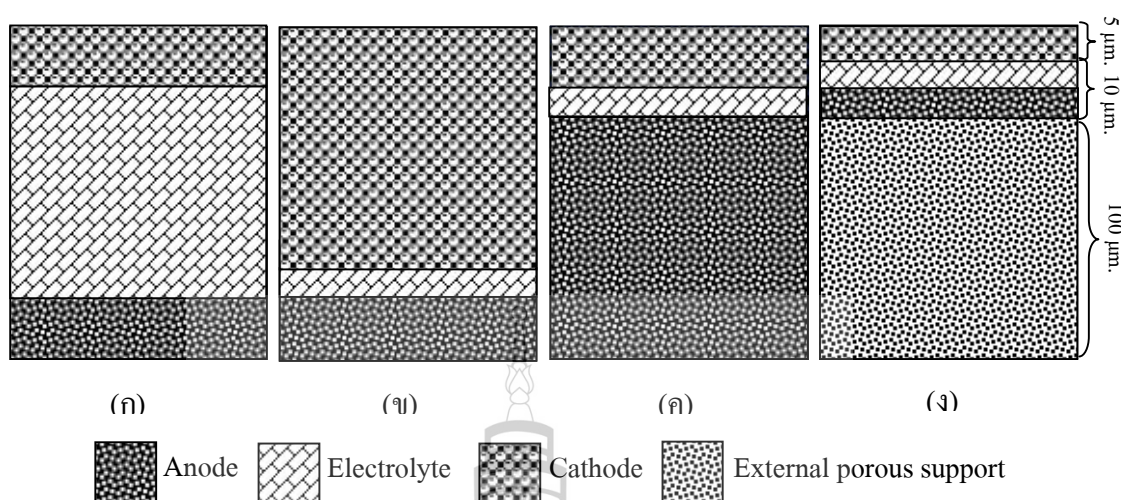


ภาพที่ 2.12 โครงสร้างผลึกเพอร์อฟสไกต์ของสารประกอบแลนทานัมแมงกานีส (Singhal & Kendall, 2003)

ต่อมาเมื่อมีการศึกษาพบว่า การเจือสตรอนเทียมในตำแหน่งของแลนทานัมในโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ของสารประกอบแลนทานัมแมงกานีส เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์แลนทานัมสตรอนเทียมแมงกานีส ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ [LSM]) ซึ่งให้ความสามารถในการนำอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น (Sahu, Ghosh & Suri, 2009) นอกจากนี้การเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทดยังสัมพันธ์กับปริมาณของรอยต่อร่วมสามเฟส ซึ่งปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทดจะเกิดได้ดีขึ้น เมื่อมีปริมาณเฟสร่วมสามเฟสเพิ่มขึ้น เซลล์จึงมีประสิทธิภาพสูงขึ้น (Lui et al., 2007; Leng, Chan & Liu, 2008)

2.3.3.4 วัสดุสำหรับตัวรองรับ

ในการใช้งานจริงของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งจำเป็นต้องนำเซลล์หลายๆ เซลล์มาต่ออนุกรม เพื่อให้เกิดแรงดันไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ซึ่งในการต่อหรือการประกอบเซลล์มักก่อปัญหาการแตกหักของเซลล์ได้ง่าย ด้วยเหตุนี้จึงนิยมเลือกวัสดุเพื่อนำมาใช้เป็นตัวรองรับ เพื่อทำหน้าที่ให้ความแข็งแรงกับเซลล์ ตัวรองรับสามารถแบ่งได้ 2 แบบ คือ ตัวรองรับภายใน (internal support) หมายถึง การเลือกส่วนประกอบหลักของเซลล์ ได้แก่ สารอิเล็กโทรไลต์ แอโนด หรือ แคโทด มาสร้างเป็นตัวรองรับ และตัวรองรับภายนอก (external support) หมายถึง การเลือกวัสดุชนิดอื่นมาสร้างตัวรองรับ (Singhal & Kendall, 2003) ภาพที่ 2.13 แสดงแบบจำลองตัวรองรับประเภทต่างๆ



ภาพที่ 2.13 แบบจำลองเซลล์เดี่ยวที่ใช้ (ก) ตัวรองรับชนิดอิเล็กโทรไลต์ (ข) ตัวรองรับชนิดแคโทด (ค) ตัวรองรับชนิดแอโนด และ (ง) ตัวรองรับภายนอกที่มีความพรุน (Singhal & Kendall, 2003)

ในการพัฒนาวัสดุเพื่อใช้เป็นตัวรองรับได้มีการศึกษาพัฒนาอย่างต่อเนื่อง ในช่วงเริ่มต้นมีการศึกษาตัวรองรับชนิดอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte support) ดังแสดงในภาพที่ 2.13ก ตัวรองรับชนิดนี้ทำให้เซลล์มีความแข็งแรงสูง เนื่องจากชั้นอิเล็กโทรไลต์มีความหนาแน่นสูง จากงานวิจัยของ Joo & Choi (2009) ได้มีการรายงานพบว่า ตัวรองรับชนิดอิเล็กโทรไลต์ที่สร้างจากวัสดุ 8YSZ ควรมีความหนามากกว่า 150 ไมโครเมตร เพื่อให้ค่าความแข็งแรงเพียงพอในการใช้งาน ซึ่งค่าความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่น้อยกว่า 50 ไมโครเมตร จะเกิดรอยร้าวและการแตกหักได้ง่ายมาก อย่างไรก็ตามความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์มีผลทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าสูง จากความพยายามพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งให้สามารถใช้งานที่อุณหภูมิปานกลาง ทำให้ตัวรองรับชนิดนี้ไม่ได้รับความนิยมมากนัก

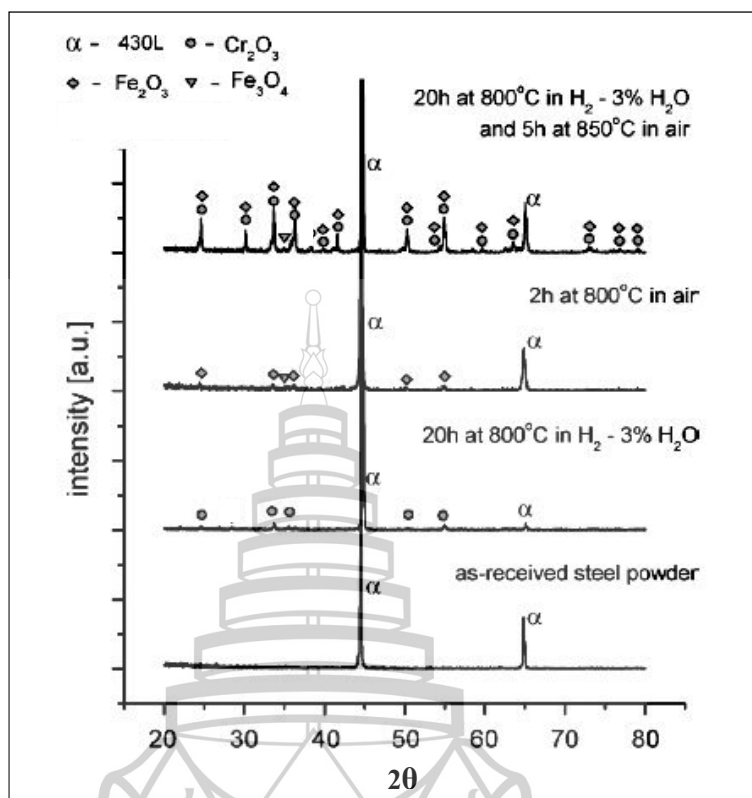
ตัวรองรับที่ได้รับความสนใจพัฒนาต่อมาคือ ตัวรองรับชนิดอิเล็กโทรดซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ ตัวรองรับชนิดแคโทด และตัวรองรับชนิดแอโนด โดยตัวรองรับชนิดอิเล็กโทรดทั้งสองแบบสามารถสร้างชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่มีความบาง ทำให้การนำไอออนในชั้นอิเล็กโทรไลต์ดีขึ้น อย่างไรก็ตามการศึกษาตัวรองรับชนิดแคโทดได้รับความนิยมน้อยกว่าตัวรองรับชนิดแอโนด เนื่องจากในกระบวนการผลิตเซลล์ที่ใช้ตัวรองรับชนิดแคโทด จำเป็นต้องเผาอบผนึกร่วมระหว่างตัวรองรับชนิดแคโทดและอิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งมีการรายงานพบว่า การเผาอบผนึกเพื่อให้ได้ชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนาแน่นสูงจะเกิดที่อุณหภูมิมากกว่า 1300 องศาเซลเซียส แต่การเผาอบ

ผนึกร่วมระหว่างแคโทดของ LSM-8YSZ กับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ ที่อุณหภูมิมากกว่า 1200 องศาเซลเซียส มีผลทำให้เกิดเฟสใหม่ของสารประกอบแลนทานัมเซอร์โคเนต (Lanthanum zirconate $[La_2Zr_2O_7]$) และสารประกอบสตรอนเทียมเซอร์โคเนต (Strontium zirconate $[SrZrO_3]$) ที่บริเวณรอยต่อ (interface) ระหว่างชั้นของ LSM และชั้น 8YSZ ซึ่งสารประกอบทั้งสองมีค่าความต้านทานสูง ดังนั้นจึงมีผลทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์ลดลง (Singhal & Kendall, 2003; Huang & Goodenough, 2009)

สำหรับการพัฒนาตัวรองรับชนิดแอโนด วัสดุที่ได้รับความสนใจพัฒนาอย่างต่อเนื่องคือ สารผสมนิกเกิลเซอร์เมต จากงานวิจัยของ Jim, Liu, Li & Bai (2009) ซึ่งได้พัฒนาเซลล์แบบท่อที่ใช้ตัวรองรับชนิดแอโนดของสารผสมนิกเกิลเซอร์เมต โดยเคลือบชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ ด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ (dip coating) จากนั้นนำมาเผาอบผนึกร่วมที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ส่วนชั้นแคโทดใช้สารผสมของ LSM-8YSZ หลังทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์พบว่า ค่าความหนาแน่นกำลังของเซลล์ประมาณ 0.85 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตรที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส แต่ยังคงมีการรายงานถึงปัญหาของตัวรองรับชนิดแอโนดที่ใช้สารผสม Ni-8YSZ คือ เกิดการเกาะกลุ่มเป็นก้อนใหญ่ของอนุภาคนิกเกิล จากงานวิจัยของ Simwonis, Tietz & Stove, (2000) ได้มีการรายงานประสิทธิภาพของเซลล์ที่ลดลง เมื่อใช้ Ni-8YSZ เนื่องจากอนุภาคนิกเกิลเกิดการขยายขนาดขึ้นหลังการใช้งานที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศรีดักชัน โดยค่าการนำไฟฟ้าของ Ni-8YSZ มีค่าลดลงจาก 3900 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร เหลือเพียง 2600 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร เมื่อใช้งานเป็นเวลา 4000 ชั่วโมง เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Baba & Davidson (2011) ซึ่งมีการรายงานว่า เกิดการขยายขนาดอนุภาคนิกเกิลขึ้น เมื่อเซลล์มีการใช้งานที่อุณหภูมิสูงภายใต้บรรยากาศรีดักชัน และมีผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์ลดลง นอกจากนี้ความหนาของชั้นแอโนดที่ต้องหนาขึ้น เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับเซลล์ ทำให้เพิ่มระยะทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ออกซิเจน ไอออน และแก๊สไฮโดรเจน ทำให้ค่าโพลาไรเซชันความต้านทานของโอห์มในชั้นแอโนดสูงขึ้น ประสิทธิภาพของเซลล์จึงลดลง

ดังนั้นจึงมีการศึกษาวัสดุมากมายเพื่อนำมาใช้เป็นตัวรองรับภายนอก เพื่อให้สามารถสร้างชั้นแอโนด อิเล็กโทรไลต์ และแคโทดให้มีความบางลง วัสดุในกลุ่มโลหะถูกพิจารณานำมาใช้เป็นตัวรองรับอย่างแพร่หลาย (Zhu & Deevi, 2003; Lee & Bae, 2008) โดยเฉพาะอย่างยิ่งเหล็กกล้าเฟอร์โรโครเมียม (FeCr) เพราะนอกจากจะสามารถนำไฟฟ้าได้ดีแล้วยังมีความเหนียวสูง ไม่เปราะง่าย จากการวิจัยของ Tucker et al. (2007) ซึ่งมีการสร้างเซลล์ที่มีตัวรองรับโลหะ FeCr โดยเคลือบชั้นแอโนดด้วย Ni-8YSZ ส่วนชั้นอิเล็กโทรไลต์ใช้ 8YSZ และชั้นแคโทดใช้วัสดุผสมของ LSM-8YSZ หลังการทดสอบประสิทธิภาพที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่า เซลล์สามารถให้ค่าความหนาแน่น

กำลังไฟฟ้าประมาณ 0.25 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพของเซลล์มีแนวโน้มลดลงเมื่อมีการใช้งานซ้ำ ซึ่งปัญหาดังกล่าวถูกอธิบายด้วยพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟสของโลหะเป็นสารประกอบออกไซด์ โดยงานวิจัยของ Molin et al. (2008) ได้ศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกของตัวรองรับโลหะ FeCr หลังเผาที่อุณหภูมิและบรรยากาศต่างๆ เทียบกับโครงสร้างผลึกของตัวรองรับโลหะ FeCr ดังแสดงในภาพที่ 2.14 จะเห็นได้ว่า โลหะ FeCr เกิดการเปลี่ยนเฟสเป็นสารประกอบโครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3) หลังการใช้งานที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่มีความชื้น 3 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่โครงสร้างผลึกของสารประกอบเฟอร์ริกออกไซด์ (Ferric oxide [Fe_2O_3]) และสารประกอบเฟอร์โรโซเฟอร์ริกออกไซด์ (Ferrosiferic oxide [Fe_3O_4]) ถูกสังเกตพบ หลังการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของอากาศปกติ (air atmosphere) นอกจากนี้ยังพบว่า โลหะ FeCr เกิดการเปลี่ยนเฟสเป็นสารประกอบเฟอร์ริกออกไซด์ สารประกอบเฟอร์โรโซเฟอร์ริกออกไซด์ และสารประกอบโครเมียมออกไซด์ หลังการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่มีความชื้น 3 เปอร์เซ็นต์ และเพิ่มอุณหภูมิเป็น 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศปกติ จากผลการศึกษาดังกล่าวจะเห็นได้ว่าตัวรองรับโลหะ FeCr ยังพบปัญหาความไม่เสถียรในบรรยากาศที่มีการนำไปใช้งานจริง

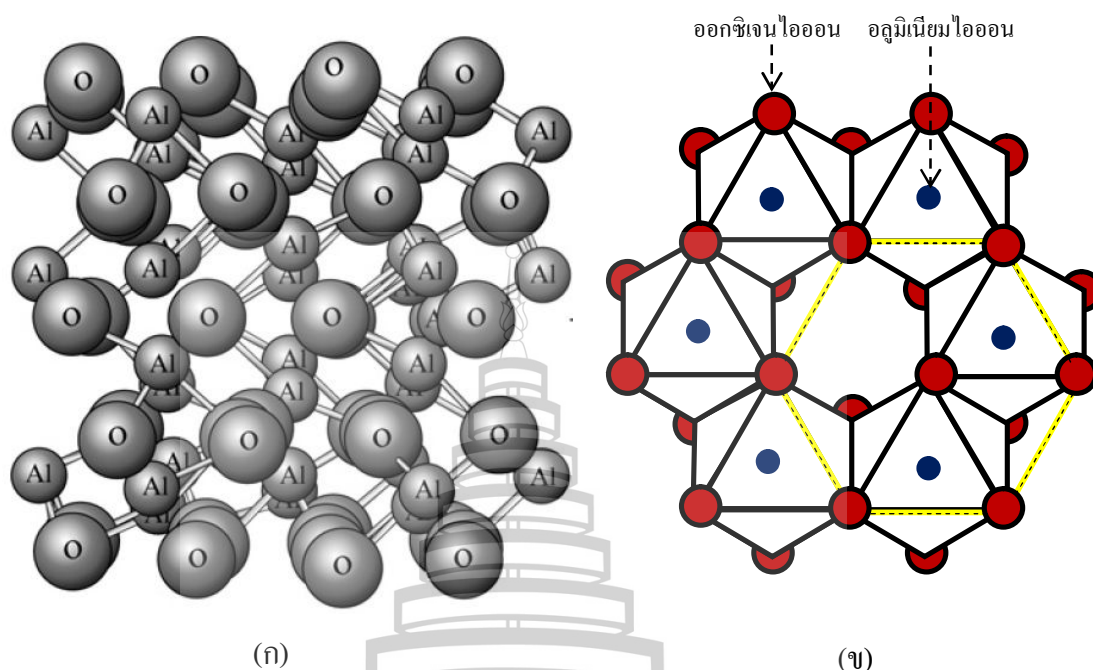


ภาพที่ 2.14 โครงสร้างผลึกของตัวรองรับโลหะ FeCr หลังการเผาที่อุณหภูมิและบรรยากาศต่างๆ (Molin et al., 2008)

นอกจากนี้ยังมีรายงานเกี่ยวกับปัญหาของความไม่เสถียรระหว่างตัวรองรับโลหะ FeCr และชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ เมื่อเผาอบผนึกร่วมที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่า เกิดการแพร่ระหว่างกัน (inter-diffusion) โดยเฟสของเหล็ก และ โครเมียมในชั้นตัวรองรับ FeCr จะแพร่เข้าไปในชั้นของ Ni-8YSZ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโลหะเป็นสารประกอบเฟอร์ริกออกไซด์ และโครเมียมออกไซด์ ในขณะที่เดียวกันก็เกิดในชั้นแอโนดจะแพร่ไปยังชั้นของตัวรองรับโลหะ FeCr เป็นสาเหตุทำให้เกิดเฟสออสเทนไนต์ (Austenite) ที่บริเวณรอยต่อระหว่างตัวรองรับ FeCr และชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ ซึ่งมีการรายงานว่า เฟสของออสเทนไนต์ซึ่งเป็นหลักกล้าชนิดหนึ่งที่ประกอบด้วยโครเมียม 18 เปอร์เซ็นต์โดยมวล และนิกเกิล 8 เปอร์เซ็นต์โดยมวล ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion coefficient [TEC]) ที่สูงมาก ประมาณ 19×10^{-6} ถึง 20×10^{-6} ต่อเคลวิน ในขณะที่ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของ Ni-8YSZ ที่อัตราส่วนนิกเกิล 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และอิเล็กโตรไลต์ของ 8YSZ เท่ากับ 11.6×10^{-6} ต่อเคลวิน และ 10.5×10^{-6} ต่อเคลวิน ตามลำดับ ทำให้เกิดการแตกในชั้นแอโนดและอิเล็กโตรไลต์ เนื่องจากเกิดความแตกต่างของความเค้นระหว่าง

ตัวรองรับ FeCr และ Ni-8YSZ กับ 8YSZ ด้วยเหตุนี้เซลล์จึงแสดงประสิทธิภาพลดลง (Brandner, Brame, Froitzheim, Buchkremer & Stover, 2008) จากปัญหาดังกล่าวจึงมีความพยายามปรับปรุงความไม่เสถียรของตัวรองรับโลหะ FeCr ด้วยการสร้างชั้นสารประกอบออกไซด์ของซีเรียมมากขึ้นระหว่างชั้นตัวรองรับโลหะ FeCr และแอโนดของสารประกอบนิกเกิลเซอร์เมต แต่ก็ยังคงพบปัญหาการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของซีเรียมไอออนจาก Ce^{4+} เป็น Ce^{3+} ภายใต้บรรยากาศรีดักชัน ทำให้การนำไอออนในชั้นอิเล็กโทรไลต์ลดลง ดังนั้นอีกแนวทางการศึกษาวิจัยหนึ่งที่น่าสนใจคือ การหาวัสดุชนิดอื่นที่มีความเสถียรมากกว่าโลหะ FeCr มาใช้เป็นตัวรองรับ เพื่อให้สามารถสร้างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งที่มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น

สารประกอบอลูมิเนียมออกไซด์หรืออะลูมินา (Al_2O_3) เป็นวัสดุเซรามิกที่มีจุดหลอมเหลวสูงประมาณ 2054 องศาเซลเซียส อะลูมินามีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลแบบชิดที่สุด (hexagonal close-packed structure [HCP]) โดยออกซิเจนไอออนจะอยู่ที่ตำแหน่งแลตทิซของหน่วยเซลล์ ดังแสดงในภาพที่ 2.15ก เพราะฉะนั้นในหนึ่งหน่วยเซลล์จะมีออกซิเจนไอออนอยู่ 6 ไอออน ส่วนอลูมิเนียมไอออนจะอยู่ในช่องว่างออกตาเดรอล (octahedral site) เพียง 2 ใน 3 ส่วน หรือมีอลูมิเนียมไอออน 4 ไอออนในหนึ่งหน่วยเซลล์ ลักษณะการจัดเรียงของออกซิเจนไอออนและอลูมิเนียมไอออนเมื่อมองในมุมด้านบน สามารถแสดงในรูป 10.15ข



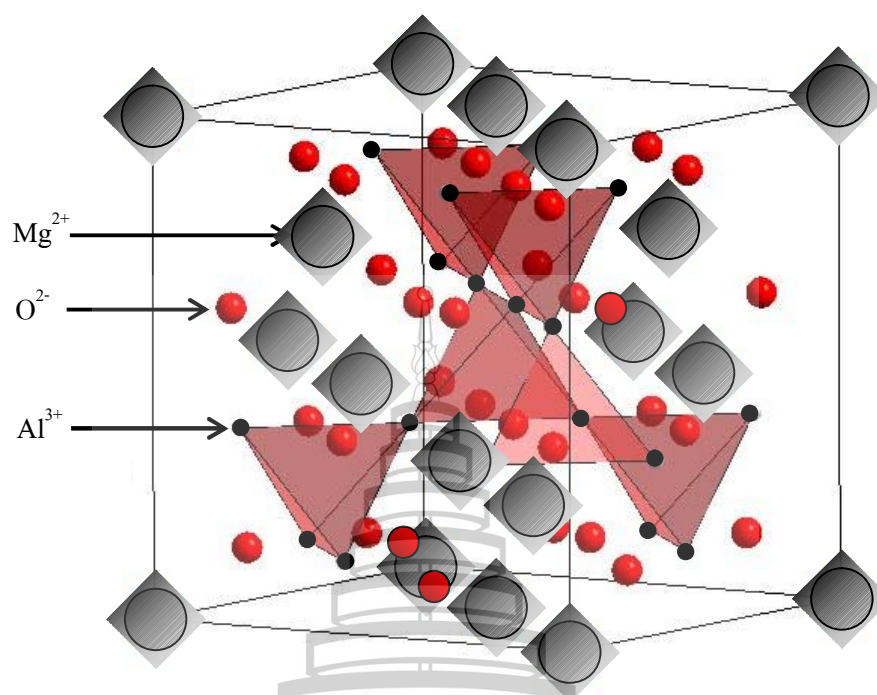
ภาพที่ 2.15 โครงสร้างผลึกของอะลูมินา (ก) ด้านข้าง (ข) ด้านบน (Shackelford & Doremus, 2008)

อะลูมินาได้รับการยอมรับอย่างกว้างขวางถึงความเสถียรทางเคมีและความเสถียรทางความร้อนภายใต้บรรยากาศออกซิเดชันและรีดักชัน อะลูมินายังมีสมบัติทางกลที่สูง ด้วยเหตุนี้จึงมีการนำอะลูมินามาประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลาย เช่น ใช้เป็นวัสดุทนในเตา วัสดุขัด และวัสดุตัด เป็นต้น ตารางที่ 2.2 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติของอะลูมินากับ 8YSZ ซึ่งเป็นที่รู้กันดีว่า วัสดุ 8YSZ ได้รับการนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับสร้างชั้นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง ซึ่งเป็นชั้นที่มีความแข็งแรงสูงสุด เมื่อเทียบกับชั้นแอโนดหรือแคโทด ทั้งนี้เนื่องจากชั้นอิเล็กโทรไลต์จำเป็นต้องทำให้เกิดความหนาแน่นสูงสุดเพื่อกันการไหลมาเจอกันของแก๊ส ในขณะที่ชั้นอิเล็กโทรดต้องมีความพรุนตัวสูง เพื่อให้แก๊สสามารถซึมผ่านได้ ซึ่งจากข้อมูลในตารางจะเห็นว่าสมบัติทางกลของอะลูมินามีค่าใกล้เคียงหรือมากกว่า 8YSZ แม้ยังไม่มีรายงานเกี่ยวกับการนำอะลูมินามาใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง แต่จากสมบัติที่โดดเด่นของอะลูมินาที่กล่าวมาข้างต้น และราคาต้นทุนที่ถูก เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุรองรับแอโนดของ Ni-8YSZ และวัสดุรองรับแคโทดของ LSM-8YSZ ดังนั้นอะลูมินาจึงเป็นวัสดุหนึ่งที่น่าสนใจในการศึกษาสมบัติและความเสถียร เพื่อดูความเป็นไปได้ในการนำมาใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกลของอะลูมินา และ 8YSZ

สมบัติทางกลของ	ค่าที่ได้จากการทดสอบ	
	อะลูมินา	8YSZ
มอดุลัสของความยืดหยุ่น (Modulus of elasticity)	403 GPa	*171 GPa
มอดุลัสของแรงเฉือน (Shear modulus)	163 GPa	-
ความต้านแรงดัด (Flexural strength)	269 MPa	150 MPa
ความแข็ง (Hardness)	29420 MPa	11700 MPa
ความเหนียว (Toughness)	3 MPam ^{1/2}	1.3 MPam ^{1/2}
อ้างอิงจาก	Shackelford et al., 2008	Ghatee et al., 2010; *Wang et al., 2012

วัสดุอีกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจในการศึกษาเพื่อนำไปใช้เป็นตัวรองรับภายนอกคือ นิกเกิลสปินเนล (Ni-NiAl₂O₄) ซึ่งนิกเกิลสปินเนลจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบลูกบาศก์ชิดที่สุด (Cubic close-packed structure หรือ face center cubic [FCC]) ในหนึ่งหน่วยเซลล์จะมีนิกเกิลไอออน (Ni²⁺) จะอยู่ในช่องว่างเตตระฮีดรอลจำนวน 8 ไอออน ส่วนอลูมิเนียมไอออน (Al³⁺) จะอยู่ในช่องว่างของออกตะฮีดรอลจำนวน 16 ไอออน และออกซิเจนไอออนจำนวน 32 ไอออน ดังแสดงได้ในภาพที่ 2.16



ภาพที่ 2.16 โครงสร้างผลึกของนิเกิลสปิเนล (Kingery, Bowen&Uhlmann, 1991)

นอกจากนิเกิลสปิเนลสามารถแสดงสมบัติทางกลที่ดี ทนความร้อนได้ที่อุณหภูมิสูง มีความเสถียรทางความร้อนภายใต้บรรยากาศรีดักชันและออกซิเดชัน ทนต่อการกัดกร่อนของกรด และมีราคาถูก นิเกิลสปิเนลจึงถูกนำมาใช้เป็นตัวปรับปรุงคุณภาพแก๊สภายใน (internal reforming) โดยนิเกิลสปิเนลสามารถแยกแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกลุ่มไฮโดรคาร์บอน และยังมีรายงานว่า นิเกิลสปิเนลช่วยต้านทานการเกิดถ่านโค้ก (coke) จากการเปลี่ยนแก๊สไฮโดรคาร์บอนเป็นแก๊สไฮโดรเจน

แม้ว่านิเกิลสปิเนลจะมีข้อดีมากมายดังได้กล่าวมาข้างต้น แต่ไม่แสดงสมบัติการเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี ดังนั้นในการพัฒนาเพื่อนำนิเกิลสปิเนลมาใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งนั้น การปรับปรุงให้ตัวรองรับสามารถแสดงสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้นจึงเป็นเหตุผลหนึ่งที่น่าสนใจ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้เลือกใช้สารประกอบนิเกิลออกไซด์มาใช้เป็นส่วนผสม เนื่องจากมีการรายงานพบว่า สารประกอบนิเกิลออกไซด์เมื่อถูกรีดักชันภายใต้บรรยากาศรีดักชันของแก๊สไฮโดรเจน จะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นโลหะนิเกิล ซึ่งเป็นวัสดุที่มีสมบัติเป็นตัวกระตุ้น และสามารถนำอิเล็กตรอนได้ดี

จากงานวิจัยของ Cho & Choi, (2009) ได้มีการนำเอาโลหะนิเกิลมาใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงของแข็ง โดยเตรียมตัวรองรับจากสารประกอบนิเกิลออกไซด์ ซึ่งในกระบวนการสร้าง

เซลล์ได้มีการเผาอบผนึกร่วมกับแอโนดของ NiO-8YSZ และอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งการเผาขึ้นตอนเดียวทำให้อนุภาคนิกเกิลเกิดการเติบโตเป็นก้อนใหญ่ ประสิทธิภาพของเซลล์จึงลดลง ต่อมา Cho & Choi (2011) ได้มีการศึกษาขั้นตอนการเผาที่เหมาะสม โดยเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ แล้วเผาที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน โดยลดอุณหภูมิลง มาที่ 800 องศาเซลเซียส เพื่อเปลี่ยนสารประกอบนิกเกิลออกไซด์เป็นโลหะนิกเกิล ซึ่งพบว่า การเผาสองขั้นตอนสามารถป้องกันการเติบโตของอนุภาคนิกเกิลได้ ดังนั้นเซลล์จึงมีประสิทธิภาพดีขึ้น

ในระหว่างการใช้งานจริงเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งจำเป็นต้องทนต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอยู่ตลอดเวลา ด้วยเหตุนี้การพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของตัวรองรับนิกเกิลเทียบกับวัสดุประกอบอื่นจึงเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่สำคัญ จากตารางที่ 2.3 พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของตัวรองรับนิกเกิลกับวัสดุประกอบอื่นมีความแตกต่างกันค่อนข้างมาก จึงมีโอกาสเกิดรอยร้าวภายในเซลล์ได้ง่าย เนื่องจากสามารถเกิดความเค้นที่แตกต่างกันบริเวณรอยต่อ

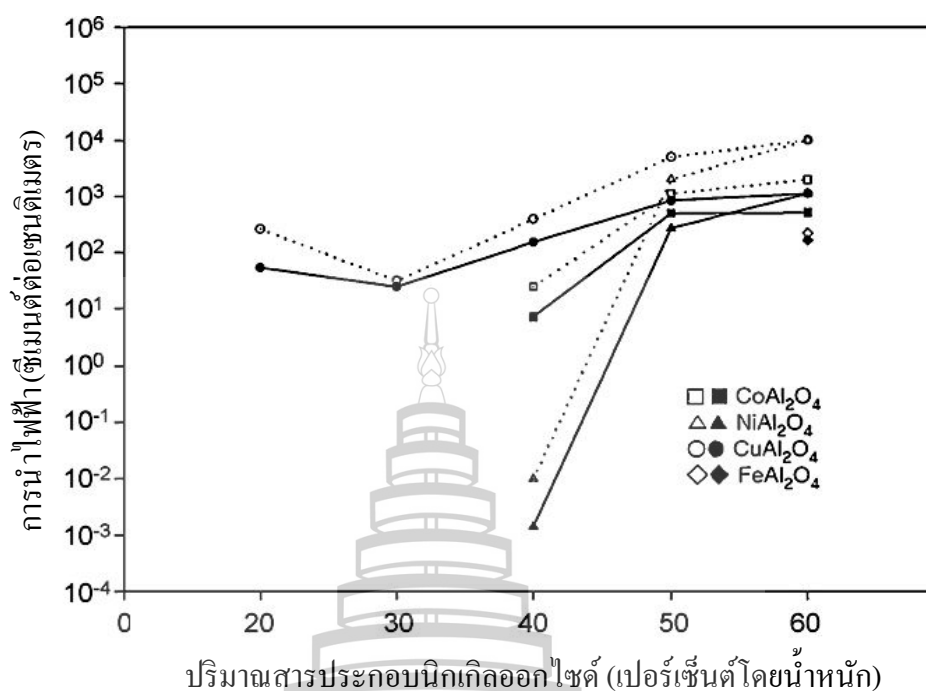


ตารางที่ 2.3 สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนและการนำไฟฟ้าที่มีปริมาณรูพรุนในช่วงการนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

วัสดุ	ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (ช่วงอุณหภูมิทดสอบ)	ปริมาณรูพรุน (%)	การนำไฟฟ้า (ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร)	ผู้วิจัย
Ni	$16.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 25-1000 องศาเซลเซียส	40.0	1.43×10^7 (วัดที่ 20 องศาเซลเซียส และ ปริมาณรูพรุนน้อยกว่า 5%)	Cho et al., 2009
Al ₂ O ₃	$8.30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 25-1000 องศาเซลเซียส	-	1.15 (วัดที่ 800 องศาเซลเซียส)	Kwak et al., 2009
8YSZ	$10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 30-800 องศาเซลเซียส	0.5	0.13 (วัดที่ 800 องศาเซลเซียส)	Rajeswari et al., 2011
Ni-8YSZ	$11.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 25-900 องศาเซลเซียส	39.0	40.0 (วัดที่ 900 องศาเซลเซียส)	Aruna, Muthuraman & Patil, 1998
Ni-NiAl ₂ O ₄ (1:1)	$9.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 25-1000 องศาเซลเซียส	-	2000 (วัดที่ 800 องศาเซลเซียส)	Kwak et al., 2009
LSCF	$19.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 25-800 องศาเซลเซียส	40.0	24.7 (วัดที่ 800 องศาเซลเซียส)	Datta et al., 2009

จากการทบทวนเอกสารข้างต้นจะเห็นได้ว่า นิกเกิลออกไซด์และนิกเกิลสปีนเนล มีข้อเด่นที่แตกต่างกัน ดังนั้นจึงน่าสนใจถึงความเป็นไปได้ในการนำวัสดุผสมของนิกเกิลออกไซด์และนิกเกิลสปีนเนล ($\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$) มาใช้เป็นเป็นตัวรองรับชนิดใหม่ การนำวัสดุผสมดังกล่าวมาเผาเวิร์ดักชันภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน จะทำให้นิกเกิลออกไซด์เปลี่ยนเฟสเป็นโลหะนิกเกิล ดังนั้นจึงได้วัสดุผสมของโลหะนิกเกิลและนิกเกิลสปีนเนล ($\text{Ni-NiAl}_2\text{O}_4$) หลังการเผาเวิร์ดักชัน ซึ่งเป็นวัสดุผสมที่มีความแข็งแรงและสามารถนำไฟฟ้าได้ดี

สำหรับอัตราส่วนการผสมของวัสดุทั้งสองมีการรายงานว่า ปริมาณนิกเกิลออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น มีผลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนมีแนวโน้มสูงขึ้น ขณะเดียวกันหากนิกเกิลออกไซด์มีปริมาณน้อย จะมีผลทำให้การเชื่อมต่อระหว่างอนุภาคของโลหะนิกเกิลลดลง ดังนั้นค่าการนำอิเล็กตรอนจึงลดลง จากงานวิจัยของ Kwak et al. (2008) ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสม $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ ที่มีอัตราส่วนของนิกเกิลออกไซด์ในช่วงประมาณ 0-60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยหลังการเผาเวิร์ดักชันจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของนิกเกิลออกไซด์เป็นโลหะนิกเกิล เกิดเป็นวัสดุผสม $\text{Ni-NiAl}_2\text{O}_4$ ผลการศึกษาการนำไฟฟ้าของ $\text{Ni-NiAl}_2\text{O}_4$ (ภาพที่ 2.17) พบว่าการนำไฟฟ้าของ $\text{Ni-NiAl}_2\text{O}_4$ เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณนิกเกิลออกไซด์เพิ่มขึ้น โดยจะเห็นได้ว่า ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วสำหรับการเพิ่มอัตราส่วนผสมของนิกเกิลออกไซด์ที่ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และค่าการนำไฟฟ้าจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณนิกเกิลออกไซด์ที่ 60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังนั้นอัตราส่วนผสมในช่วงประมาณ 50-60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจึงเป็นช่วงที่เหมาะสมในการนำไปใช้งาน



ภาพที่ 2.17 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุผสม Ni-MAl₂O₄ ที่อัตราส่วนของสารประกอบนิกเกิลออกไซด์ต่างๆ วัดที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส (เส้นประ) และ 800 องศาเซลเซียส (เส้นทึบ) เมื่อ M = Co, Ni, Cu และ Fe (Kwak et al., 2008)

การนำนิกเกิลสปีเนลมาใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งนั้น ยังมีการรายงานผลการศึกษากันน้อยมาก ดังนั้นจึงเป็นตัวรองรับอีกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจในการศึกษาความเป็นไปได้เพื่อเป็นทางเลือกในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งในอนาคต โดยงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมวัสดุผสม NiO-NiAl₂O₄ โดยใช้อะลูมินาและนิกเกิลออกไซด์เป็นวัตถุดิบ การเติมนิกเกิลออกไซด์ที่มากพอเข้าไปในส่วนผสม ทำให้นิกเกิลไอออนเข้าไปแทนที่อะลูมิเนียมไอออน เกิดเป็นสารประกอบนิกเกิลสปีเนลที่อุณหภูมิตั้งแต่ 900 องศาเซลเซียส และการเติมปริมาณของนิกเกิลออกไซด์ที่มากพอจะทำให้นิกเกิลออกไซด์ยังคงเหลือจากปฏิกิริยา

2.3.5 การเคลือบผิว

ในกระบวนการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ เมื่อเลือกวัสดุเพื่อนำมาสร้างเป็นตัวรองรับได้แล้ว ขั้นตอนต่อไปคือการสร้างชั้นเคลือบของวัสดุประกอบอื่นบนตัวรองรับ โดยผิวเคลือบที่ดีควรมีลักษณะเรียบสม่ำเสมอ ไม่มีรอยขรุขระ มีการยึดติดได้ดีกับตัวรองรับในการพัฒนาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง การสร้างชั้นเคลือบให้มีความบาง จะมีผล

ทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าของชั้นอิเล็กโทรไลต์และชั้นอิเล็กโทรดลดลง ซึ่งมีหลากหลายกระบวนการเคลือบที่ถูกนำมาประยุกต์ใช้ เช่น การเคลือบผิวด้วยไอระเหยทางเคมี (chemical vapor deposition [CVD]) และการเคลือบด้วยการพ่นเปลวความร้อนพลาสมา (plasma spray coating) แต่กระบวนการเคลือบเหล่านี้ต้องใช้เครื่องมือที่ซับซ้อนและมีราคาแพง ดังนั้นเทคนิคการเคลือบผิวที่มีประสิทธิภาพ ไม่ซับซ้อน และราคาถูกจึงได้รับความสนใจในการนำมาใช้ เช่น การเคลือบผิวด้วยการพิมพ์สกรีน (screen printing) การเคลือบผิวด้วยการพ่นเคลือบ (spray coating) และการเคลือบผิวด้วยวิธีการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติก (electrophoretic deposition [EPD]) เป็นต้น

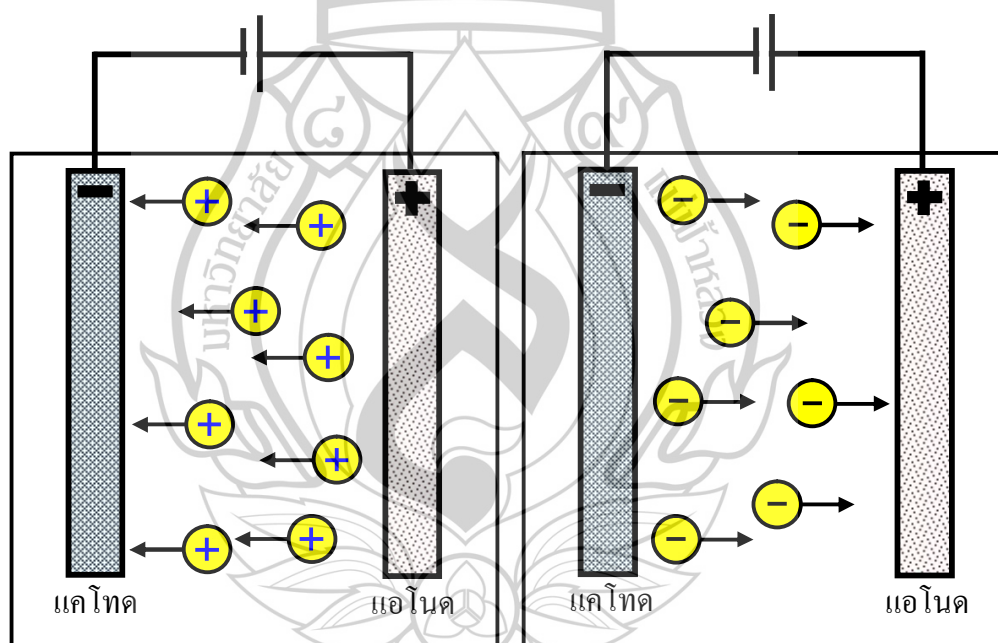
2.3.5.1 การเคลือบผิวด้วยวิธีพิมพ์สกรีน

การพิมพ์สกรีนเป็นเทคนิคการเคลือบผิวที่อาศัยการรีดของเหลวหนืดผ่านแผ่นตาข่ายให้ลงไปติดบนตัวรองรับที่วางไว้ได้แผ่นตาข่าย เครื่องมือที่ใช้ในการรีดของเหลวหนืดนั้นจะเป็นแผ่นยางที่มีความอ่อนนุ่ม ในกระบวนการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งมักใช้เทคนิคนี้ในการทำชั้นเคลือบของอิเล็กโทรไลต์ และแคโทด [Ge et al., 2006; Lee, Chu, Tsai & Lee; 2010] เทคนิคการพิมพ์สกรีนจะมีความเป็นไปได้ยากในการสร้างชั้นอิเล็กโทรไลต์ให้ความหนาแน่นสูงหลังเผาอบผืน เนื่องจากมักมีการเติมสารเติมแต่ง (additives) เช่น สารยึดเหนี่ยว (binder) สารช่วยกระจาย (dispersant) สารหล่อลื่น (lubricant) และสารเพิ่มความเหนียว (plasticizer) ในส่วนผสมของของเหลวหนืด ซึ่งสารเติมแต่งเหล่านี้จะถูกสลายระหว่างการเผาอบผืน และทิ้งช่องว่างเกิดเป็นรูพรุนในชั้นเคลือบ ดังนั้นการพิมพ์สกรีนจึงนิยมนำมาประยุกต์ใช้ในการทำชั้นเคลือบอิเล็กโทรดที่ต้องการความพรุนในโครงสร้าง

การเตรียมของเหลวหนืดที่เหมาะสมเป็นปัจจัยที่สำคัญในการสร้างชั้นเคลือบด้วยเทคนิคพิมพ์สกรีน Zhao et al. (2008) ได้ศึกษาผลของปริมาณของแข็งของผงซีเรียที่เจือด้วยซามาเรีย (samarium-doped ceria, SDC) ที่อัตราส่วนของแข็ง 30-60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวกลางเอทิลเซลลูโลสเทอร์พีนอล (ethylcellulose terpineol) ที่มีต่อลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผิวเคลือบโดยการเคลือบผิวอิเล็กโทรไลต์แบบพิมพ์สกรีนบนตัวรองรับชนิดแอโนด ผลการทดลองถูกรายงานไว้ว่า ความหนาของเคลือบ SDC ในทุกอัตราส่วนผสมมีความหนาใกล้เคียงกันประมาณ 16.5 ไมโครเมตร ชั้นเคลือบ SDC ที่สร้างจากอัตราส่วนผสมของ SDC ที่ 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สามารถให้ค่าความหนาแน่นที่สูง แต่พบรอยแตกเกิดขึ้นบนชั้นเคลือบ เนื่องจากการสลายไปของสารเติมแต่งระหว่างการเผาอบผืน ทำให้เกิดความแตกต่างของการหดตัวระหว่างชั้นอิเล็กโทรไลต์และตัวรองรับชนิดแอโนด ชั้นเคลือบที่สร้างจากอัตราส่วนผสมของ SDC ที่น้อยกว่า 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะเกิดรอยร้าวและรูพรุนจำนวนมาก ในขณะที่ชั้นเคลือบที่สร้างจากอัตราส่วนผสมของ SDC ที่ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก หรือมากกว่า จะเกิดชั้นเคลือบที่ขรุขระและรอยร้าวจำนวนมาก เนื่องจากของเหลวมีความหนืดมากเกินไป

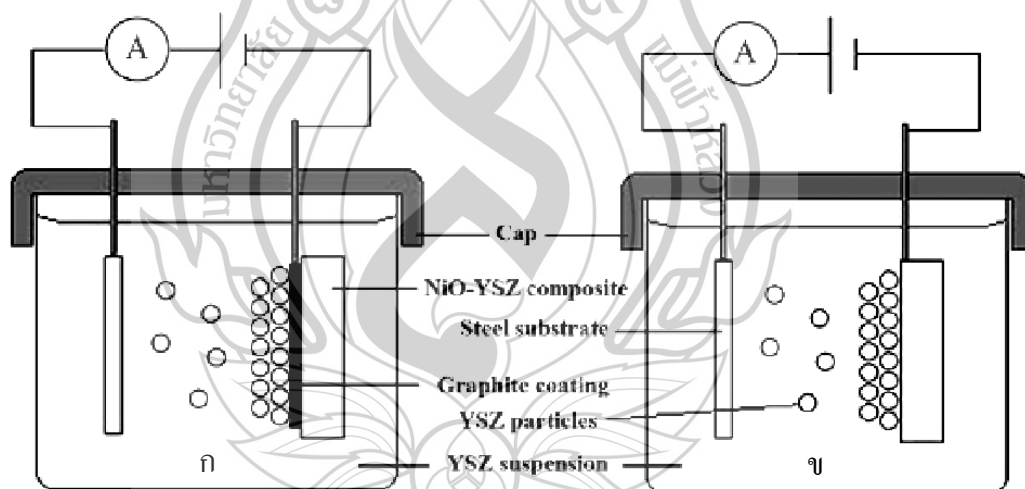
2.3.5.2 การเคลือบผิวด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติก

เทคนิคการเคลือบผิวด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติกจะอาศัยหลักการไฟฟ้าสถิตส์ ทำให้ไอออนในสารคอลลอยด์ (colloid) เคลื่อนที่ไปยังอิเล็กโทรดที่มีประจุตรงข้าม ทำให้เกิดชั้นเคลือบบนตัวรองรับ เนื่องจากเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติกมีกระบวนการที่ไม่ต้องใช้อุปกรณ์หรือเครื่องมือที่ซับซ้อน สารผสมจึงถูกเติมด้วยสารเติมแต่งเพียงเล็กน้อยหรืออาจจะไม่ใส่เลย จึงเป็นเทคนิคที่มีต้นทุนต่ำ และได้รับความสนใจอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน สามารถแบ่งเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติกได้เป็น 2 แบบ โดยขึ้นอยู่กับชนิดของอิเล็กโทรดที่อนุภาคเคลื่อนที่ไปสะสม เมื่ออนุภาคประจุบวกเคลื่อนที่สะสมด้านแคโทดเรียกว่า การสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติกบนแคโทด (cathodic electrophoretic deposition) แต่หากเป็นอนุภาคประจุลบเคลื่อนที่สะสมด้านแอโนดเรียกว่า การสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติกบนแอโนด (anodic electrophoretic deposition) ภาพที่ 2.18 แสดงแบบจำลองเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติกทั้งสองแบบ



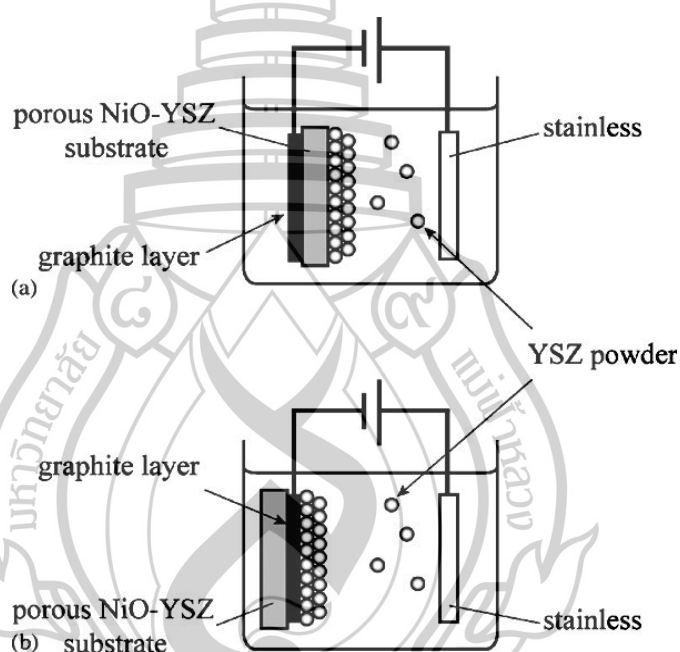
ภาพที่ 2.18 แบบจำลองการเคลือบผิวแบบ (ก) การสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติกบนแคโทด และ (ข) การสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติกบนแอโนด

เทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติกต้องการตัวรองรับที่สามารถนำไฟฟ้า เพื่อให้เหนี่ยวนำประจุตรงเข้ามาสะสมบนตัวรองรับ ต่อมามีการพัฒนาเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติกเพื่อให้สามารถเคลือบบนตัวรองรับที่ไม่นำไฟฟ้า (non-conducting support) จากงานวิจัยของ Talebi et al. (2010) ได้ศึกษาความแตกต่างของการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติกบนตัวรองรับที่ไม่นำไฟฟ้า โดยเคลือบแกรไฟต์ (graphite) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้า ซึ่งมีแบ่งการทดลองเป็นสองส่วน การทดลองที่ 1 เป็นการเคลือบ 8YSZ บนตัวรองรับ NiO-8YSZ ที่มีการเคลือบแกรไฟต์ บนผิวหน้าของตัวรองรับ (ภาพที่ 2.19ก) และการทดลองที่ 2 เป็นการเคลือบ 8YSZ บนตัวรองรับ NiO-8YSZ โดยไม่มีการเคลือบชั้นแกรไฟต์ (ภาพที่ 2.19ข) ซึ่งมีการรายงานว่า ทั้งสองการทดลองสามารถสร้างผิวเคลือบ 8YSZ บนตัวรองรับชนิดแอโนด โดยผิวเคลือบในการทดลองที่ 1 จะเกิดการสะสมของชั้น 8YSZ มากกว่า เนื่องจากการนำไฟฟ้าของแกรไฟต์ที่ดีกว่าตัวรองรับ NiO-8YSZ จึงทำให้อนุภาค 8YSZ เคลื่อนที่ได้เร็วขึ้น นอกจากนี้ยังสังเกตพบรอยแตกบนผิวเคลือบในการทดลองที่ 2 หลังการเผาอบที่ 1350 องศาเซลเซียส เพราะการยึดเกาะของอนุภาค 8YSZ กับตัวรองรับ NiO-8YSZ ที่ไม่แข็งแรง



ภาพที่ 2.19 แบบจำลองการเคลือบผิวด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติก (ก) การทดลองที่ 1 และ (ข) การทดลองที่ 2 (Talebi et al., 2010)

จากรายงานของ Hosomi, Matsuda, Huang & Goodenough (2007) ที่ศึกษาการเคลือบแกรไฟต์บนตัวรองรับ NiO-8YSZ ที่แตกต่างกัน โดยมีการเคลือบที่ผิวด้านหลังตัวรองรับ (การทดลองที่ 1) และการเคลือบผิวด้านหน้าตัวรองรับ (การทดลองที่ 2) ดังแสดงในรูป 2.20 หลังการเคลือบด้วย 8YSZ และเผาอบที่ 1350 องศาเซลเซียส พบว่า การทดลองทั้งสองสามารถสร้างผิวเคลือบ 8YSZ ที่เรียบบนตัวรองรับชนิดแอโนด อย่างไรก็ตามระหว่างรอยต่อของผิวเคลือบ 8YSZ และตัวรองรับ NiO-8YSZ พบช่องว่างเกิดขึ้นสำหรับการทดลองที่ 2 เนื่องจากการสลายออกไปของแกรไฟต์หลังการเผาอบ แต่ไม่พบปัญหานี้ในการทดลองที่ 1 เนื่องจากแกรไฟต์ถูกเคลือบไว้ด้านหลังของตัวรองรับ ดังนั้นการทดลองที่ 1 จึงเป็นวิธีที่น่าสนใจมากกว่าในการสร้างผิวเคลือบ 8YSZ บนตัวรองรับที่ไม่นำไฟฟ้า



ภาพที่ 2.20 แบบจำลองการเคลือบผิวด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติกโดยเคลือบผิวแอโนดด้วยแกรไฟต์ (ก) ด้านหลัง และ (ข) ด้านหน้า (Hosomi et al., 2007)

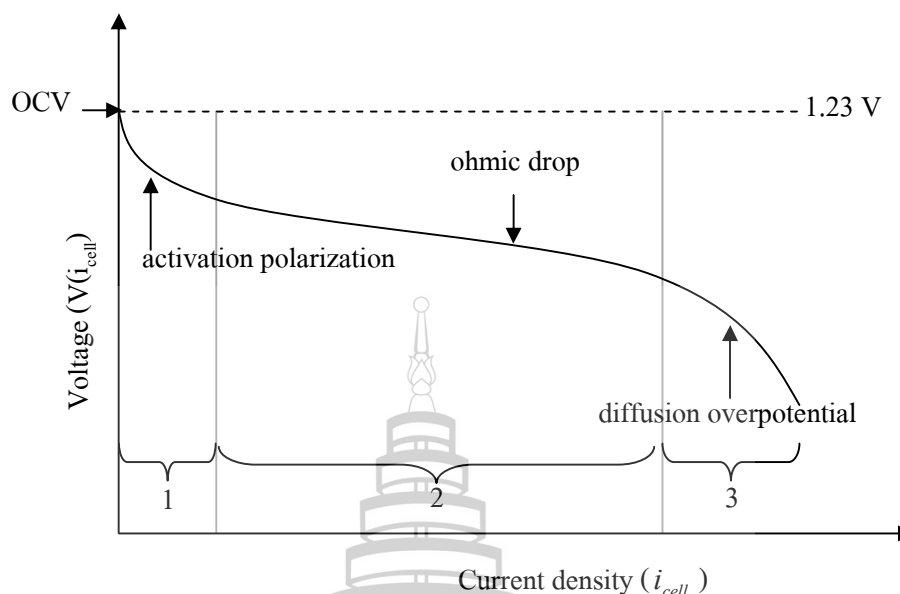
การเคลือบด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติก นอกจากต้องพิจารณาสมบัติของตัวรองรับแล้ว การเตรียมอัตราส่วนระหว่างอนุภาคผงและตัวกลางที่เหมาะสมมีผลต่อลักษณะของผิวเคลือบ ซึ่งตัวแปรที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ การกระจายตัวของขนาดอนุภาค ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) ของสารละลาย การนำไฟฟ้า (conductivity) ของสารละลาย ค่าความหนืด (viscosity) ของสารละลาย และค่าศักย์ซีตา (zeta potential) ของสารละลาย เป็นต้น (Besra & Liu, 2007) จากงานวิจัยของ Zou et al. (2011) ซึ่งศึกษาผลการบดอนุภาค 8YSZ ด้วยเทคนิค Ball milling ที่มีต่อลักษณะผิวเคลือบ

พบว่าผง 8YSZ หลังการอัลตราโซนิก (ultrasonic) มีลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคหลายขนาด (0.5, 3.0 และ 25 ไมโครเมตร) เนื่องจากมีการเกาะกันของอนุภาคขนาดเล็ก (agglomerate) ส่วนการกระจายตัวของขนาดอนุภาคหลังการบดและอัลตราโซนิกจะแคบลงและมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 0.5 ไมโครเมตร ในขั้นตอนการเตรียมจึงพบว่า อนุภาค 8YSZ ที่ผ่านการบดสามารถกระจายตัวได้ดีในสารละลายเอทานอล และไม่เกิดการตกตะกอน เมื่อเวลาผ่านไปนานถึง 15 ชั่วโมง หลังการ EPD จึงได้ผิวเคลือบที่เรียบและกระจายตัวที่ดี ซึ่งมีผลทำให้ผิวเคลือบ 8YSZ มีความหนาแน่นสูงหลังการเผาอบผนึก แต่อนุภาคที่ไม่ได้ผ่านการบดจะเกิดการตกตะกอนอย่างรวดเร็วในเวลาเพียงไม่ถึง 2 ชั่วโมง หลังการเคลือบด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติกจะได้ผิวเคลือบที่ไม่เรียบและเห็นการเกาะกันเป็นก้อนใหญ่ของอนุภาคในบางบริเวณ ด้วยเหตุนี้ทำให้ผิวเคลือบหลังการเผาอบผนึกมีความหนาแน่นน้อย ในขณะที่ตัวแปรหลักที่มีผลต่อลักษณะผิวเคลือบระหว่างกระบวนการเคลือบด้วยเทคนิคอิเล็กโทรโฟเรติก ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลาย ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จ่าย และเวลาที่ใช้ในการเคลือบ เป็นต้น

งานวิจัยของ Santillan, Caneiro, Quaranta & Boccaccini (2009) ได้ศึกษาวิจัยผลของความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบต่อลักษณะผิวเคลือบ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ (LSCF) บนตัวรองรับอิเล็กโทรไลต์ของสารประกอบซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกโดลิเนียม โดยใช้เทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติกพบว่าผลของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำ (10 โวลต์) ทำให้อัตราเร็วการเคลื่อนที่ของอนุภาค (mobility of particles) เกิดขึ้นได้น้อย การยึดติดของผิวเคลือบและตัวรองรับจึงไม่แข็งแรง ในขณะที่ความต่างศักย์ที่มากเกินไป (30 โวลต์) ทำให้เกิดความปั่นป่วน (turbulence) ระหว่างการเคลื่อนที่ของอนุภาค จึงเกิดการยึดเกาะที่ไม่ดี โดยความต่างศักย์ที่เหมาะสมในงานวิจัยนี้มีค่าเท่ากับ 20 โวลต์ ส่วนผลของเวลาที่ใช้ในการ EPD มีการศึกษาโดย Majhi et al. (2011) เมื่อตัวรองรับ NiO-8YSZ ถูกเคลือบด้วย 8YSZ เป็นเวลา 0-300 วินาที พบว่า ความหนาของผิวเคลือบ 8YSZ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรง เมื่อเวลาในการเคลือบเพิ่มขึ้นในช่วง 25 วินาที อย่างไรก็ตามเมื่อเวลามากกว่า 25 วินาที แนวโน้มความหนาของผิวเคลือบ 8YSZ เพิ่มขึ้นแต่ไม่เป็นรูปแบบการเพิ่มแบบเส้นตรง เมื่อความหนาของชั้นเคลือบ 8YSZ มากขึ้นทำให้การนำไฟฟ้าลดลง

2.3.6 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งจะวัดค่าของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density) ในหน่วยของมิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (mA/cm^2) โดยประสิทธิภาพของเซลล์จะพิจารณาจาก กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ดังแสดงในภาพที่ 2.21



ภาพที่ 2.21 เส้นกราฟโพลาริเซชัน (I-V curve) ของเซลล์เชื้อเพลิง (EG & G Technical Services, 2004)

จากกราฟจะเห็นได้ว่า ความต่างศักย์วงจรเปิด (open circuit voltage [OCV]) ในระบบแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเป็น 1.23 โวลต์ ตามทฤษฎีแล้วความสัมพันธ์ของความต่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าควรจะเป็นเส้นตรงขนานกับแกนนอน (แสดงด้วยเส้นประ) เนื่องจากการไหลของกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น จึงไม่เกิดการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้า (voltage loss, $\eta(j_{cell})$) ในระหว่างการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง เมื่อมีการต่อโหลดหรือตัวต้านทานเข้าไปในระบบจะเกิดการไหลของกระแสไฟฟ้า จากการเปลี่ยนแปลงของเส้นกราฟจะเห็นการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าเกิดขึ้น 3 ช่วงของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ต่างกัน ในช่วงที่ 1 เป็นช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ (low current density) จะสังเกตเห็นเส้นกราฟมีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจนซึ่งมีความสัมพันธ์กับกลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นระหว่างแอโนดกับแก๊สไฮโดรเจน หรือแคโทดกับแก๊สออกซิเจน เพื่อให้ไอเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านพลังกระตุ้นในชั้นอิเล็กโทรด จึงเรียกว่า การสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันการกระตุ้น (activation polarization loss [η_{act}]) โดยจะขึ้นกับชนิดของวัสดุและลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค การสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าในช่วงที่ 2 เกิดขึ้นในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าปานกลาง (intermediate current density) เรียกว่า การสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันความต้านทานของโอห์ม (ohmic polarization loss [η_{ohm}]) มีสาเหตุจากผลของความต้านทานการนำไอออนในชั้นของสารอิเล็กโทรไลต์ และความต้านทานการนำไอเล็กตรอนในชั้นอิเล็กโทรดซึ่งอาจเกิดจากปริมาณรูพรุนที่สูง การเกิดเฟสของ

จนวนไฟฟ้า ความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ และการเชื่อมต่อที่น้อยของเฟสโลหะในชั้นอิเล็กโทรด ส่วนความต้านทานในช่วงที่ 3 เป็นช่วงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง (high current density) เป็นผลจากอัตราการแพร่ของแก๊สผ่านชั้นอิเล็กโทรด จึงเรียกว่า การสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันความเข้มข้น (concentration polarization loss [η_{conc}]) ด้วยเหตุนี้การสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้ารวม (η_{tot}) หมายถึง ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ลดลงจากการเกิดขึ้นของโพลาไรเซชันทั้ง 3 แบบ สามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ในสมการที่ 2-22 และ 2-23

$$E^0 = V(j) + \eta_{tot} \quad (2-23)$$

$$E^0 = V(j) + \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc} \quad (2-24)$$

เมื่อ $V(j)$ หมายถึง ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากเซลล์ อย่างไรก็ตามการอธิบายการสูญเสียของความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันทั้ง 3 ช่วงที่กล่าวมา ไม่สามารถเจาะจงหรือแยกได้ว่า ในแต่ละช่วงมีสาเหตุจากโพลาไรเซชันเพียงอย่างเดียว นั่นคือ สามารถเกิดโพลาไรเซชันทั้ง 3 แบบได้ในทุกช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า แต่การเกิดโพลาไรเซชันแต่ละแบบจะมีผลชัดเจนในช่วงใดช่วงหนึ่ง โดยได้แสดงรายละเอียดเกี่ยวกับการเกิดโพลาไรเซชันทั้ง 3 แบบในหัวข้อ 2.3.6.1-2.3.6.3

2.3.6.1 โพลาไรเซชันการกระตุ้น

โพลาไรเซชันการกระตุ้น หรือโพลาไรเซชันทางเคมี (chemical polarization) เป็นการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้า เนื่องจากการข้ามของอิเล็กตรอนผ่านชั้นพลังงานกระตุ้นในขั้วอิเล็กโทรด โดยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อโมเลกุลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยามีพลังงานสูงกว่าพลังงานกระตุ้น ปฏิกิริยาที่มีพลังงานกระตุ้นสูง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีจะน้อย ทำให้เกิดการโพลาไรเซชันการกระตุ้นมาก การเพิ่มอุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่สามารถลดพลังงานกระตุ้น ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีมากขึ้น (Singhal & Kendall, 2003) การสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันการกระตุ้นของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีสามารถอธิบายโดย Butler-Volmer ในสมการที่ 2-24

$$j_{cell} = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a nF \eta_{act}}{RT}\right) - \left(\exp\left(-\frac{\alpha_c nF \eta_{act}}{RT}\right)\right) \right] \quad (2-25)$$

เมื่อ j_{cell} คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า

j_0 คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน

α_a คือ สัมประสิทธิ์การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ขั้วแอโนด

α_c คือ สัมประสิทธิ์การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทด

F คือ ผลคูณของเลขอาโวกาโดรกับประจุ 1 อิเล็กตรอน (96,485 คูลอมป์ต่อโมล)

n คือ จำนวนอิเล็กตรอนต่อโมเลกุล H_2 (เท่ากับ 2 อิเล็กตรอนต่อโมเลกุล)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊สจะมีค่าเท่ากับ 8.314 จูลต่อโมล-เคลวิน

T คือ อุณหภูมิแก๊ส (เคลวิน)

จากสมการที่ 2-23 เมื่อพิจารณาช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าน้อยมาก โดยกำหนด $x = \frac{\alpha_a nF \eta_{act}}{RT}$ แล้วใช้หลักการของอนุกรมกำลัง (power series) จะได้ $e^x \cong 1 + x$ ทำให้สามารถเขียนสมการที่ 2-25 ได้เป็น

$$j_{cell} = j_0 \left[\left(\frac{\alpha_a nF \eta_{act}}{RT} + 1 \right) - \left(-\frac{\alpha_c nF \eta_{act}}{RT} + 1 \right) \right] \quad (2-26)$$

เมื่อจัดรูปแบบสมการที่ 2-24 ให้การสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันการกระตุ้นเป็นฟังก์ชันของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและ $\alpha_a + \alpha_c = 1$ ดังนั้นจึงแสดงความสัมพันธ์ดังกล่าวได้ในสมการที่ 2-26

$$\eta_{act} = \frac{j_{cell}}{j_0} \left(\frac{RT}{(\alpha_a + \alpha_c)nF} \right) = \frac{j_{cell}}{j_0} \left(\frac{RT}{nF} \right) \quad (2-27)$$

จากสมการที่ 2-26 จะเห็นว่า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแปรผันตรงกับการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันการกระตุ้น โดยมีความสัมพันธ์แบบเป็นเส้นตรง และไม่ขึ้นกับการเคลื่อนที่ของประจุ ($\alpha_a + \alpha_c$) จากสมการที่ 2-24 เมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้นจะเห็นว่าการเพิ่มขึ้นหรือลดลงของกลุ่ม $\exp\left(\frac{\alpha_a nF \eta_{act}}{RT}\right)$ จะมีผลทำให้กลุ่ม $\left(\exp\left(-\frac{\alpha_c nF \eta_{act}}{RT}\right)\right)$ เกิดการ

เปลี่ยนแปลงในทางตรงข้ามเสมอ ดังนั้นจึงสามารถเลือกพิจารณาแค่เพียงกลุ่มเดียว ดังแสดงในสมการที่ 2-27

$$j_{cell} = j_0 [\exp(\frac{\alpha_a nF \eta_{act}}{RT})] \quad (2-28)$$

เมื่อจัดรูปแบบความสัมพันธ์ของสมการระหว่างการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชัน การกระตุ้นในฟังก์ชันของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า สามารถแสดงในสมการที่ 2-28 (Hayre et al., 2006)

$$\eta_{act} = -\frac{RT}{\alpha_a nF} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha_a nF} \ln j_{cell} = \frac{RT}{\alpha_a nF} \ln(\frac{j_{cell}}{j_0}) \quad (2-29)$$

สมการที่ 2-27 มักถูกเรียกว่า สมการของทาเฟล (Tafel equation) โดยนิยมใช้ในการหาค่า j_0 เมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{act} และ $\ln j_{cell}$

2.3.6.2 โพลาริเซชันความต้านทานของโอห์ม (ohmic polarization)

โพลาริเซชันความต้านทานของโอห์มคือ การสูญเสียของความต่างศักย์ที่เกิดจากผลรวมของความต้านทานของส่วนประกอบในเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ ขั้วแอโนด ($R_{ohm,a}$), ขั้วแคโทด ($R_{ohm,c}$), อิเล็กโทรไลต์ ($R_{ohm,el}$) และวัสดุเชื่อมประสานของเซลล์ ($R_{ohm,int}$) โดยมีการรายงานพบว่า ความต้านทานของโอห์มส่วนใหญ่เกิดจากชั้นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งค่าสภาพความต้านทานที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ของอิเล็กโทรไลต์ (8YSZ) ประมาณ 50 โอห์มต่อเซนติเมตร ในขณะที่ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าของแอโนด (Ni-8YSZ) และแคโทด (LSM) ประมาณ 10^{-2} และ 10^{-4} โอห์มต่อเซนติเมตร ตามลำดับ (Singhal & Kendall, 2003) การสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันความต้านทานของโอห์มแสดงได้ด้วยสมการที่ 2-29

$$\eta_{ohm} = j_{cell} R_{ohm,tot} \quad (2-30)$$

2.3.6.3 โพลาริเซชันความเข้มข้น (concentration polarization)

โพลาริเซชันความเข้มข้นคือ การสูญเสียของความต่างศักย์จากผลของความสามารถในการแพร่ของแก๊สไปยังขั้วอิเล็กโทรด เมื่อพิจารณาการแพร่ (diffusion) ของแก๊สไปยังขั้วแอโนด เพื่อใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า เมื่อการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดสูง มีผลทำให้ความเข้มข้นของ

แก๊สเชื้อเพลิงที่เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (c_R^*) ลดลง เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของแก๊สเริ่มต้น (c_R^0) ความเข้มข้นของแก๊สเชื้อเพลิงที่ขั้วแอโนดจึงลดลง ซึ่งสามารถแสดงด้วยสมการที่ 2-30 หรือ 2-31

$$j_{cell} = -nFD^{eff} \left(\frac{c_R^* - c_R^0}{\delta} \right) \quad (2-31)$$

หรือ

$$c_R^0 - c_R^* = \frac{j_{cell} \delta}{nFD^{eff}} \quad (2-32)$$

อย่างไรก็ตามหากคิดว่าปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดเกิดขึ้นได้สูงมากจนไม่มีความเข้มข้นของแก๊สที่ขั้วเหลืออยู่ ($c_R^* = 0$) สถานการณ์ดังกล่าวทำให้เซลล์สามารถสร้างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจำกัดหรือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (limiting current [j_l]) (Hayre et al., 2006) ดังสมการที่ 2-32

$$c_R^0 = \frac{j_l \delta}{nFD^{eff}} \quad (2-33)$$

เมื่อแทนสมการที่ 2-32 ในสมการที่ 2-31 จะได้เป็น

$$c_R^* = c_R^0 - \frac{j_{cell} \delta}{nFD^{eff}} = \frac{j_l \delta}{nFD^{eff}} - \frac{j_{cell} \delta}{nFD^{eff}} \quad (2-34)$$

ดังนั้นอัตราส่วนระหว่าง c_R^0 / c_R^* จะเป็น

$$c_R^0 / c_R^* = \frac{j_l}{j_l - j_{cell}} \quad (2-35)$$

เมื่อพิจารณาความต่างศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎีของเนินส์ที่ความเข้มข้นแก๊สเริ่มต้น (E^0) และความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากปฏิกิริยาของเซลล์ (E^*) จะเห็นว่า ความแตกต่างของความต่างศักย์ดังกล่าวหมายถึง การสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันความเข้มข้น สามารถแสดงได้ในสมการที่ 2-35 (Minh, 1995; Mench, 2008)

$$\eta_{conc} = (E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{c_R^0}) - (E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{c_R^*}) = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_R^*}{c_R^0} \quad (2-36)$$

เมื่อแทนสมการที่ 2-34 ในสมการที่ 3-35 จะได้

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{j_l}{j_l - j_{cell}} \quad (2-37)$$

สมการที่ 3-35 แสดงให้เห็นว่า $j_{cell} < j_l$ เสมอ และเมื่อ $j_{cell} \ll j_l$ มีผลทำให้การสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันความเข้มข้นน้อยมาก ในขณะที่ $j \rightarrow j_l$ ค่าการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันความเข้มข้นจะสูงขึ้น ด้วยเหตุนี้การสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันความเข้มข้นจึงแสดงผลกระทบชัดเจนในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง (Hayre et al., 2006)



บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

วิธีการดำเนินงานวิจัยนี้ถูกแบ่งออกเป็น 4 ส่วนหลัก เพื่อให้งานวิจัยสามารถดำเนินไปได้อย่างต่อเนื่อง และเป็นระบบ ดังนี้

ส่วนที่ 1 เป็นการศึกษาลักษณะเฉพาะ ลักษณะ โครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติของอะลูมินา (Al_2O_3) และวัสดุผสมนิกเกิลออกไซด์-นิกเกิลสปิเนล ($\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$) เพื่อพิจารณาความเป็นไปได้ในการนำไปใช้เป็นตัวรองรับ

ส่วนที่ 2 เป็นการศึกษาการขึ้นรูปชั้นแอโนดด้วยเทคนิคพิมพ์สกรีน (screen printing) บนตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ โดยพิจารณาผลของปริมาณของแข็ง (solid content) ของสารผสมนิกเกิลเซอร์เมต (Nickel cermet [Ni-8YSZ]) ในสารละลายเทอร์พีนอล (terpineol) ต่อความเรียบ ความสม่ำเสมอ และลักษณะ โครงสร้างทางจุลภาคของชั้นเคลือบแอโนด หลังการเผาอบที่ 1400 องศาเซลเซียส และหลังการเผาแบบรีดักชัน ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน

ส่วนที่ 3 เป็นการศึกษาการขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์ของสารประกอบออกไซด์เซอร์โคเนียที่เจือด้วยอิตเทรียในปริมาณ 8 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (8 mol% yttria-stabilized zirconia [8YSZ]) ด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติก (Electrophoretic deposition [EPD]) โดยพิจารณาผลของเวลาและความต่างศักย์ไฟฟ้าต่อความหนา ความเรียบ และลักษณะ โครงสร้างทางจุลภาค หลังการเผาอบ

ส่วนที่ 4 เป็นการศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แอโนดของ Ni-8YSZ และสารอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ โดยใช้กาวแพลตินัมเป็นตัวแคโทดบนตัวรองรับนิกเกิล-นิกเกิลสปิเนล เพื่อพิจารณาความเป็นไปได้ในการนำมาใช้ที่อุณหภูมิปานกลาง (intermediate temperature) ในช่วง 500-800 องศาเซลเซียส

3.1 การเตรียมตัวรองรับที่มีความพรุน

3.1.1 การเตรียมตัวรองรับอะลูมินา

3.1.1.1 การศึกษาการกระจายตัวของขนาดอนุภาควัตถุดิบ

นำผงอะลูมินา (ความบริสุทธิ์ 99.9%, บริษัทเซอร์นิค อินเตอร์เนชั่นแนล จำกัด) มาศึกษาการกระจายตัวของขนาดอนุภาคด้วยเครื่องวัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (Malvern รุ่น Mastersizer 2000+Hydro 2000 MU) โดยนำผงอะลูมินาจำนวน 1 กรัม มากระจายตัวในน้ำที่ปราศจากไอออน (de-ionized water) ปริมาณ 200 มิลลิลิตร แล้วนำไปวัดขนาดและการกระจายตัวของอนุภาค โดยหยดสารผสมที่เตรียมลงในช่องใส่สารที่มีใบพัดปั่นและตัวสั่นแบบอัลตราโซนิก (ultrasonic) เพื่อช่วยให้อนุภาคของผงอะลูมินากระจายตัวได้ดี จากนั้นทำการวิเคราะห์ค่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาค และบันทึกค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาค

3.1.1.2 การศึกษาการลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของวัตถุดิบ

การเตรียมผงอะลูมินาในการทดสอบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค โดยนำผงอะลูมินา 1 กรัม มากระจายในตัวกลางอะซีโตน (acetone) ปริมาตร 50 มิลลิเมตร โดยวางบนเครื่องสั่นแบบอัลตราโซนิก เพื่อให้อนุภาคผงที่เกาะกัน (agglomerate) สามารถกระจายตัวได้ดีขึ้น นำผงที่กระจายอยู่ในอะซีโตนมาหยดลงบนแผ่นสไลด์ รอให้ระเหยแล้วนำไปเคลือบผิวด้วยทอง โดยใช้เทคนิคสปัตเตอริง (sputtering) จากนั้นนำชิ้นงานมาวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (JEOL รุ่น JSM-5410LV) โดยใช้เทคนิคการตรวจจับสัญญาณภาพแบบสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron [SE])

3.1.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงวัตถุดิบ

ในการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของผงอะลูมินาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ สามารถเตรียมตัวอย่างโดยบรรจุผงอะลูมินาลงในที่ใส่ตัวอย่างทดสอบ (holder ring) ใช้ใบมีดเกลี่ยผิวหน้าตัวอย่าง เพื่อให้ผิวหน้าเรียบ จากนั้นนำผงตัวอย่างไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง PANalytical รุ่น X' Pert PRO MPD ที่เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction technique) ในช่วงมุม 2 Theta เท่ากับ 20-80 องศา ที่ความละเอียดของการเพิ่มมุม (step size) เป็น 0.0167 และเวลาในการรับสัญญาณในแต่ละมุม (time/step) เป็น 5.08 วินาที

3.1.1.4 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างและการศึกษาสมบัติของชิ้นงาน

1. การบดผสมและขึ้นรูปผงวัตถุดิบเริ่มต้น

นำผงอะลูมินามาบดผสมแบบเปียกโดยใช้น้ำเป็นตัวกลางในการบดและเติมโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ในปริมาณ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (polyvinyl alcohol, $[-CH_2CH(OH)-]_n$, มวลโมเลกุล (Mw) = 85,000-146,000 กรัม/โมล, บริษัท Aldrich Chemical Company, Inc.) เพื่อช่วยให้ผงอะลูมินาหลังการอบแห้งสามารถยึดเกาะกันในขั้นตอนการอัดขึ้นรูป โดยบดด้วยเครื่องบดความเร็วสูง (high speed mill) เป็นเวลา 20 นาที จากนั้นนำสารผสมหลังการบดมาอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เพื่อระเหยตัวกลางในการบดออกไป นำสารผสมแห้งมาร่อนผ่านตะแกรงขนาด 200 เมช เพื่อให้อนุภาคผงที่เกาะตัวกันหลังการอบแห้งสามารถกระจายตัวออกจากกัน

2. การอัดขึ้นรูปชิ้นงาน

นำผงอะลูมินาซึ่งผ่านการร่อนเรียบร้อยแล้ว ไปอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิกชนิดแรงอัดด้านเดียว โดยการอัดขึ้นด้วยแบบพิมพ์ทรงกระบอกที่ทำจากเหล็กกล้า ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร โดยชั่งสารผสม 0.40 กรัมต่อการอัดขึ้นรูป 1 เม็ด ในการอัดขึ้นรูปจะใช้กำลังอัดที่ 100 เมกกะปาสกาล (MPa) เป็นเวลา 10 วินาที ชิ้นงานหลังการอัดขึ้นรูปจะมีความหนาประมาณ 1.1 มิลลิเมตร

3. การเผาอบผืนึก

การเผาอบผืนึกเป็นขั้นตอนหนึ่งในกระบวนการผลิตเซรามิก อนุภาคจะเกิดการผืนึกเป็นเกรน ทำให้รูพรุนภายในชิ้นงานลดลงและมีความแข็งแรงมากขึ้น อะลูมินาหลังการขึ้นรูปถูกเผาอบผืนึกที่อุณหภูมิ 1400, 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้เตาไฟฟ้าที่สามารถทนอุณหภูมิสูง ชิ้นงานจะถูกวางในถ้วยอะลูมินา ในระหว่างการเผาอบผืนึกจะต้องปิดฝาถ้วยอะลูมินาด้วยแผ่นอะลูมินา เพื่อป้องกันการปนเปื้อนของสารประกอบอื่นที่อาจเกิดขึ้นภายในเตาระหว่างการเผาอบผืนึก ซึ่งมีผลทำให้สมบัติของชิ้นงานเปลี่ยนแปลง

4. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกหลังการเผาอบผืนึก

นำชิ้นงานหลังการเผาอบผืนึกที่ 1400, 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส มาขัดผิวหน้าด้วยเครื่องขัดชิ้นงาน (Mecapol รุ่น P 320) เพื่อให้ผิวหน้าเรียบสม่ำเสมอและได้ระนาบ จากนั้นนำมาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชิ้นงานตัวอย่างด้วยเครื่องทดสอบที่ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ในช่วงมุม 2 Theta เท่ากับ 20-80 องศา ที่ความละเอียดของการเพิ่มมุม (step size) เป็น 0.0167 และเวลาในการรับสัญญาณในแต่ละมุมเป็น 5.08 วินาที

5. การศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคหลังการเผาอบผก

นำชิ้นงานอะลูมินาซึ่งผ่านการเผาอบผกเรียบร้อยแล้วมาขัดผิวหน้าด้วยเครื่องขัดเพื่อให้ผิวหน้าเรียบสม่ำเสมอและได้ระนาบ จากนั้นนำชิ้นงานไปกัดผิวด้วยความร้อน (thermal etching) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการเผาอบชิ้นงาน 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (Goldstein, et al., 2003) เพื่อให้สามารถมองเห็นรอยต่อของเกรน และลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค ที่ทิ้งไว้ให้เย็นตัวแล้วนำออกจากเตาเผา ทำความสะอาดชิ้นงานอีกครั้งด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที แล้วจึงนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที ชิ้นงานที่ผ่านการกัดผิวด้วยความร้อนจะต้องเคลือบผิวหน้าด้านที่ขัดผิวด้วยทอง โดยใช้เทคนิคสปัตเตอริง (sputtering) จากนั้นนำชิ้นงานวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (scanning electron microscope [SEM]) โดยใช้การตรวจจับสัญญาณภาพแบบสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

6. การหาปริมาณรูพรุนปรากฏ (apparent porosity) โดยใช้หลักการของอาร์คิมิดีส (Archimedes's principle)

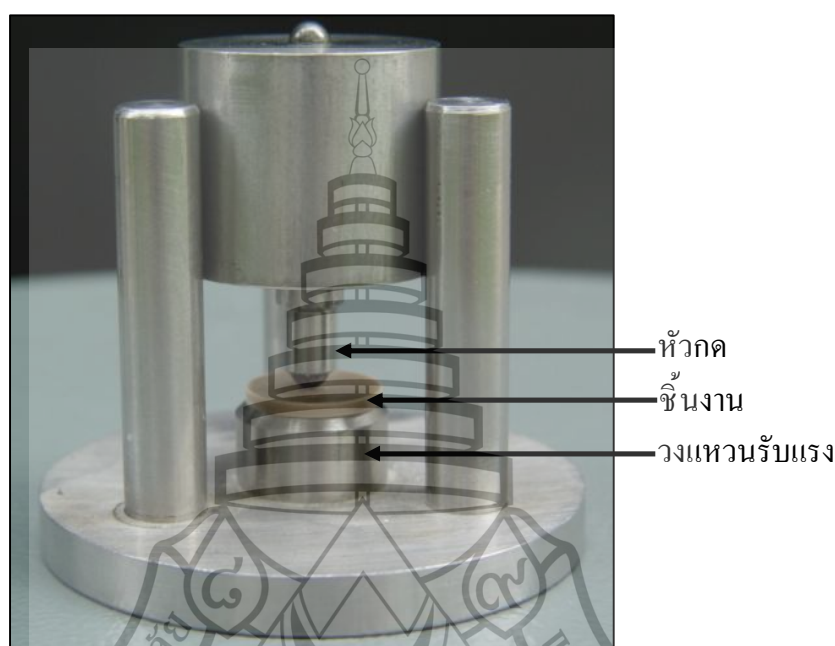
เนื่องจากวัสดุที่ใช้ทำตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งควรมีปริมาณรูพรุนที่เหมาะสมเพื่อเป็นช่องทางให้แก๊สไหลผ่านได้ ดังนั้นการศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาอบผกที่มีผลต่อปริมาณรูพรุนของชิ้นงานอะลูมินาจึงเป็นอีกปัจจัยที่มีความสำคัญในการศึกษา โดยการวัดปริมาณรูพรุนของชิ้นงานก่อนการเผาอบผกสามารถคำนวณตามหลักการของอาร์คิมิดีส ดังแสดงได้จากสมการ 3-1

$$P_{\text{apparent}} = \frac{(M - D)}{(M - S)} \times 100\% \quad (3-1)$$

เมื่อ	P_{apparent}	คือ ปริมาณรูพรุนปรากฏ (%)
	M	คือ น้ำหนักเปียก (กรัม)
	D	คือ น้ำหนักแห้ง (กรัม)
	S	คือ น้ำหนักที่ชั่งในน้ำ (กรัม)

7. การวัดความต้านแรงดัด (flexural strength)

การวัดค่าความต้านแรงดัดของชิ้นงาน ในงานวิจัยนี้ทดสอบด้วยเครื่อง Universal testing machine (Instron รุ่น 5566) โดยใช้หัวกดแบบ ball-on-ring ดังแสดงในภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 หัวกดแบบ ball-on-ring

ในการทดสอบจะใช้ชิ้นงานอะลูมินาที่ผ่านการเผาอบผกที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งชิ้นงานอะลูมินาจะเป็นทรงกระบอกมีความยาวเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วง 13.21-14.56 มิลลิเมตร ความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร ค่าความยาวเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาของชิ้นงานที่แตกต่างกัน เนื่องจากการเผาอบผกที่อุณหภูมิต่างกัน ทำให้การหดตัวของชิ้นงานต่างกัน ชิ้นงานจะถูกวางไว้บนวงแหวนทรงกระบอก จากนั้นทดสอบโดยการกดชิ้นงานด้วยเครื่อง Universal testing machine (UTM) ในการทดสอบจะใช้อัตราเร็วของการกดที่ 0.5 มิลลิเมตรต่อนาที ซึ่งการทดสอบชิ้นงานในแต่ละเงื่อนไขการเตรียมจะทำซ้ำ 10 ชิ้นงานเพื่อหาค่าเฉลี่ยที่แม่นยำ โดยผลการทดสอบที่ได้จากการทดสอบจะนำมาคำนวณหาค่าความเค้นสูงสุด ด้วยสมการของ Kirstein และ Woolley (Ishida, et al., 2005) ดังสมการที่ 3-2

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

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

8. การศึกษาความเสถียรระหว่างชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ กับตัวรองรับอะลูมินา โพลีไวนิลบิวทียรอล (polyvinylbutyral [PVB]) ที่มีมวลโมเลกุลประมาณ 170,000 ถึง 250,000 กรัมต่อโมล ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นสารยึดเหนี่ยว (binder) ถูกละลายในสารละลายเทอร์พีนอล (terpineol) ที่อัตราส่วน โพลีไวนิลบิวทียรอลเท่ากับ 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากนั้นนำมาผสมกับผง Ni-8YSZ ที่อัตราส่วน Ni-8YSZ เท่ากับ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สารผสมจะถูกนำไปเคลือบบนตัวรองรับอะลูมินาด้วยเทคนิคพิมพ์สกรีน (screen printing) แล้วเผาอบที่ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ชิ้นงานหลังอบผนึกจะถูกนำไปศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดโดยใช้การตรวจจับสัญญาณภาพแบบอิเล็กตรอนทุติยภูมิและการศึกษาการแพร่ระหว่างตัวรองรับอะลูมินาและชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ ด้วยเทคนิครังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน (energy dispersive x-ray [EDX])

3.1.2 การเตรียมตัวรองรับ NiO-NiAl₂O₄

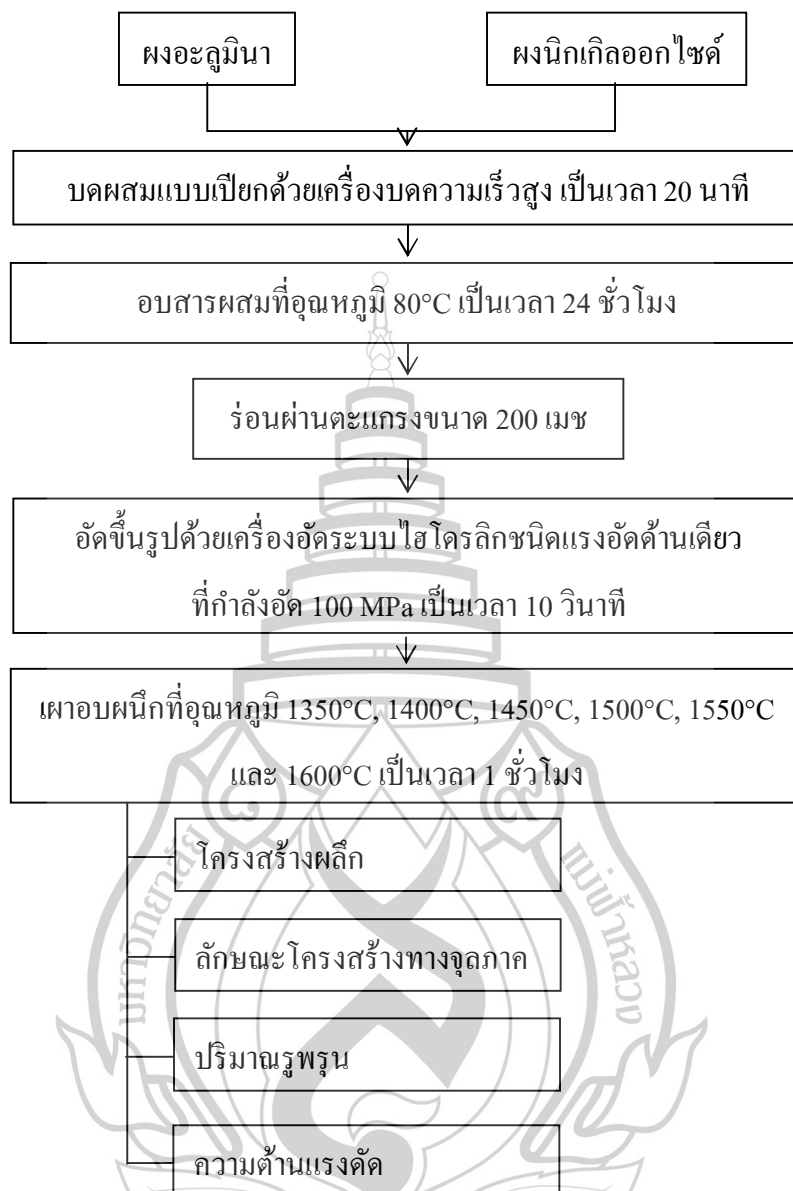
3.1.2.1 การเตรียมตัวอย่างและการศึกษาสมบัติของชิ้นงานก่อนการเผารัดกั้น

การเตรียมสารผสม NiO-NiAl₂O₄ โดยใช้ผงอะลูมินา และผงนิเกิลออกไซด์เป็นวัตถุดิบ ผงทั้งสองถูกผสมด้วยเครื่องบดความเร็วสูง ซึ่งส่วนผสมจะใช้ปริมาณนิเกิลออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.1 เพื่อให้นิเกิลออกไซด์ส่วนหนึ่งเข้าไปแทนที่ในโครงสร้างของอะลูมินา เกิดเป็นสารประกอบนิเกิลสปิเนล และมีการคำนวณเพื่อให้มีนิเกิลออกไซด์อีกส่วนหนึ่งเหลือจากปฏิกิริยาดังกล่าวที่อัตราส่วน 50, 55 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนผสมของอะลูมินาและนิกเกิลออกไซด์เพื่อให้เกิดสารผสมนิกเกิล-นิกเกิลสปีนเนลที่อัตราส่วนต่างๆ หลังการเผาอบผืน

ส่วนผสม (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)		สารผสมหลังการเผาอบผืน (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)		รหัสย่อ
อะลูมินา (Al_2O_3)	นิกเกิลออกไซด์ (NiO)	นิกเกิลออกไซด์ (NiO)	นิกเกิลสปีนเนล (NiAl_2O_4)	
28.86	71.14	50	50	50NO50NS
25.97	74.03	55	45	55NO45NS
23.09	76.91	60	40	60NO40NS

ขั้นตอนการเตรียมสารผสม $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ สามารถแสดงได้ในภาพที่ 3.2 ซึ่งรายละเอียดในแต่ละขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานและจำนวนชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบเหมือนกับการเตรียมชิ้นงานอะลูมินาในหัวข้อ 3.1.1



ภาพที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมสารผสม NiO-NiAl₂O₄

3.1.2.2 การเตรียมตัวอย่างและการศึกษาสมบัติของชิ้นงานก่อนการเฟร็ดคักชัน

สารผสม $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ หลังการเผาอบผงที่อุณหภูมิต่างๆ จะถูกนำไปเฟร็ดคักชันในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 750-800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ชิ้นงานหลังการเฟร็ดคักชันจะนำมาวิเคราะห์สมบัติดังนี้

1. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

ชิ้นงานหลังการเฟร็ดคักชันจะถูกขัดผิวหน้าให้เรียบแล้วนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ในช่วงมุม 2 Theta (θ) เท่ากับ 20-80 องศา ความละเอียดของการเพิ่มมุม (Step size) เป็น 0.0167 และเวลาในการรับสัญญาณในแต่ละมุม (time/step) เป็น 5.08 วินาที

2. การศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค

ชิ้นงานหลังรีดคักชันจะถูกขัดผิวหน้าให้เรียบ มาขัดผิวหน้าด้วยเครื่องขัด เพื่อให้ผิวหน้าเรียบสม่ำเสมอ และได้ระนาบ จากนั้นนำชิ้นงานไปกัดผิวด้วยความร้อน ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการเผาอบชิ้นงานประมาณ 100-200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (Goldstein, et al., 2003) เพื่อให้สามารถมองเห็นรอยต่อของเกรน และลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคแล้วเคลือบผิวหน้าด้วยคาร์บอน จากนั้นนำชิ้นงานวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด โดยใช้การตรวจจับสัญญาณภาพแบบสัญญาณกระเจิงกลับ (back scattering [BS])

3. การหาปริมาณรูพรุนปรากฏ

การวัดปริมาณรูพรุนของสามารถคำนวณตามหลักการของอาร์คิเมเดส ซึ่งมีรายละเอียดขั้นตอนการทดสอบเหมือนกับหัวข้อ 3.1.1.4 ข้อ 6

4. การศึกษาขนาดรูพรุนเฉลี่ย

ชิ้นงาน $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ หลังการเผาอบผงที่ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะถูกขัดผิวหน้าให้เรียบ แล้วนำไปเผาแบบรีดคักชันที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน แล้ววิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน การหาขนาดรูพรุนเฉลี่ยสามารถวิเคราะห์ได้จากการนำภาพถ่ายพื้นผิวชิ้นงานดังกล่าว ด้วยวิธี Line interception

5. การศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (Thermal expansion coefficient [TEC])

การวัดสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนด้วยเครื่องไดลาโตมิเตอร์ (Dilatometer บริษัท NETZSCH รุ่น DIL 402C) เพื่อเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของชิ้นงาน 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS หลังการเฟร็ดคักชัน โดยขึ้นรูปชิ้นงานโดยการอัด

ด้วยแบบพิมพ์ทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร จากนั้นชิ้นงานจะถูกเผาอบผิวกี่ที่ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเฟิร์ดักชั้นที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน แล้วนำชิ้นงานมาตัดให้มีความกว้าง 5 มิลลิเมตร ความยาว 5 มิลลิเมตร และความหนา 2 มิลลิเมตร โดยขั้วกระนาบพื้นผิวทั้งสองด้าน แล้วอบแห้งที่ 110 องศาเซลเซียส แล้วนำตัวอย่างไปทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 25-800 องศาเซลเซียส

6. การศึกษาความต้านแรงคด

ความต้านแรงคดของชิ้นงาน มีรายละเอียดขั้นตอนการทดสอบเหมือนกับข้อ 3.1

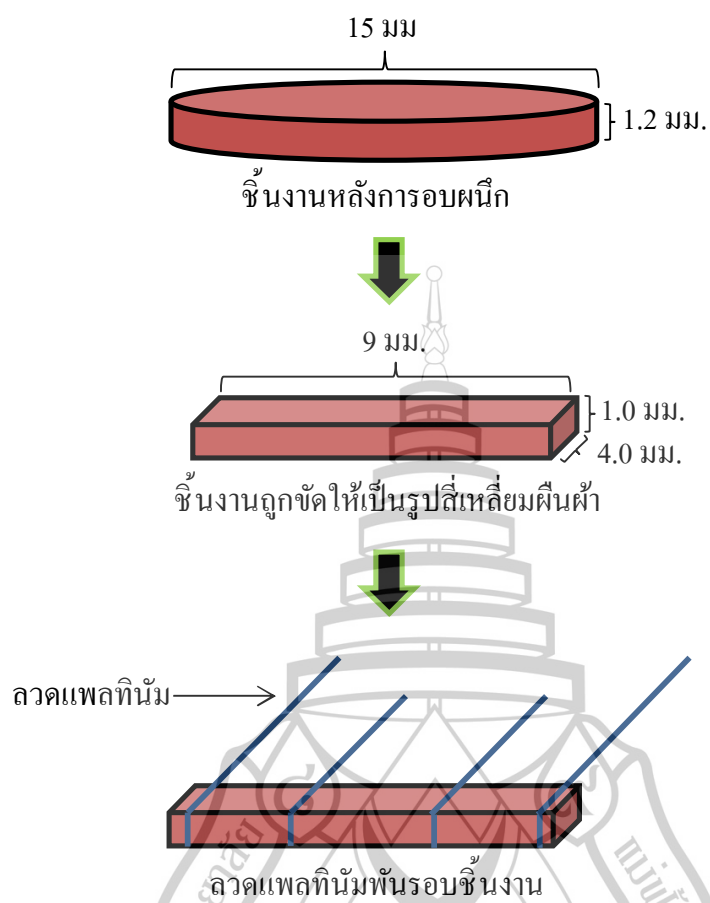
7. การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical conductivity)

นำชิ้นงานหลังการเผาอบผิวกี่ที่อุณหภูมิ 1350-1600 องศาเซลเซียส มาขัดให้เป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้ากว้าง 9 มิลลิเมตรยาว 4 มิลลิเมตร หนา 1 มิลลิเมตร ลวดเพลตทินัมถูกพันรอบชิ้นงานตัวอย่าง แล้วใช้กาวเพลตทินัมช่วยเพิ่มการสัมผัสระหว่างเส้นลวดเพลตทินัมกับชิ้นงาน จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งสามารถแสดงขั้นตอนการเตรียมได้ในภาพที่ 3.3 การวัดค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานทดสอบด้วยวิธีการวัดแบบสี่จุด (four point probe) ชิ้นงานจะถูกใส่เข้าไปภายในเตาไฟฟ้า และมีการจ่ายแก๊สไฮโดรเจนในระบบด้วยอัตรา 20 มิลลิตรต่อนาที ลวดเพลตทินัมคู่นอกจะมีการจ่ายกระแสไฟฟ้า 0.4 มิลลิแอมป์ ส่วนลวดเพลตทินัมคู่ในจะวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า โดยใช้เครื่องมือวัดมัลติมิเตอร์ ดังแสดงในภาพที่ 3.4 เริ่มต้นชิ้นงานจะถูกเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้เหล็กออกไซด์เปลี่ยนเฟสเป็นโลหะนิกเกิล จากนั้นค่าความศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากเครื่องมือวัดมัลติมิเตอร์จะถูกบันทึกผล ซึ่งค่าความต่างศักย์จะถูกวัดในช่วงอุณหภูมิ 500-800 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไปคำนวณค่าการนำไฟฟ้าได้จากสมการที่ 3-3, 3-4 และ 3-5 ตามลำดับ

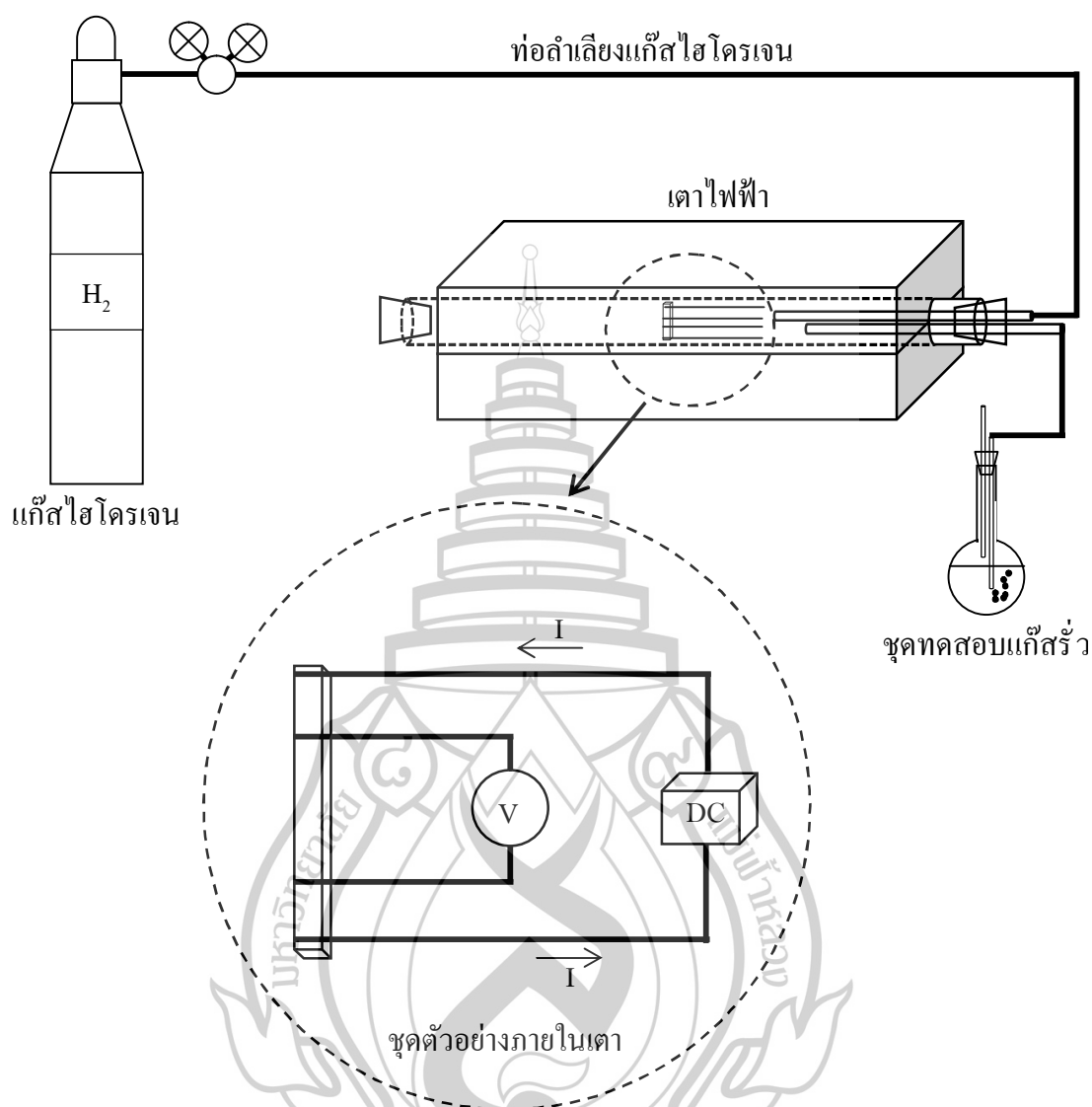
$$I = \frac{V}{R} \quad (3-3)$$

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (3-4)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3-5)$$



ภาพที่ 3.3 ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงาน $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ สำหรับการวัดแบบสี่จุด

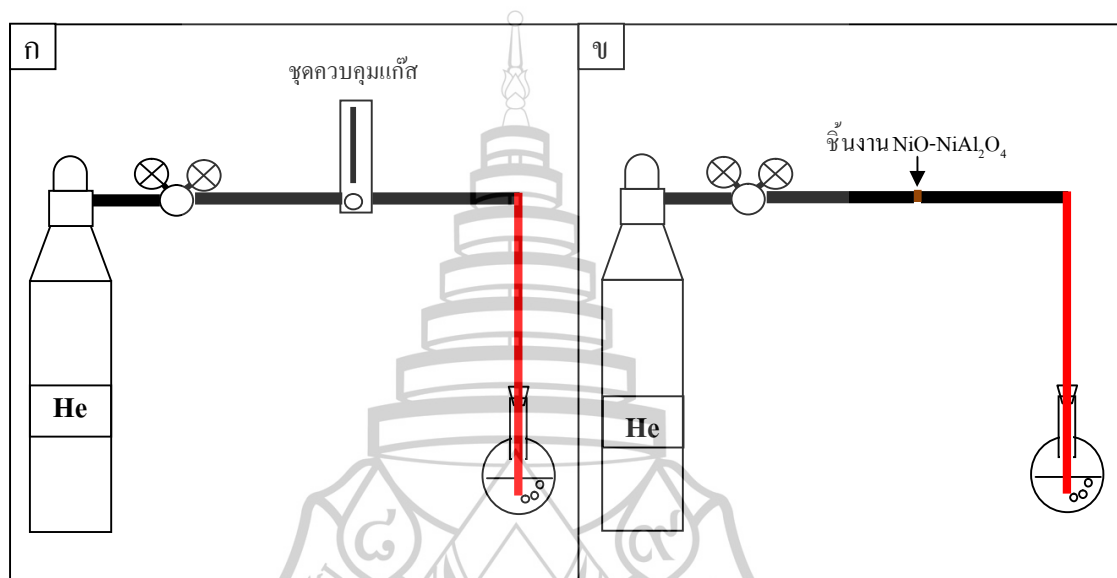


ภาพที่ 3.4 ระบบการวัดการนำไฟฟ้าแบบสี่จุด

8. การศึกษาการซึมผ่านของแก๊ส (Permeability)

เนื่องจากตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงควรมีความพรุนตัวสูง เพื่อให้แก๊สสามารถผ่านเข้าไปในชั้นอิเล็กโทรด แม้ว่าผลของปริมาณรูพรุนและขนาดรูพรุนจะสามารถใช้ในการทำนายแนวโน้มการไหลผ่านของแก๊สได้ แต่เพื่อยืนยันและให้เกิดความเข้าใจผลของปริมาณรูพรุนและขนาดรูพรุนต่อการซึมผ่านของแก๊สผ่านตัวรองรับมากขึ้น จึงได้มีการทดสอบโดยใช้ชิ้นงาน 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS หลังการเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน

สำหรับขั้นตอนการทดสอบเริ่มต้นจะเป็นสร้างกราฟอ้างอิงความสัมพันธ์ของปริมาณฟองอากาศที่เกิดขึ้นกับอัตราการไหลของแก๊สฮีเลียม โดยแก๊สฮีเลียมจะถูกต่อเข้ากับเครื่องควบคุมการไหลของแก๊ส แล้วต่อท่อขาออกกับภาชนะบรรจุน้ำ ดังแสดงในภาพที่ 3.5 ในการศึกษาจะปรับอัตราการไหลของแก๊สแล้วนับจำนวนฟองอากาศที่เกิดขึ้น ผลดังกล่าวจะถูกนำไปสร้างกราฟอ้างอิง



ภาพที่ 3.5 การทดสอบหา (ก) อัตราการซึมผ่านของแก๊สฮีเลียม และ (ข) การซึมผ่านของแก๊สฮีเลียมผ่านตัวรองรับ

ขั้นตอนที่ 2 ชั้นงานจะถูกนำไปติดบนท่อที่เชื่อมต่อกับแก๊สฮีเลียมแล้วต่อท่อขาออกจากชั้นงานมายังภาชนะบรรจุน้ำ ดังแสดงในภาพที่ 3.1x สำหรับถังแก๊สฮีเลียมจะมีตัวควบคุมความดันของแก๊สในการทดสอบจะปรับความดันของแก๊ส แล้วบันทึกจำนวนของฟองอากาศที่เกิดขึ้นที่ความดันในช่วง 0.1-2 บาร์ จำนวนรูพรุนที่เกิดขึ้นที่ความดันต่างๆจะถูกนำไปเทียบเป็นอัตราการไหลของแก๊ส (Q) จากกราฟอ้างอิง จากนั้นนำไปสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สกับการเปลี่ยนแปลงความดัน ซึ่งความดันขาออกจะใช้ความดันที่สภาวะอุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (standard temperature and pressure [STP]) ความชันของกราฟจะนำมาหาค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของแก๊สจากความสัมพันธ์ตามกฎของดาร์ซี (Darcy law) ในสมการที่ 3.6

$$Q = \frac{KA\Delta P}{\eta L} \quad (3-6)$$

เมื่อ Q คือ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนผ่านชั้นงาน (m^3/s)

K คือ สัมประสิทธิ์การซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน (m^2)

A คือ พื้นที่ของชั้นงานที่แก๊สผ่าน (m^2)

ΔP คือ ความแตกต่างของความดันขาเข้าและขาออก (Pa)

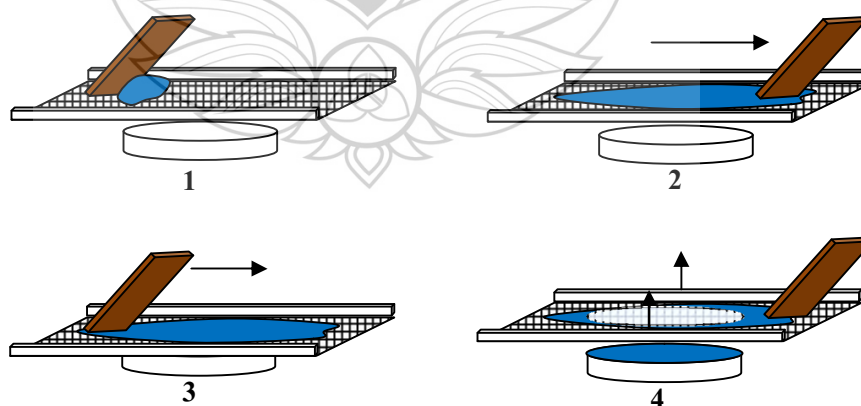
η คือ ความหนืดของแก๊สไฮโดรเจนที่ STP (Pa·s)

L คือ ความหนาของชั้นงาน (m)

3.2 การเคลือบ Ni-YSZ บนตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ ด้วยวิธีการพิมพ์สกรีน

3.2.1 การเตรียมตัวอย่างและการศึกษาสมบัติของชั้นงานหลังเผาอบผนึก

ผลการทดลองในขั้นตอนที่ 3.1 ทำให้สามารถเลือกอัตราส่วนผสม และอุณหภูมิการเผาอบผนึกที่เหมาะสม เพื่อให้วัสดุสามารถให้สมบัติการเป็นตัวรองรับที่ดี การทดลองในส่วนนี้จะเป็นการศึกษาผลของปริมาณของผง Ni-8YSZ ที่อัตราส่วนนิกเกิล 60, 70 และ 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในสารละลายเทอร์พินอลที่มีโพลีไวนิลบิวทิลโรลเป็นสารยึดเหนี่ยว ต่อความเรียบ และความสม่ำเสมอบนผิวเคลือบ Ni-8YSZ ด้วยวิธีการพิมพ์สกรีน โดยใช้ตัวรองรับ 50NO50NS ซึ่งสามารถแสดงขั้นตอนการพิมพ์สกรีนในภาพที่ 3.6



ภาพที่ 3.6 ขั้นตอนการเคลือบโดยวิธีพิมพ์สกรีน

เมื่อได้อัตราส่วนปริมาณของแข็งที่เหมาะสมแล้ว จะถูกนำไปใช้ในการเคลือบบนตัวรองรับ 55NO45NS และ 60NO40NS เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคและปริมาณรูพรุน

3.2.1.1 การศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค

ชั้น Ni-8YSZ ที่ถูกเคลือบบนตัวรองรับ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS ถูกเผาอบที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนนำไปเผาแบบบริดจ์ชั้นที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน จากนั้นชิ้นงานจะถูกนำไปศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวรอยแตก (fractured surface) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยใช้การตรวจจับสัญญาณภาพแบบอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ส่วนบริเวณพื้นผิวของ Ni-8YSZ มีการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน

3.2.1.2 การศึกษาขนาดรูพรุนและปริมาณรูพรุน

ตัวรองรับ NiO-NiAl₂O₄ ที่ผ่านการเคลือบชั้น Ni-8YSZ แล้ว จะถูกเผาอบที่ 1400 องศาเซลเซียส และเผาบริดจ์ชั้นที่ 800 องศาเซลเซียส จากนั้นชิ้นงานจะถูกนำไปวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แล้วนำภาพถ่ายไปวิเคราะห์ขนาดรูพรุนเฉลี่ยด้วยเทคนิค Line interception ในส่วนของปริมาณรูพรุนจะทดสอบโดยใช้โปรแกรมวิเคราะห์ภาพ Image j ซึ่งเป็นเทคนิคที่แสดงความแตกต่างของบริเวณพื้นผิวสว่างกับบริเวณพื้นผิวมืด (contrast) ของรูปภาพลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยภาพถ่ายจะถูกวิเคราะห์ 4 บริเวณ จำนวน 2 รูป แล้วนำไปหาปริมาณรูพรุนเฉลี่ย

3.3 การเคลือบชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ ด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติก (Electrophoretic deposition [EPD])

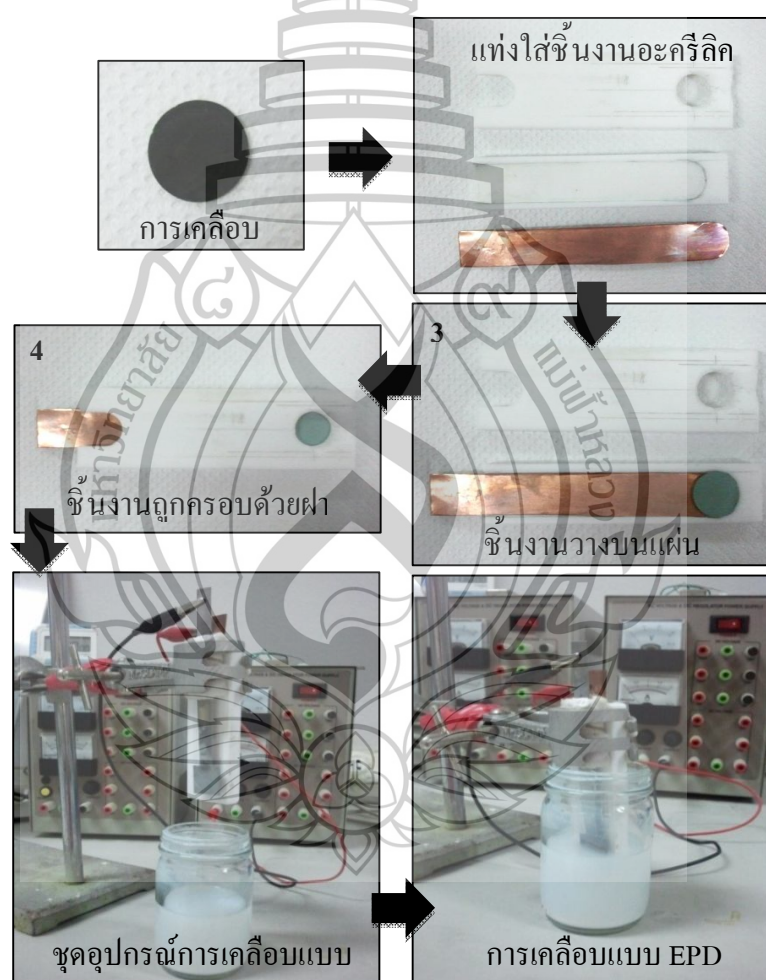
3.3.1 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีการเคลือบแบบอิเล็กโทรโฟเรติก

3.3.1.1 การเตรียมชั้น Ni-8YSZ บนตัวรองรับ NiO-NiAl₂O₄

ตัวรองรับ NiO-NiAl₂O₄ ถูกเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นตัวรองรับจะถูกเคลือบด้วย Ni-8YSZ ด้วยเทคนิคพิมพ์สกรีน แล้วถูกนำมาเผาอบผนึกร่วม (co-firing) ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้านหลังของชิ้นงานที่ไม่มีเคลือบ Ni-8YSZ จะถูกเคลือบด้วยคาร์บอนเพื่อทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าในกระบวนการเคลือบด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติก

3.3.1.2 การเตรียมสารคอลลอยด์ของ 8YSZ

ผง 8YSZ ถูกนำมากระจายตัวในตัวกลางเอทานอล (ethanol) ที่อัตราส่วน 10 กรัมต่อลิตร โดยบดผสมด้วยเครื่องสั่นความเร็วสูงเป็นเวลา 20 นาที แล้วทำให้เกิดการกระจายยิ่งขึ้นด้วยเครื่องอัลตราโซนิก จากนั้นนำไปใช้ในการเคลือบด้วยเทคนิคการสะสมด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติก โดยแสดงขั้นตอนดังกล่าวในภาพที่ 3.7 ซึ่งจะเห็นว่า ชิ้นงานหลังการเคลือบคาร์บอนจะถูกวางไว้บนแผ่นทองแดงซึ่งมีแท่งใส่ชิ้นงานที่ทำจากอะคริลิกห่อหุ้ม จากนั้นจะมีการจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงเข้าไปในระบบ โดยแผ่นทองจะถูกต่อเข้ากับขั้วลบ ในขณะที่แผ่นเหล็กกล้าจะถูกต่อเข้ากับขั้วบวก

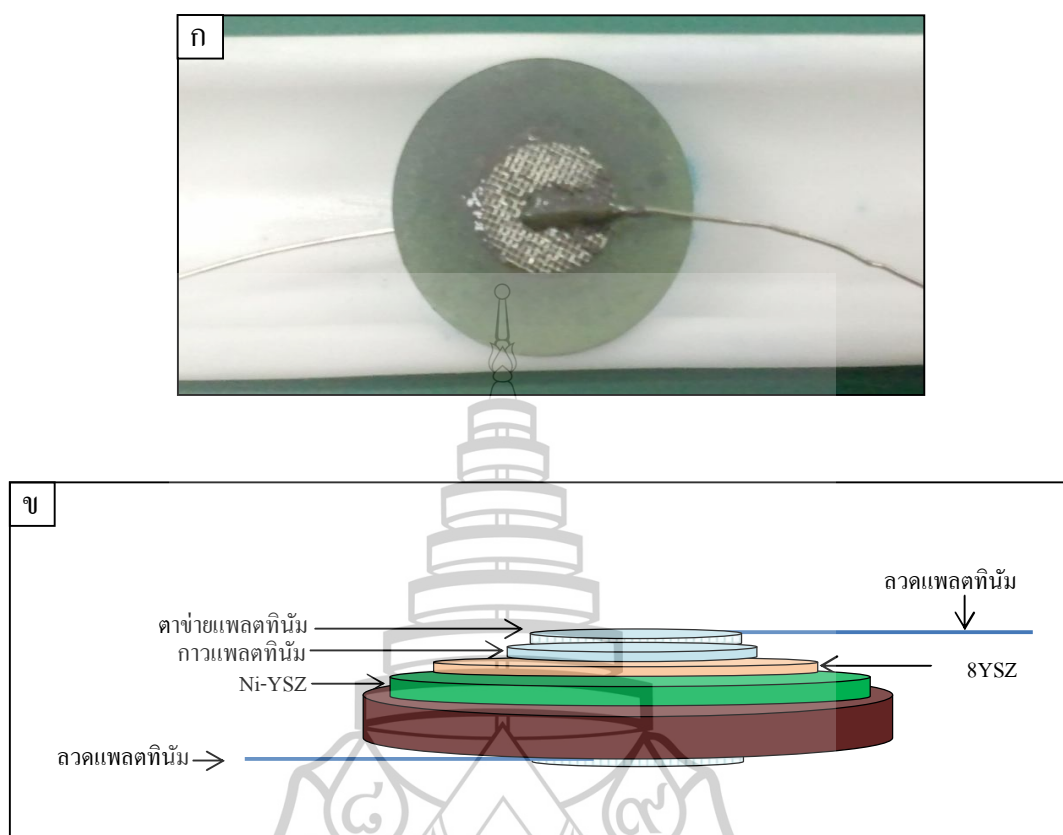


ภาพที่ 3.7 ขั้นตอนการเคลือบด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติก

การทดลองในส่วนนี้จะศึกษาผลของความต่างศักย์ไฟฟ้าและเวลาที่ใช้ในกระบวนการเคลื่อนด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโพเรติก ต่อลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด โดยใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็น 10, 20 และ 30 โวลต์ และใช้เวลาในการเคลือบเป็น 20, 30 และ 40 วินาที จากนั้นทำการเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส และเผารีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการขึ้นอุณหภูมิเป็น 3 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นขึ้นงานหลังการเผาอบผนึกและเผารีดักชันจะถูกวิเคราะห์บริเวณพื้นผิวเคลือบและพื้นผิวรอยแตกจากการตรวจจับของสัญญาณภาพแบบอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ซึ่งมีขั้นตอนรายละเอียดเหมือนกับข้อ 3.1.1

3.4 การทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์ (Cell Performance)

จากการศึกษาในข้อที่ 3.1-3.3 เซลล์เดี่ยวถูกสร้างขึ้นโดยใช้วัสดุผสม $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ เป็นตัวรองรับ และ Ni-8YSZ และ 8YSZ เป็นชั้นแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ ตามลำดับ หลังการเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นการปลดทินัมซึ่งใช้เป็นขั้วแคโทดจะถูกพิมพ์สกรีนบนชั้นอิเล็กโทรไลต์ และมีตาข่ายแพลตทินัมเพื่อช่วยเพิ่มผิวสัมผัสกับลวดแพลตทินัม ดังแสดงในภาพที่ 3.8ก ซึ่งสามารถแสดงส่วนประกอบในแต่ละชั้นของเซลล์เดี่ยวได้ในภาพที่ 3.8ข

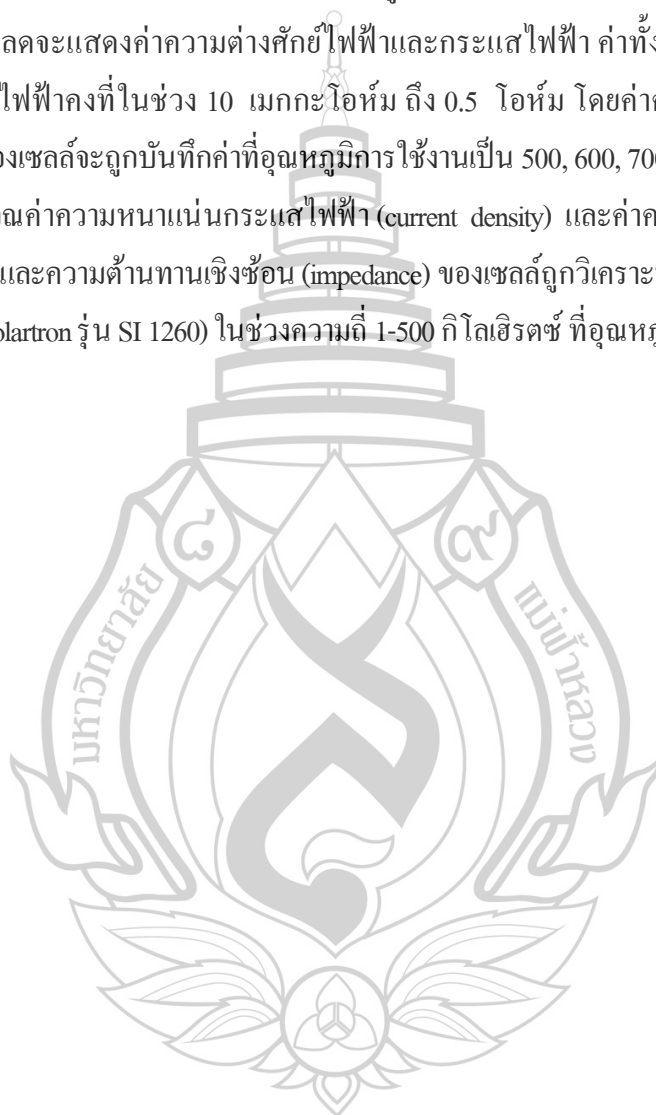


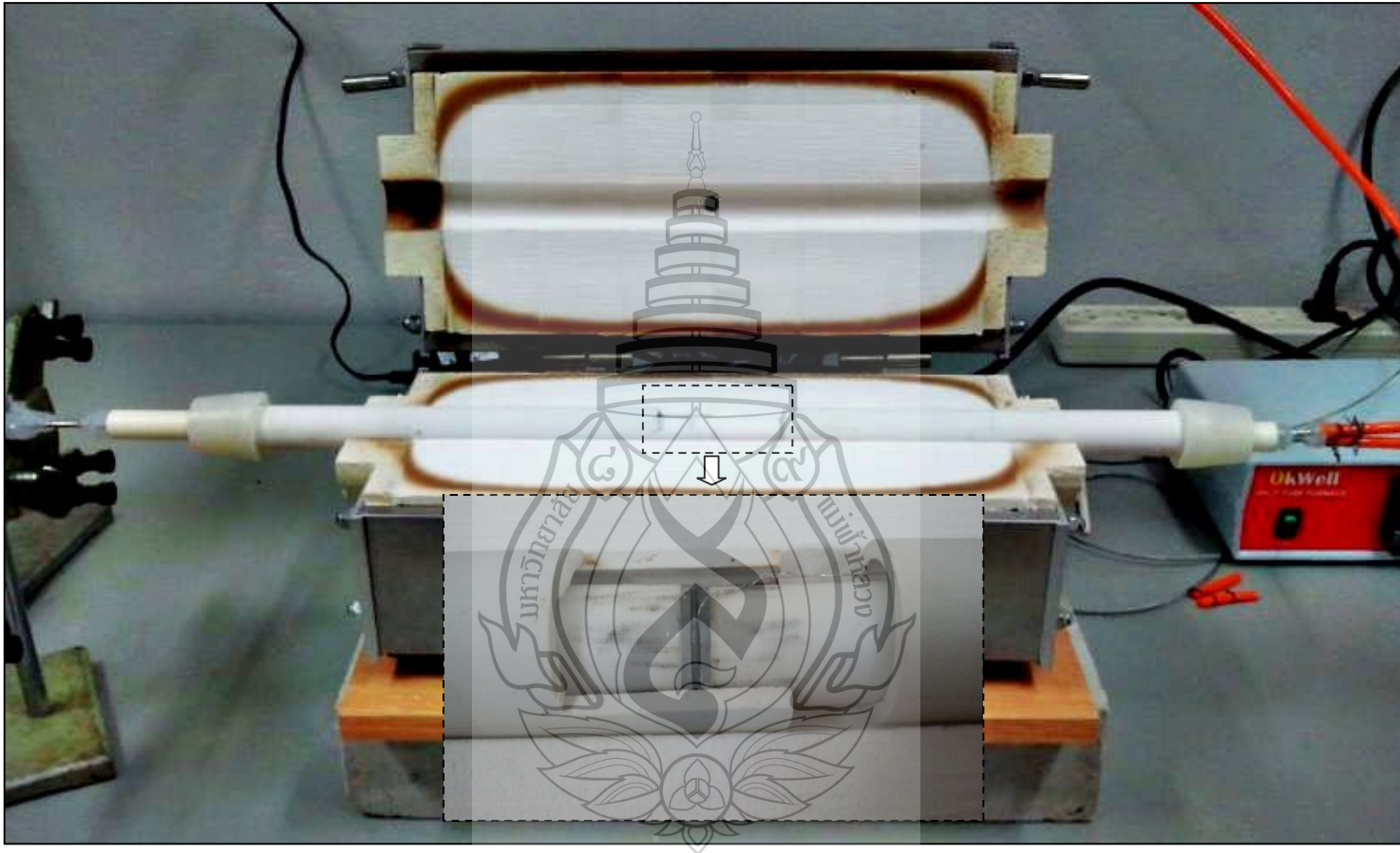
ภาพที่ 3.8 (ก) ภาพพื้นผิวด้านบนของเซลล์เดี่ยว และ (ข) แบบจำลองด้านข้างของเซลล์เดี่ยวสำหรับการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์

เซลล์จะถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส เพื่อให้ลวดแพลตตินัมและชิ้นงานยึดติดกันแน่น จากนั้นชิ้นงานจะถูกวางไว้ในท่อที่มีการออกแบบเพื่อวัดค่าประสิทธิภาพของเซลล์ ซึ่งตอนนี้จะถูกวางไว้ในเตาไฟฟ้า ดังแสดงในรูป 3.9 โดยสามารถแสดงรายละเอียดของส่วนประกอบต่างๆ ภายในเตาได้ในภาพที่ 3.10 ซึ่งระบบการเชื่อมต่อแก๊สเข้าไปยังเตาเพื่อวัดค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสดงได้ในภาพที่ 3.11 ในขณะที่รูปแบบจำลองของระบบการวัดประสิทธิภาพของเซลล์ แสดงได้ในภาพที่ 3.12

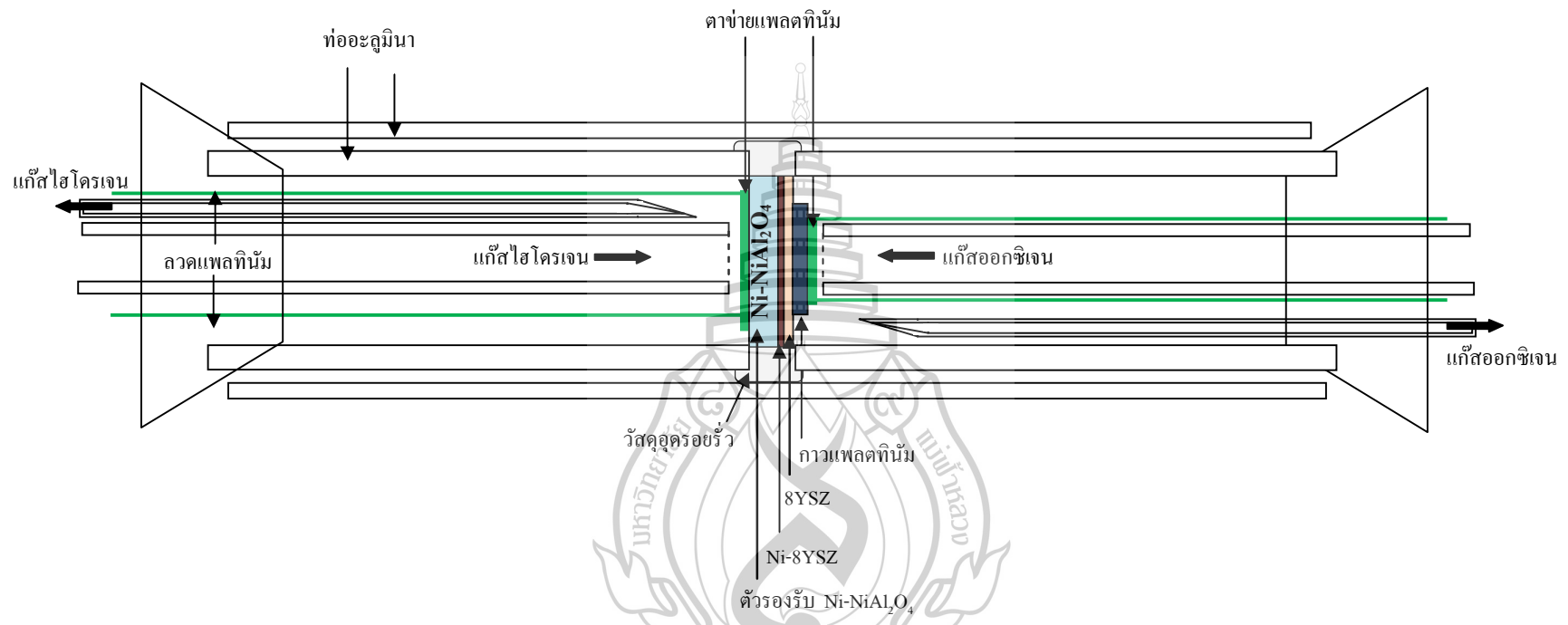
ขั้นตอนการเผาในกระบวนการวัดค่าประสิทธิภาพของเซลล์เริ่มต้นจากการตั้งค่าอุณหภูมิการเผาเป็น 840 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้แก้วชนิดบอโรซิลิเกต (borosilicate glass) เกิดการหลอม แล้วลดอุณหภูมิให้แก้วเย็นตัวที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเริ่มจ่ายแก๊สไนโตรเจน (nitrogen gas) ที่อัตรา 20 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อไล่อากาศในระบบเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ปิดระบบแก๊สไนโตรเจนแล้วเริ่มจ่ายแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนในระบบด้วยอัตรา 20 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในขณะที่เครื่องจำลองภาระโหลด (electronic load) จะสามารถแสดงค่าความ

ต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดของเซลล์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และจะสังเกตเห็นว่า ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดจะมีค่าสูงขึ้น เมื่อเวลาในการจ่ายแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปในระบบนานขึ้น เนื่องจากสารประกอบนิกเกิลออกไซด์ในชั้นแอโนดและตัวรองรับเกิดการเปลี่ยนเฟสเป็นโลหะนิกเกิล ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดจะคงที่ เมื่อการเปลี่ยนเฟสของนิกเกิลออกไซด์เป็นโลหะนิกเกิลเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ จากนั้นเครื่องจำลองภาระโหลดจะถูกตั้งระบบให้ใช้ความดันไฟฟ้าคงที่ โดยเครื่องจำลองภาระโหลดจะแสดงค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า ค่าทั้งสองจะถูกบันทึก เมื่อใช้ความดันทานไฟฟ้าคงที่ในช่วง 10 เมกกะโอห์ม ถึง 0.5 โอห์ม โดยค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้าของเซลล์จะถูกบันทึกค่าที่อุณหภูมิการใช้งานเป็น 500, 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส เพื่อนำมาคำนวณค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density) และค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (power density) และความต้านทานเชิงซ้อน (impedance) ของเซลล์ถูกวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง Impedance spectroscopy (Solartron รุ่น SI 1260) ในช่วงความถี่ 1-500 กิโลเฮิร์ตซ์ ที่อุณหภูมิ 500-800 องศาเซลเซียส

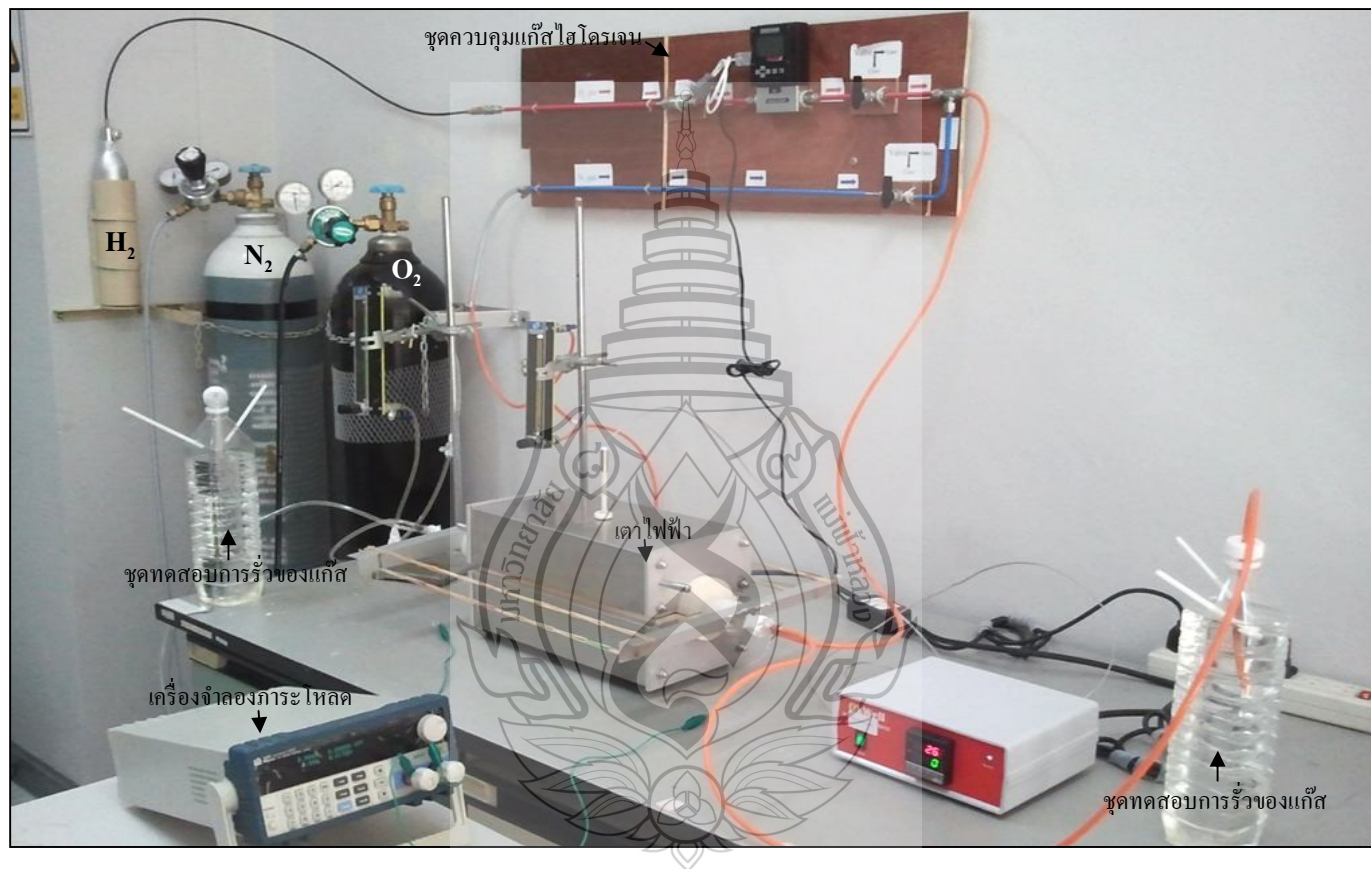




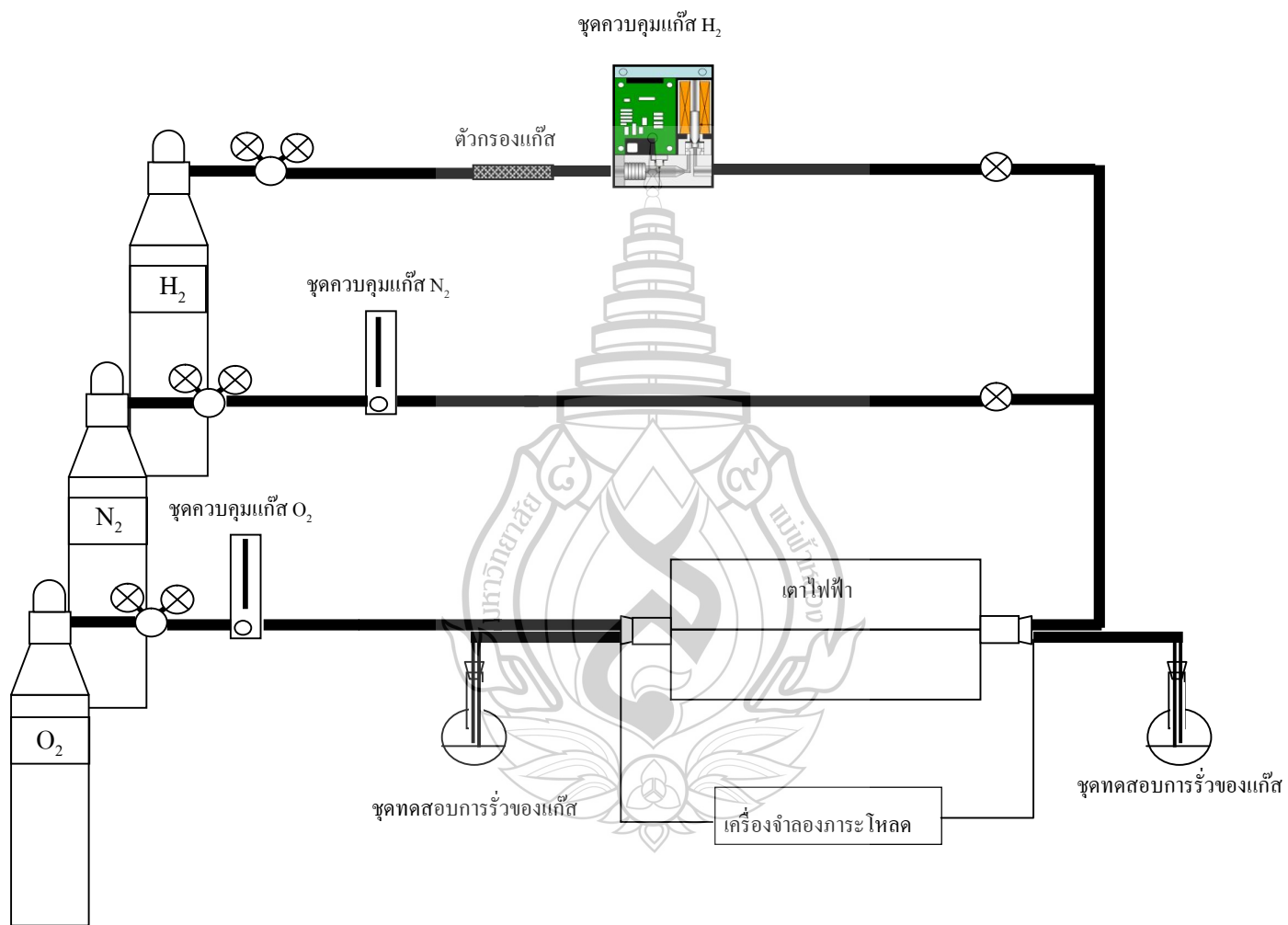
ภาพที่ 3.9 ชุดท่อภายในเตาสำหรับวัดค่าประสิทธิภาพของเซลล์



ภาพที่ 3.10 แบบจำลองชุดท่อภายในเตาสำหรับวัดค่าประสิทธิภาพของเซลล์



ภาพที่ 3.11 การติดตั้งชุดอุปกรณ์สำหรับวัดค่าประสิทธิภาพของเซลล์



ภาพที่ 3.12 แบบจำลองการติดตั้งชุดอุปกรณ์สำหรับวัดค่าประสิทธิภาพของเซลล์

บทที่ 4

ผลการทดลอง

ผลการทดลองในงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 4 ส่วนหลัก เพื่อให้สามารถอธิบายของกระบวนการศึกษาอย่างครบถ้วน และเป็นระบบดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 แสดงผลการศึกษาลักษณะเฉพาะ ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติของสารประกอบอะลูมิเนียมออกไซด์หรืออะลูมินา (Al_2O_3) และวัสดุผสมระหว่างนิกเกิลออกไซด์กับนิกเกิลสปิเนล ($\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$) เพื่อพิจารณาความเป็นไปได้ในการนำไปใช้เป็นตัวรองรับภายนอกในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

ขั้นตอนที่ 2 แสดงผลการศึกษาการขึ้นรูปชั้นแอโนดของนิกเกิลเซอร์เมต (Ni-8YSZ) ด้วยเทคนิคการพิมพ์สกรีน (screen printing) โดยพิจารณาผลของอัตราส่วนของแข็ง (solid content) ของสารผสม Ni-8YSZ ในตัวกลางเทอร์พีนอล (terpineol) ต่อลักษณะความเรียบ ความสม่ำเสมอ และลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นเคลือบแอโนด หลังการเผาอบพูนที่ 1400 องศาเซลเซียส และการเฟิร์ดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน

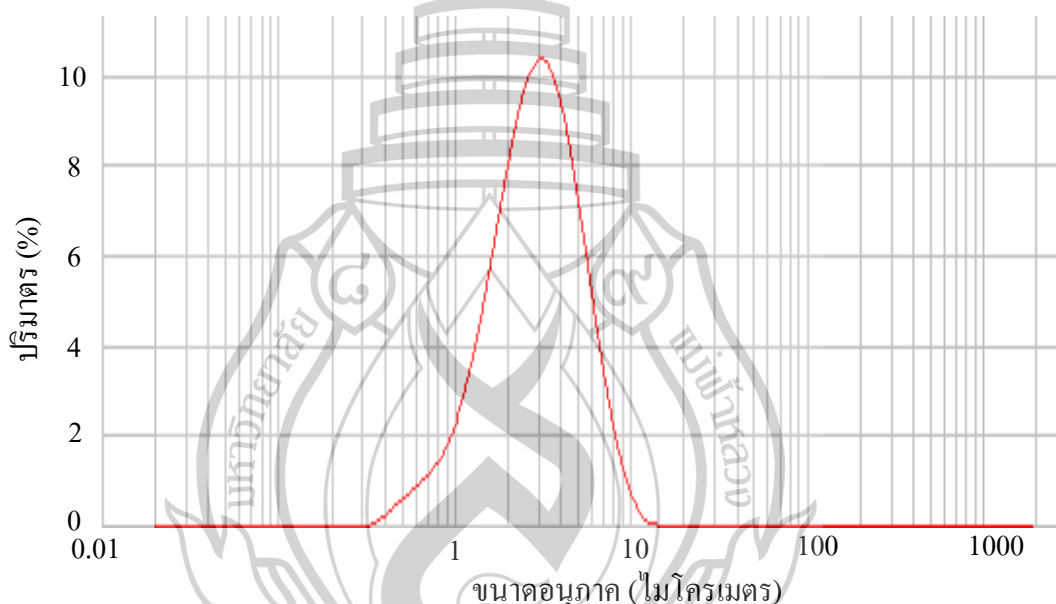
ขั้นตอนที่ 3 แสดงผลการศึกษาการขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์ของเซอร์โคเนียที่ทำให้เสถียรด้วยการเจือจางที่ 8 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (yttria-stabilized zirconia [8YSZ]) ด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติก (Electrophoretic deposition [EPD]) โดยพิจารณาผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า และเวลาในการเคลือบต่อความหนา ความเรียบ และลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชั้น 8YSZ หลังการเผาอบพูนและรีดักชัน

ขั้นตอนที่ 4 การศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์เดี่ยวที่เคลือบชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ และชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ บนตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ ในช่วงอุณหภูมิ 500-800 องศาเซลเซียส

4.1 ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะและสมบัติของตัวรองรับ

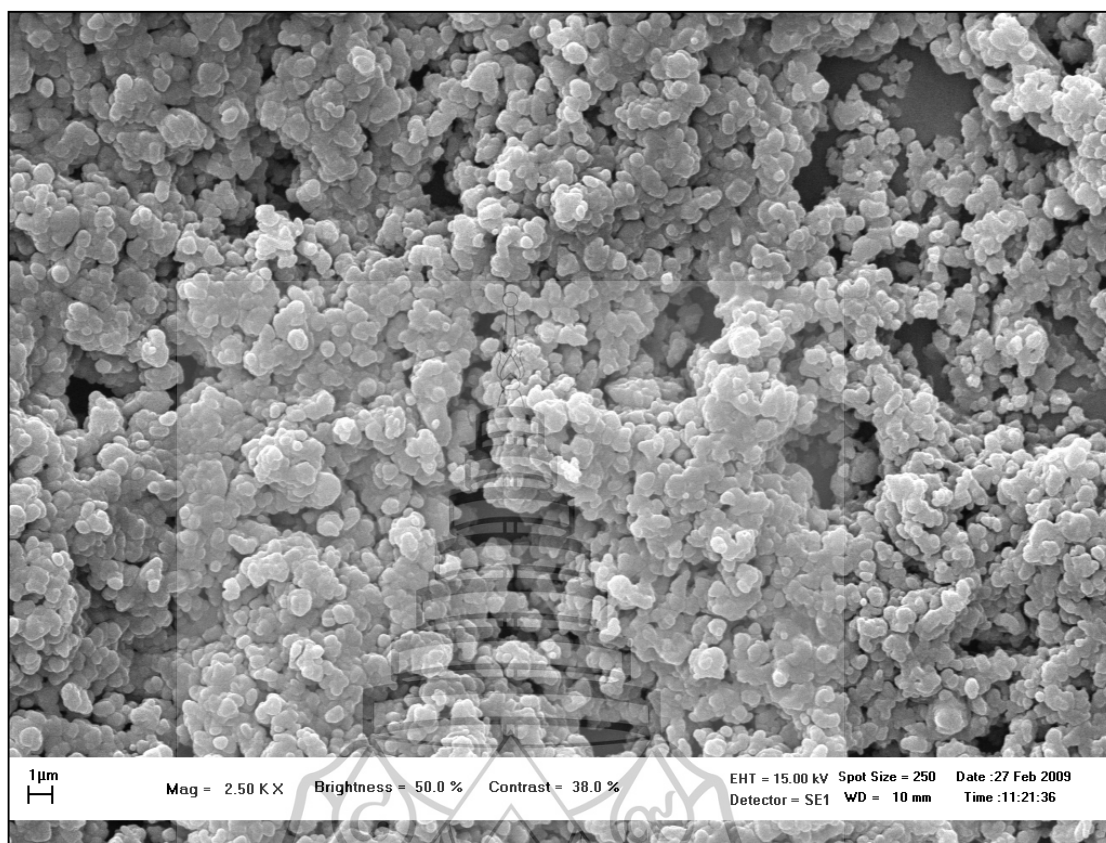
4.1.1 ตัวรองรับอะลูมินา

4.1.1.1 การศึกษาขนาดอนุภาคเฉลี่ยและลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผงอะลูมินา จากการทดสอบวัดการกระจายของขนาดอนุภาคเฉลี่ยของอะลูมินา ด้วยเครื่องวัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาคดังแสดงในภาพที่ 4.1 ผลการทดสอบพบว่า ขนาดอนุภาคผงอะลูมินา มีการกระจายตัวเกิดขึ้นเป็นพีกเดียวในช่วง 0.5-10 ไมโครเมตร โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงอะลูมินา แสดงด้วยค่า $D[4,3]$ เท่ากับ 3.305 ไมโครเมตร



ภาพที่ 4.1 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงอะลูมินา

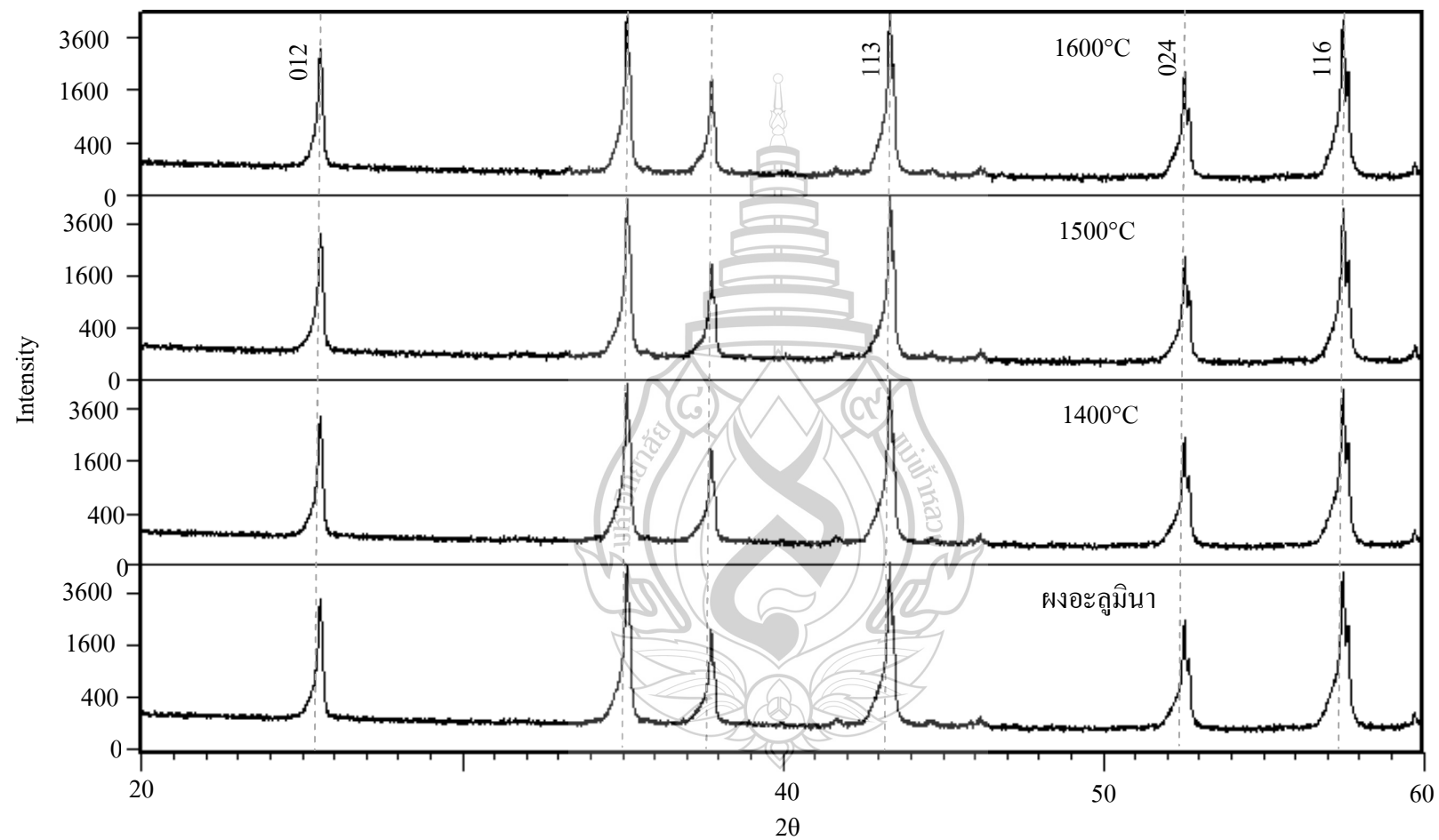
ภาพที่ 4.2 แสดงลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผงอะลูมินา เพื่อยืนยันลักษณะรูปร่างทางกายภาพและขนาดอนุภาคปฐมภูมิ (primary particle) ของผงอะลูมินา โดยจะเห็นว่า ผงอะลูมินามีลักษณะค่อนข้างกลม ขนาดอนุภาคปฐมภูมิอยู่ในช่วงประมาณ 0.5-1.0 ไมโครเมตร อย่างไรก็ตามจะสังเกตเห็นว่า ผงอะลูมินามีการเกาะกันเป็นกลุ่ม (agglomerate) ทำให้ค่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาคและภาพถ่ายจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกวาดมีความแตกต่างกัน เนื่องจากขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่วัดได้จากเครื่องวัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาคจะแสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยของทั้งอนุภาคปฐมภูมิ และอนุภาคที่มีการเกาะกลุ่มกัน



ภาพที่ 4.2 ลักษณะ โครงสร้างทางจุลภาคของผงอะลูมินา

2. การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของอะลูมินาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction technique)

ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของผงอะลูมินาและชิ้นงานอะลูมินา หลังการเผาอบพ่นที่อุณหภูมิ 1400, 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงได้ใน ภาพที่ 4.3 จากผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ระบุว่า ผงอะลูมินามีโครงสร้างผลึกเดี่ยวแบบบรอมโบอีทรอล (Rhombohedral) จาการรหัสอ้างอิง 01-089-7716 ในโปรแกรม X'Pert High Score Plus ในขณะที่ผลการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงานอะลูมินาหลังการเผาอบพ่นในช่วงอุณหภูมิ 1400-1600 องศาเซลเซียส แสดงรูปแบบสเปกตรัมไม่แตกต่างกับรูปแบบสเปกตรัมของผงอะลูมินา โดยระบุโครงสร้างผลึกเดี่ยวแบบบรอมโบอีทรอล ผลการศึกษาดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่า ชิ้นงานอะลูมินามีความเสถียรทางโครงสร้างผลึกที่ดี โดยไม่พบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกเกิดขึ้น ในช่วงอุณหภูมิการเผาอบพ่นดังกล่าว



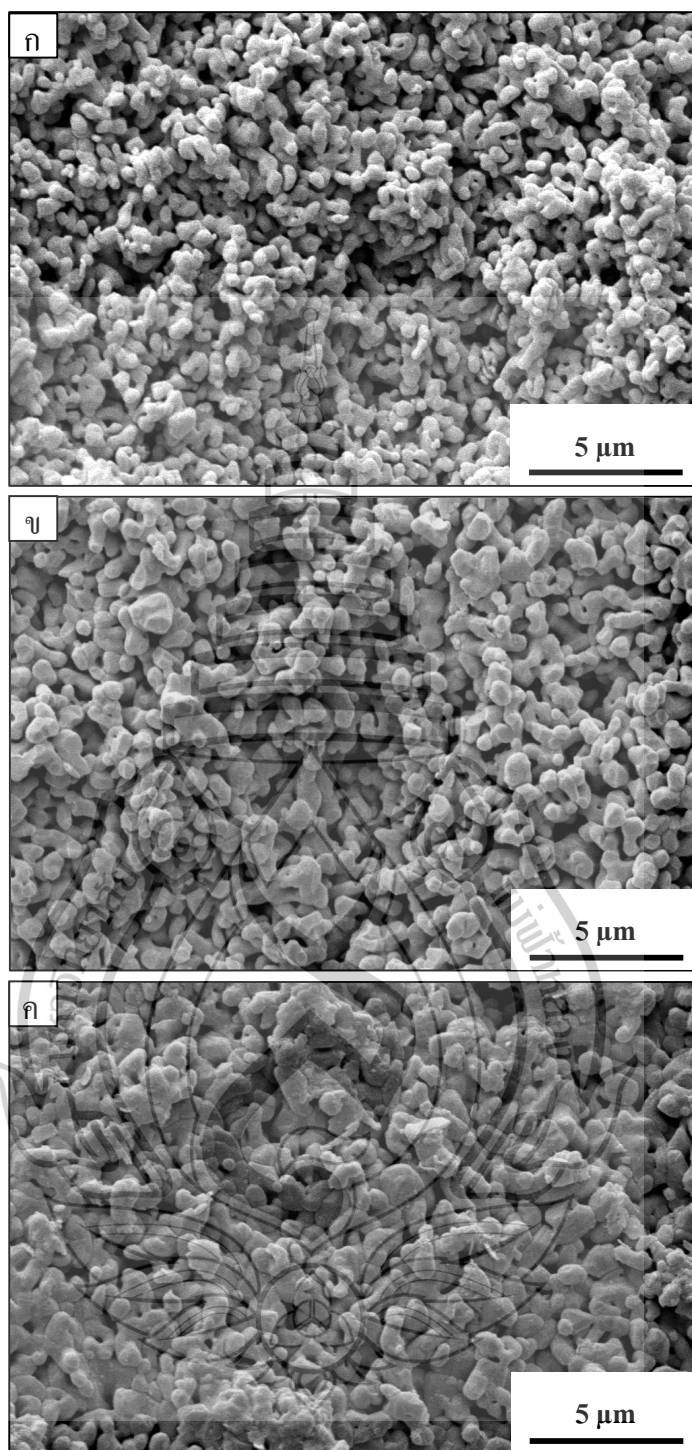
ภาพที่ 4.3 โครงสร้างผลึกของผงอะลูมินาและชิ้นงานอะลูมินาหลังการเผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ

4.1.1.2 การศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค ปริมาตรรูพรุน และค่าความต้านแรงดัดของชิ้นงานอะลูมินาหลังการเผาอบผืนึก

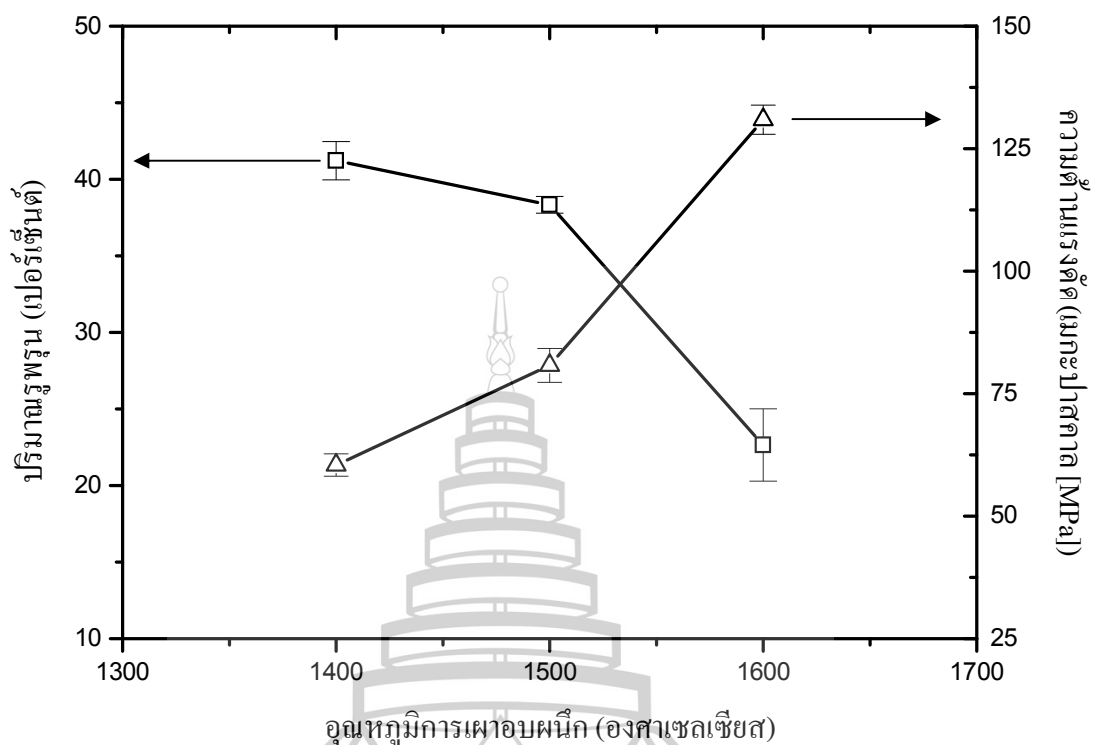
การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานอะลูมินาหลังการเผาอบผืนึกที่อุณหภูมิ 1400-1600 องศาเซลเซียส แสดงในภาพที่ 4.4 จากผลการทดลองพบว่า อนุภาคของอะลูมินาเริ่มเกิดการผืนึกกันบางส่วน หลังการเผาอบผืนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4.4ก) ทำให้สามารถสังเกตเห็นปริมาณรูพรุนจำนวนมากบนพื้นผิวอะลูมินา เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผืนึกเป็น 1500 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4.4ข) พบว่า อนุภาคมีการผืนึกกันมากขึ้น ปริมาตรรูพรุนมีแนวโน้มลดลง ขนาดของเกรนโตขึ้นเล็กน้อย เมื่อเผาอบผืนึกที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4.4ค) พบการผืนึกกันของเกรนเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง แต่ยังคงพบรูพรุนจำนวนมากระหว่างเกรน

เพื่อพิจารณาปริมาตรรูพรุนของชิ้นงานอะลูมินาหลังการเผาอบผืนึกที่อุณหภูมิต่างๆ ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาหาปริมาตรรูพรุนตามหลักการของอาร์คิมิดีส (Archimedes principle) ดังแสดงในภาพที่ 4.5 โดยจะเห็นได้ว่า ชิ้นงานอะลูมินาหลังการเผาอบผืนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส มีปริมาตรรูพรุนสูงสุดประมาณ 41.22 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งปริมาตรรูพรุนมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย (38.33 เปอร์เซ็นต์) เมื่ออุณหภูมิการเผาอบผืนึกเพิ่มขึ้นเป็น 1500 องศาเซลเซียส และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผืนึกเป็น 1600 องศาเซลเซียส ปริมาตรรูพรุนลดลงอย่างชัดเจน เหลือเพียง 22.65 เปอร์เซ็นต์

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านแรงดัด (Fractural strength) ของชิ้นงานอะลูมินาหลังการเผาอบผืนึกที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 4.5 พบว่า ชิ้นงานอะลูมินาหลังการเผาอบผืนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส แสดงค่าความต้านแรงดัดประมาณ 60.42 เมกะปาสคาล เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผืนึกเป็น 1500 ค่าความต้านแรงดัดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเป็น 80.76 เมกะปาสคาล และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาอบผืนึกเป็น 1600 องศาเซลเซียส ค่าความต้านแรงดัดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนมีค่าเป็น 130.92 เมกะปาสคาล ผลของค่าความต้านแรงดัดที่พัฒนาขึ้นสัมพันธ์กับปริมาณรูพรุนที่ลดลงเมื่ออุณหภูมิการเผาอบผืนึกสูงขึ้น ซึ่งเป็นที่รู้ดีว่า รูพรุนเป็นจุดบกพร่องและเป็นบริเวณที่มีความแข็งแรงน้อย ทำให้เกิดรอยแตกได้ง่ายกว่าบริเวณภายในเกรน (Kingery, 1991)



ภาพที่ 4.4 โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานอะลูมินาหลังการเผาอบที่อุณหภูมิ (ก) 1400 องศาเซลเซียส (ข) 1500 องศาเซลเซียส และ (ค) 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.5 ปริมาณรูพรุนและค่าความต้านแรงอัดของชิ้นงานอะลูมินาหลังการเผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ

เมื่อพิจารณาผลการศึกษาปริมาณรูพรุนและค่าความต้านแรงอัดข้างต้น จะเห็นได้ว่า อะลูมินาเป็นวัสดุที่เกิดการพ่นที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นหลังการเผาอบที่อุณหภูมิช่วง 1400-1500 องศาเซลเซียส จึงยังสามารถสังเกตพบรูพรุนจำนวนมาก โดยไม่จำเป็นต้องมีการเติมสารก่อรูพรุน (pore former) ในส่วนผสมระหว่างการขึ้นรูป ซึ่งมีการรายงานไว้ว่า ตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งควรมีปริมาณรูพรุนประมาณ 30-50 เปอร์เซ็นต์ เพื่อเป็นช่องทางในการไหลของแก๊สไฮโดรเจนไปยังชั้นแอโนด (Zhu & Deevi, 2003) ดังนั้นแม้ว่าตัวรองรับอะลูมินาหลังการเผาอบที่ 1600 องศาเซลเซียส จะแสดงค่าความต้านแรงอัดสูงสุด แต่มีปริมาณรูพรุนที่ต่ำ (22.65 เปอร์เซ็นต์) จึงยังไม่ใช่อุณหภูมิการเผาอบที่เหมาะสมที่สุด เมื่อพิจารณาค่าความต้านแรงอัดของชิ้นงานจะเห็นว่า ค่าความต้านแรงอัดจะลดลง เมื่อปริมาณรูพรุนมากขึ้น จากการทบทวนเอกสาร มีการรายงานพบว่า ตัวรองรับควรมีความต้านแรงอัดมากกว่า 60 เมกะปาสกาล เพื่อให้สามารถต้านทานความเค้นที่เกิดขึ้นระหว่างการสร้างเซลล์หรือการใช้งาน (Matula, Jimenez, Levenfeld & Varez, 2008) ดังนั้น ชิ้นงานอะลูมินาหลังการเผาอบที่ 1400 และ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จึงมีความ

ด้านแรงคัดและปริมาณรูพรุนที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

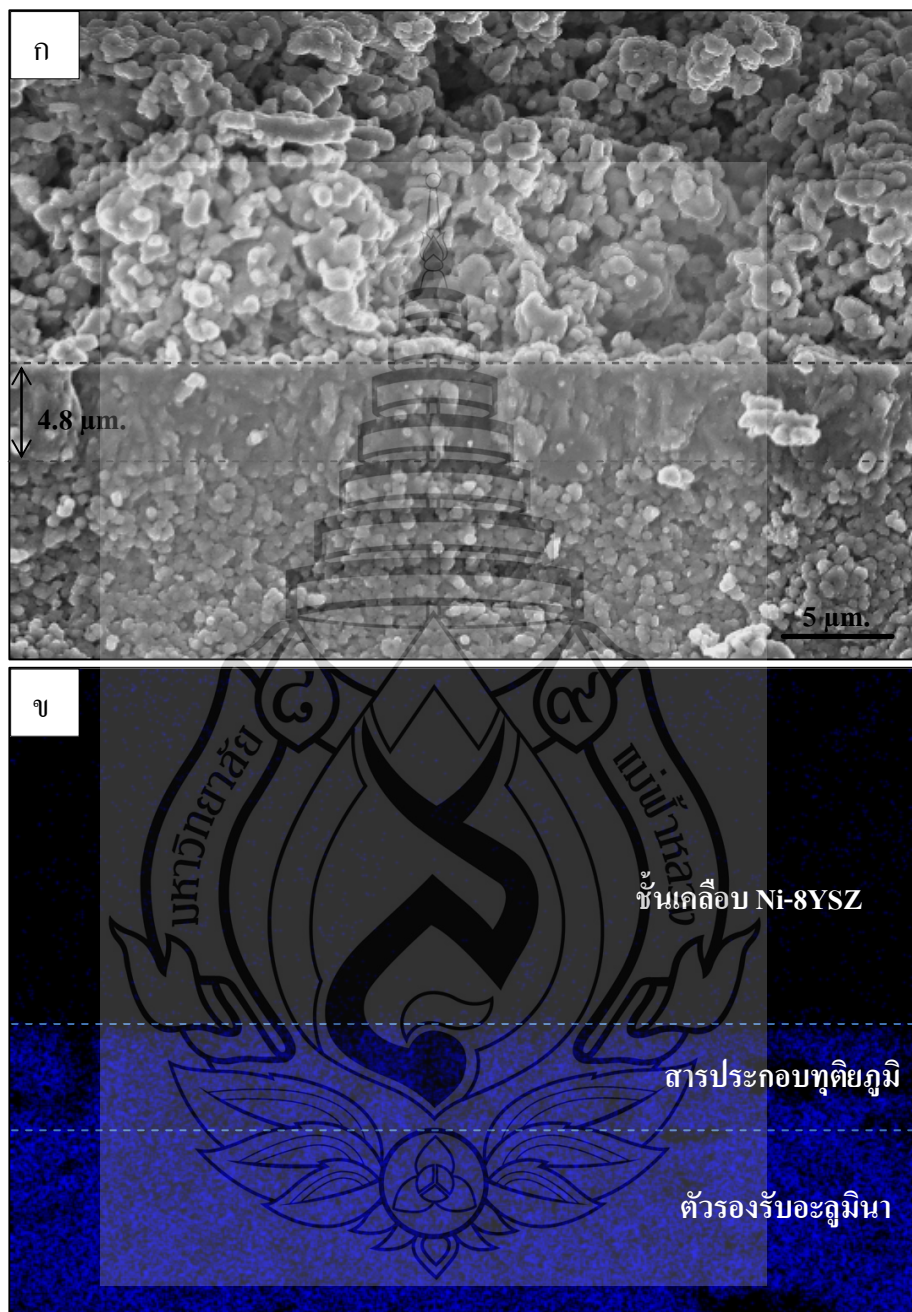
4.1.1.3 การศึกษาความเสถียรของตัวรองรับอะลูมินากับชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ

เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งประกอบด้วยขั้วแอโนด และขั้วแคโทด โดยมีชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนาแน่นสูงกั้นระหว่างชั้นอิเล็กโทรดทั้งสอง ดังนั้นตัวรองรับอะลูมินาจึงมีการเคลือบด้วยชั้นแอโนด ด้วยเหตุนี้ความเสถียรระหว่างตัวรองรับอะลูมินาและชั้นแอโนดจึงเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่สำคัญในการใช้พิจารณาความเป็นไปได้ ในการนำอะลูมินามาใช้เป็นตัวรองรับ

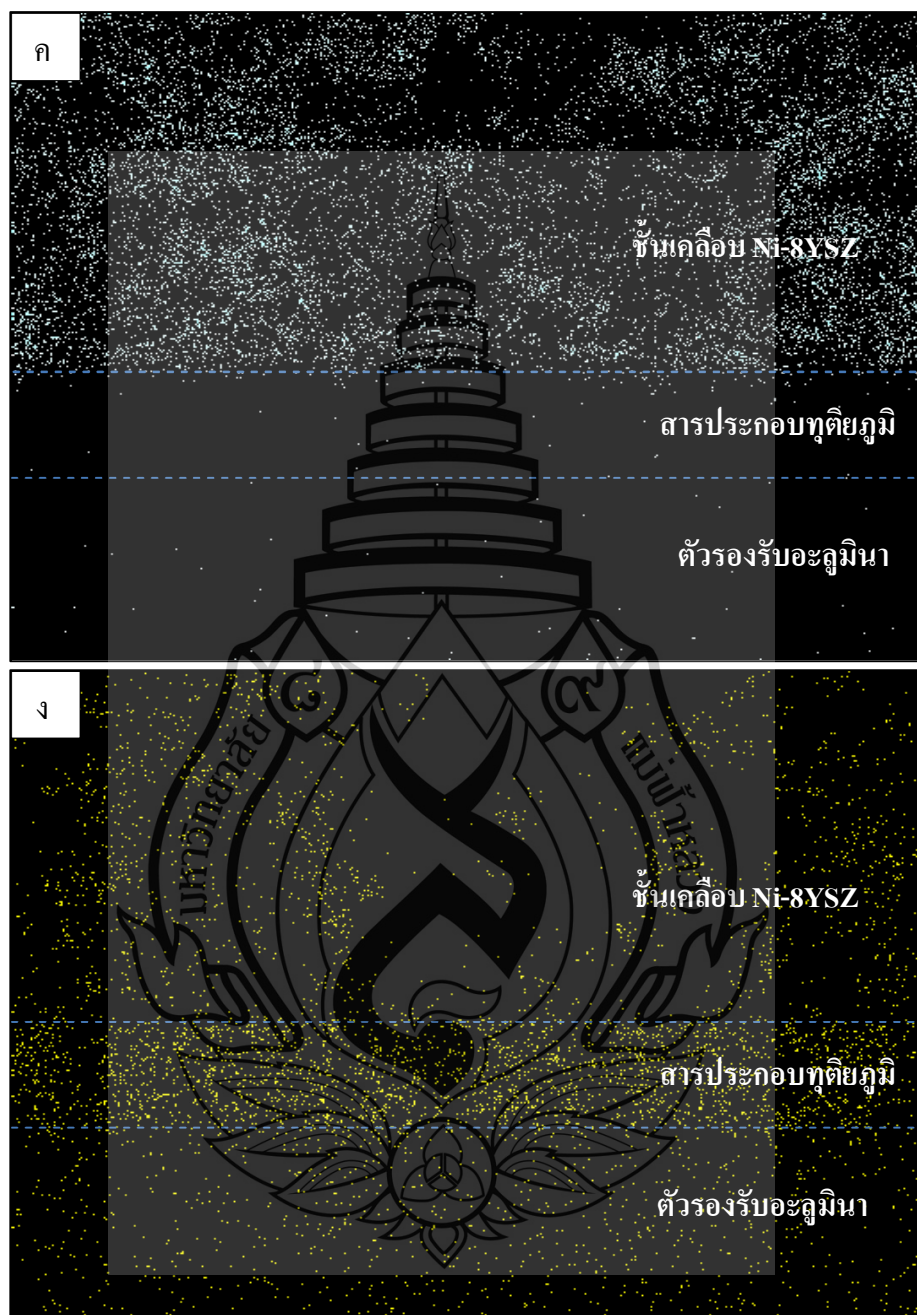
ตัวรองรับอะลูมินาหลังการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส จะถูกเคลือบด้วยชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ ที่มีอัตราส่วนของ Ni 50 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ด้วยเทคนิคการพิมพ์สกรีน (screen printing) จากนั้นวัสดุทั้งสองจึงถูกนำไปเผาอบผนึกพร้อมที่ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานที่ตัดขวางดังกล่าวแสดงในภาพที่ 4.6k โดยพบว่า ชั้นเคลือบของ Ni-8YSZ สามารถยึดติดได้ดีกับตัวรองรับอะลูมินา จากภาพยังสังเกตเห็นว่า ตัวรองรับอะลูมินาและชั้น Ni-8YSZ ยังเหลือปริมาณรูพรุนจำนวนมากในโครงสร้าง อย่างไรก็ตาม มีการสังเกตพบว่ามีบริเวณรอยต่อ (interphase) ของตัวรองรับอะลูมินาและชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ เกิดขึ้นของสารประกอบทุติยภูมิ (second phase) ความหนาประมาณ 4.8 ไมโครเมตร สารประกอบทุติยภูมิที่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อแสดงลักษณะการผกผันของอนุภาคอย่างหนาแน่น จนแทบไม่พบรูพรุน ซึ่งในการใช้งานจริงการผกผันอย่างหนาแน่นในบริเวณดังกล่าวจะทำให้เกิดปัญหาการไหลผ่านของแก๊สไฮโดรเจนผ่านตัวรองรับอะลูมินาไปทำปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในชั้นแอโนดได้ยาก เพื่อให้เข้าใจพฤติกรรมการเกิดขึ้นของสารประกอบทุติยภูมิดังกล่าว จึงได้มีการศึกษาการแพร่ระหว่างตัวรองรับอะลูมินาและชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (energy dispersive x-ray [EDX]) ดังแสดงในภาพที่ 4.6ข-4.6ง ผลการศึกษาพบว่า เฟสของอะลูมิเนียมมีความเสถียรในชั้นของตัวรองรับอะลูมินา โดยไม่พบการแพร่ไปยังชั้นเคลือบแอโนด (ภาพที่ 4.6ข) เช่นเดียวกับเซอร์โคเนียมที่เสถียรในชั้นแอโนด (ภาพที่ 4.6ค) โดยไม่เกิดการแพร่ไปยังชั้นอิเล็กโทรไลต์ อย่างไรก็ตามจากผลการวิเคราะห์จะเห็นได้ชัดเจนว่า นิกเกิล (ภาพที่ 4.6ง) เกิดการแพร่จากชั้นแอโนดไปยังตัวรองรับอะลูมินา โดยเฉพาะอย่างยิ่งบริเวณรอยต่อซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดสารประกอบทุติยภูมิ จากผลการทดลองดังกล่าวจึงสามารถอธิบายได้ว่า สารประกอบทุติยภูมิที่มีความหนาแน่นสูงเกิดจากการแพร่ของนิกเกิลมายังตัวรองรับอะลูมินา เพื่อให้สามารถยืนยันชนิดของสารประกอบทุติยภูมิดังกล่าว ผิวเคลือบ Ni-8YSZ จึงถูกขัดออกจนถึงชั้นของสารประกอบทุติยภูมิ แล้วนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในภาพที่ 4.7

ผลการวิเคราะห์พบว่า สารประกอบทุดิซภูมิแสดงโครงสร้างผลึกของนิกเกิลสปิเนล (NiAl_2O_4) ทำให้สามารถอธิบายได้ว่า หลังการเผาอบที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส นิกเกิลไอออนสามารถแพร่ไปยังตัวรองรับอะลูมินา แล้วเข้าไปแทนที่อะลูมิเนียมไอออนเกิดเป็นสารประกอบนิกเกิลสปิเนล ซึ่งมีการรายงานพฤติกรรมการเกิดขึ้นของนิกเกิลสปิเนลสามารถเกิดขึ้นจากการแทนที่ของนิกเกิลไอออนในโครงสร้างของอะลูมินา โดยสามารถเกิดขึ้นตั้งแต่อุณหภูมิการเผาที่มากกว่า 900 องศาเซลเซียส (Sahli et al., 2006)

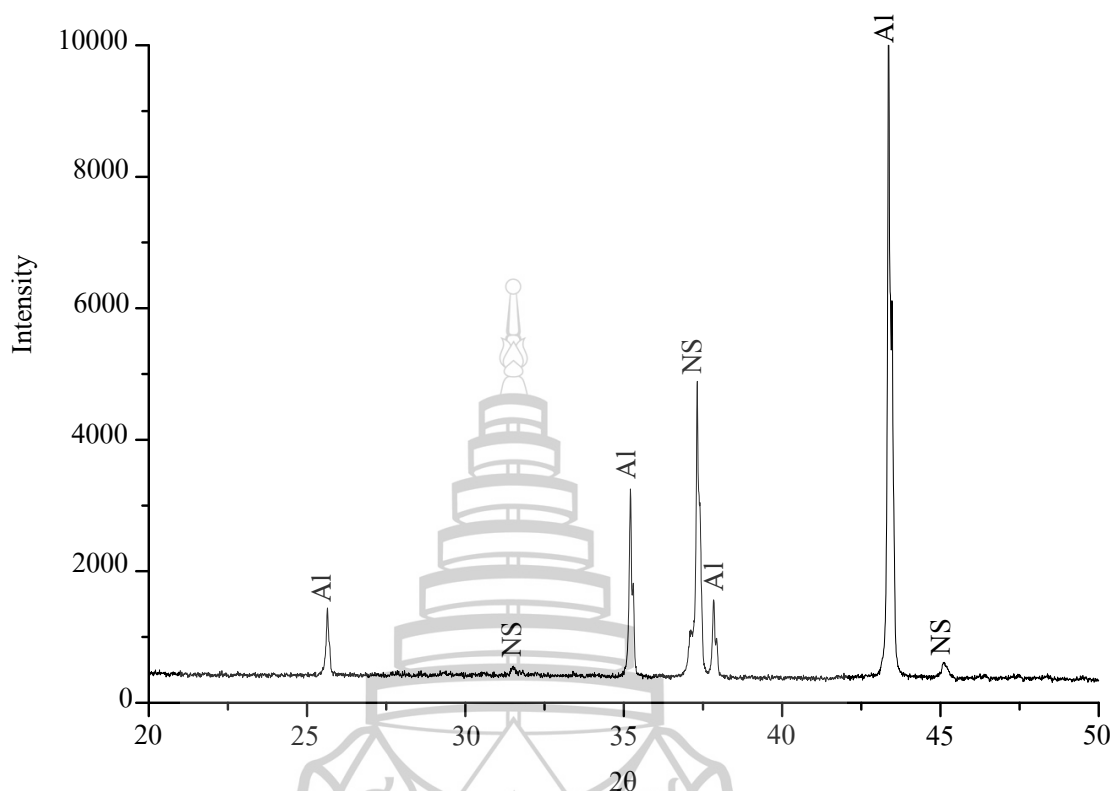




ภาพที่ 4.6 พื้นผิวการแตกหักของ (ก) ชั้นเคลือบ Ni-8YSZ บนชิ้นงานอะลูมินาหลังการเผาอบผนึกร่วมที่ 1400 องศาเซลเซียส และการวิเคราะห์บริเวณการรอยแตกหักด้วยเทคนิค EDX ซึ่งระบุ (ข) สีสันเงินของอะลูมินเนียม



ภาพที่ 4.6 (ต่อ) พื้นผิวการแตกหักของ (ค) ชั้นเคลือบ Ni-8YSZ บนชิ้นงานอะลูมินาหลังการเผาอบผนึก
 ร่วมที่ 1400 องศาเซลเซียส และการวิเคราะห์บริเวณการรอยแตกหักด้วยเทคนิค EDX
 ซึ่งระบุ (ง) สีน้ำเงินของนิกเกิล



ภาพที่ 4.7 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นสารประกอบทุติยภูมิด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อ Al คือ อะลูมินา และ NS คือ NiAl_2O_4

จากผลการทดลองในส่วนนี้ แม้ว่าตัวรองรับอะลูมินาจะแสดงค่าความต้านแรงดัดที่ดี และสามารถเผาอบผนึกได้ที่อุณหภูมิสูงในช่วง 1400-1500 องศาเซลเซียส โดยยังมีปริมาณรูพรุนที่มากพอในการไหลผ่านของแก๊ส อย่างไรก็ตามปัญหาการเกิดปฏิกิริยาของตัวรองรับอะลูมินากับชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ เนื่องจากนิเกิลในชั้นแอโนดเกิดการแพร่ไปยังตัวรองรับอะลูมินา ทำให้เกิดสารประกอบทุติยภูมิของนิเกิลเป็นเนลที่มีการผนึกตัวของอนุภาคสูงบริเวณรอยต่อ การลดลงของปริมาณรูพรุนที่บริเวณรอยต่อดังกล่าว มีผลทำให้การไหลผ่านของแก๊สไฮโดรเจนไปยังชั้นแอโนดเกิดขึ้นได้ยาก จากปัญหาดังกล่าวทำให้การเลือกใช้อะลูมินามาใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งยังมีความเป็นไปได้อ่อนแอ

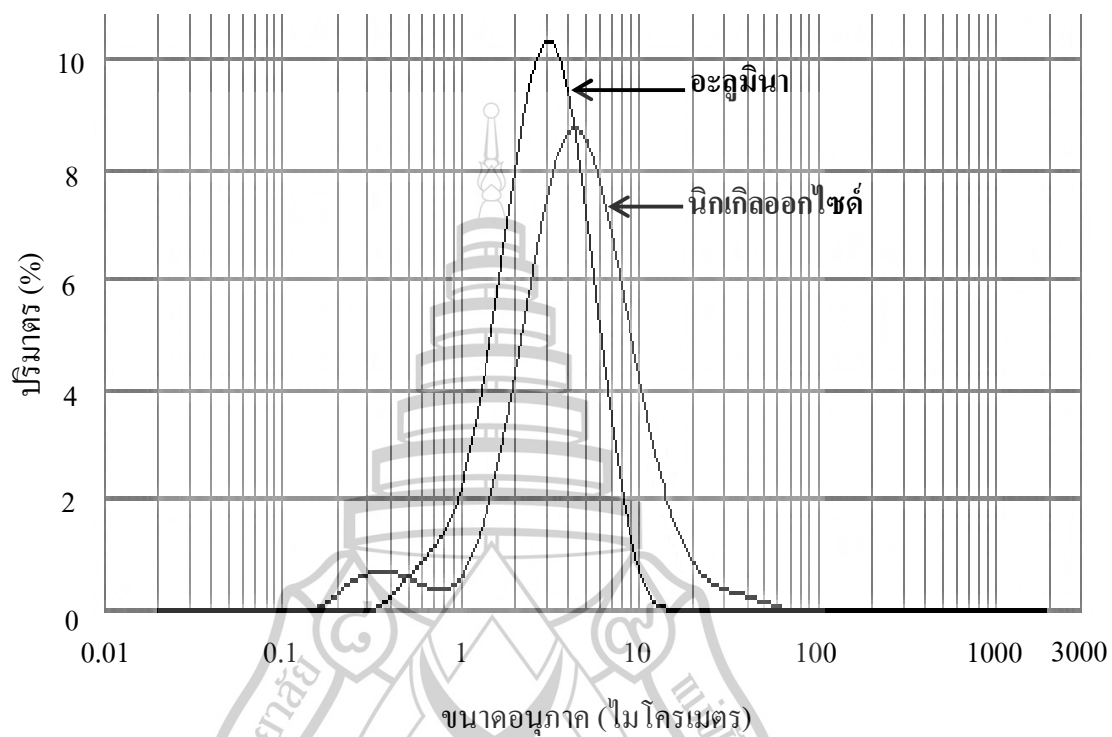
4.1.2 ตัวรองรับนิกเกิลออกไซด์-นิกเกิลสปีแนล (NiO-NiAl₂O₄)

จากการทบทวนเอกสารในบทที่ 2 พบว่า NiO-NiAl₂O₄ เป็นวัสดุผสมชนิดหนึ่งที่น่าสนใจในการศึกษาเพื่อใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดของแข็ง เนื่องจากมีเฟสของโลหะนิกเกิลที่แสดงสมบัติการเป็นตัวนำไฟฟ้า ในขณะที่เฟสของ NiAl₂O₄ มีสมบัติทางกลที่ดี งานวิจัยในส่วนนี้ได้เตรียมสารผสม NiO-NiAl₂O₄ เพื่อให้มีอัตราส่วนของนิกเกิลออกไซด์ และนิกเกิลสปีแนลเท่ากับ 50 ต่อ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งใช้สัญลักษณ์ย่อเป็น 50NO50NS ในการศึกษาลักษณะเฉพาะ และสมบัติของสารผสม NiO-NiAl₂O₄ หลังการอบผนึกที่อุณหภูมิในช่วง 1350-1600 องศาเซลเซียส การเลือกอุณหภูมิการเผาอบผนึกในช่วงนี้ เนื่องจากในการสร้างเซลล์จริง ตัวรองรับ 50NO50NS จำเป็นต้องเผาอบผนึกพร้อมกับชั้นอื่น โดยชั้นอิเล็กโทรไลต์เป็นชั้นที่ต้องมีการผนึกของอนุภาคอย่างหนาแน่น เพื่อขัดขวางการเข้ามาเจอกันของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนจากอิเล็กโทรดทั้งสองขั้ว ดังนั้นอิเล็กโทรไลต์จึงเป็นชั้นที่ต้องใช้อุณหภูมิการเผาอบผนึกสูง และอาจมีผลต่อสมบัติของตัวรองรับ เช่น มีปริมาณรูพรุน หรือความแข็งแรงทางกลที่ไม่เพียงพอ จากการทบทวนเอกสารพบว่า อุณหภูมิการเผาอบผนึกของอิเล็กโทรไลต์ ขึ้นอยู่กับชนิดและขนาดอนุภาคเริ่มต้น โดยทั่วไปจะอยู่ในช่วง 1350-1600 องศาเซลเซียส ด้วยเหตุนี้จึงเลือกช่วงอุณหภูมิดังกล่าวมาในการศึกษาลักษณะเฉพาะและสมบัติของชิ้นงาน 50NO50NS เพื่อพิจารณาความเป็นไปได้ในการนำไปใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

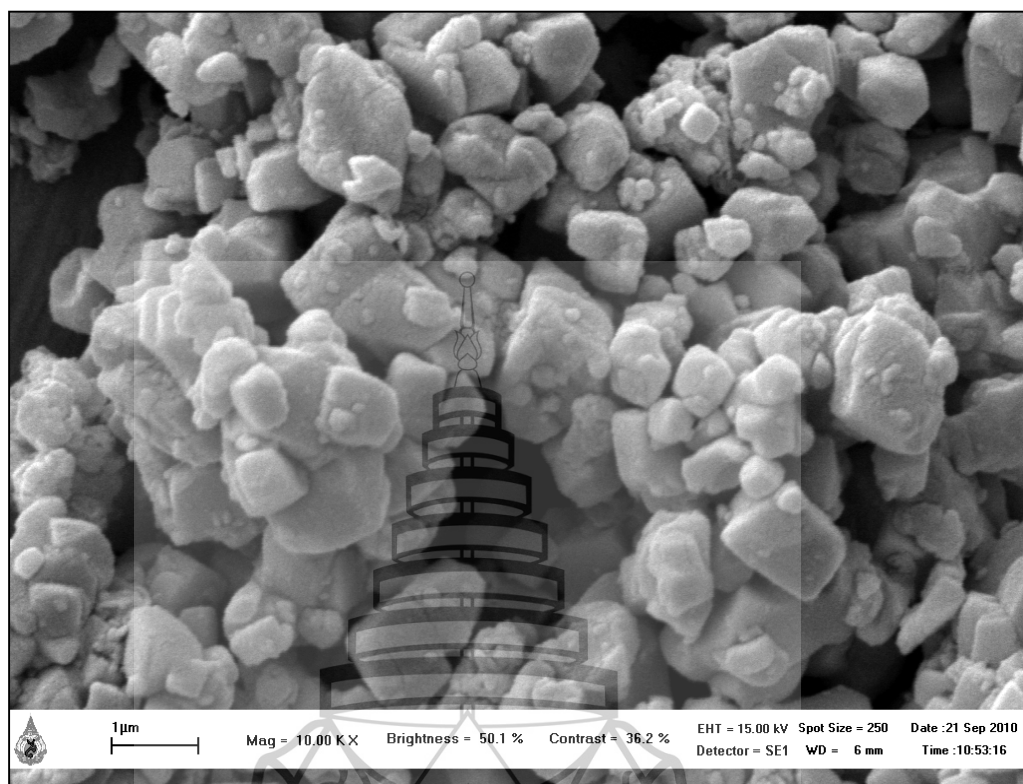
4.1.2.1 การศึกษาขนาดอนุภาคเฉลี่ยและ โครงสร้างผลึก

สำหรับกระบวนการเตรียมวัสดุผสมนิกเกิลออกไซด์และนิกเกิลสปีแนลในงานวิจัยในส่วนนี้ จะใช้นิกเกิลออกไซด์และอะลูมินาเป็นวัตถุดิบเริ่มต้น โดยที่การกระจายตัวของอะลูมินาได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 4.1.1.1 ผลการทดสอบการกระจายของขนาดอนุภาคเฉลี่ยสำหรับอนุภาคผงของนิกเกิลออกไซด์ แสดงในภาพที่ 4.8 โดยพบว่า นิกเกิลออกไซด์แสดงการกระจายตัวเป็น 2 พีก ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า พีกที่มีความสูงต่ำกว่าแสดงการกระจายของอนุภาคขนาดเล็กในช่วง 0.15-1.0 ไมโครเมตร ซึ่งมีอนุภาคที่มีการกระจายตัวที่ดี ไม่เกาะตัวกันเป็นก้อนใหญ่ ส่วนพีกที่มีความสูงมากกว่าแสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ใหญ่ที่เกิดจากการเกาะตัวกันของอนุภาคขนาดเล็ก เนื่องจากขนาดอนุภาคที่เล็กจะมีพลังงานพื้นผิวมาก ดังนั้นจึงมีโอกาที่จะเกิดการเกาะกันของอนุภาคเล็กได้ง่าย ความสูงของพีกบอกเป็นนัยว่า อนุภาคขนาดเล็กส่วนใหญ่จะเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้นในช่วง 1-10 ไมโครเมตร ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยรวมของอนุภาคขนาดเล็ก และอนุภาคขนาดใหญ่ที่เกาะกลุ่ม สามารถแสดงด้วยค่า D [4,3] ซึ่งเท่ากับ 5.749 ไมโครเมตร ภาพที่ 4.9 แสดงลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของนิกเกิลออกไซด์ โดยพบว่า อนุภาคของนิกเกิลออกไซด์มีลักษณะ

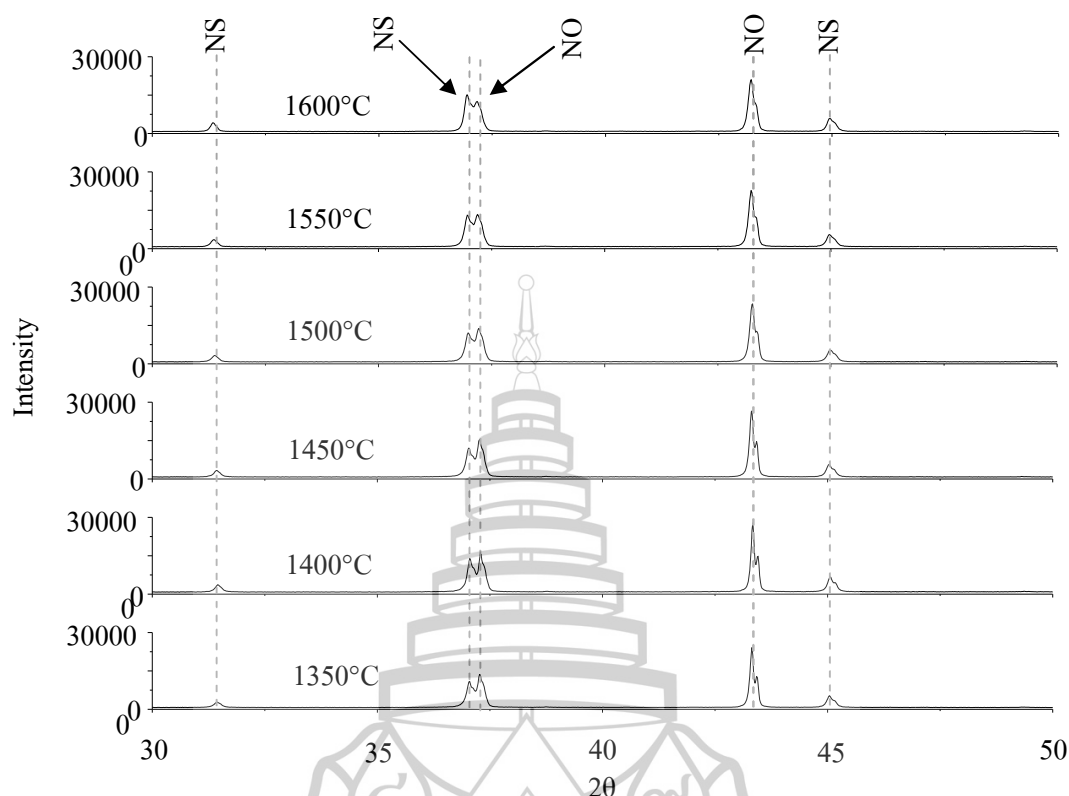
รูปร่างหลายเหลี่ยม นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ลักษณะ โครงสร้างทางจุลภาคยังสามารถยืนยันได้ว่า ขนาดอนุภาคปฐมภูมิของนิกเกิลออกไซด์อยู่ในช่วง 0.5-1.0 ไมโครเมตร



ภาพที่ 4.8 การกระจายตัวขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงนิกเกิลออกไซด์และผงอะลูมินา



ภาพที่ 4.9 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของฟลักเคลือบออกไซด์



ภาพที่ 4.10 โครงสร้างผลึกของสารผสมนิกเกิลออกไซด์และอะลูมินาหลังเผาอบพูนที่อุณหภูมิ
ต่างๆ เมื่อ NS คือ NiAl_2O_4 และ NO คือ NiO

จากผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของสารผสมที่อัตราส่วนนิกเกิลออกไซด์ 71.14 เปอร์เซ็นต์ และอะลูมินาที่ 28.86 เปอร์เซ็นต์ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ในภาพที่ 4.10 พบว่า หลังการเผาอบพูนที่ 1350 องศาเซลเซียส สเปกตรัมที่พบแสดงโครงสร้างผลึกของนิกเกิลออกไซด์และนิกเกิลสปิเนล โดยไม่พบโครงสร้างผลึกของอะลูมินา ผลการวิเคราะห์ดังกล่าวแสดงว่า นิกเกิลไอออน (Ni^{2+}) สามารถเข้าไปแทนที่ในอะลูมิเนียมไอออน (Al^{3+}) เกิดเป็นโครงสร้างผลึกของนิกเกิลสปิเนลอย่างสมบูรณ์ หลังการเผาอบพูนที่ 1350 องศาเซลเซียส ในขณะที่ยังคงปรากฏผลึกของนิกเกิลออกไซด์เหลืออยู่ เนื่องจากการใช้ปริมาณนิกเกิลออกไซด์ที่มากพอ ในส่วนผสม ผลการวิเคราะห์ยังพบว่า โครงสร้างผลึกของนิกเกิลออกไซด์และนิกเกิลสปิเนลมีความเสถียร โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบพูนสูงขึ้นเป็น 1400-1600 องศาเซลเซียส จากการวิเคราะห์ผลด้วยโปรแกรม X'Pert High Score Plus ที่รหัสอ้างอิง 01-089-3080 สามารถระบุโครงสร้างผลึกของนิกเกิลออกไซด์เป็นแบบรอมโบฮีดรอล ส่วนนิกเกิลสปิเนลแสดงโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก ตามรหัสอ้างอิง 01-073-0239 จากการศึกษาโครงสร้างผลึกดังกล่าวสามารถยืนยันได้ว่า

วัสดุผสม 50NO50NS สามารถเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์หลังการเผาอบผืนที่ 1350 องศาเซลเซียส และมีความเสถียรทางโครงสร้างผลึก เมื่อนำไปใช้งานที่อุณหภูมิในช่วง 1400-1600 องศาเซลเซียส

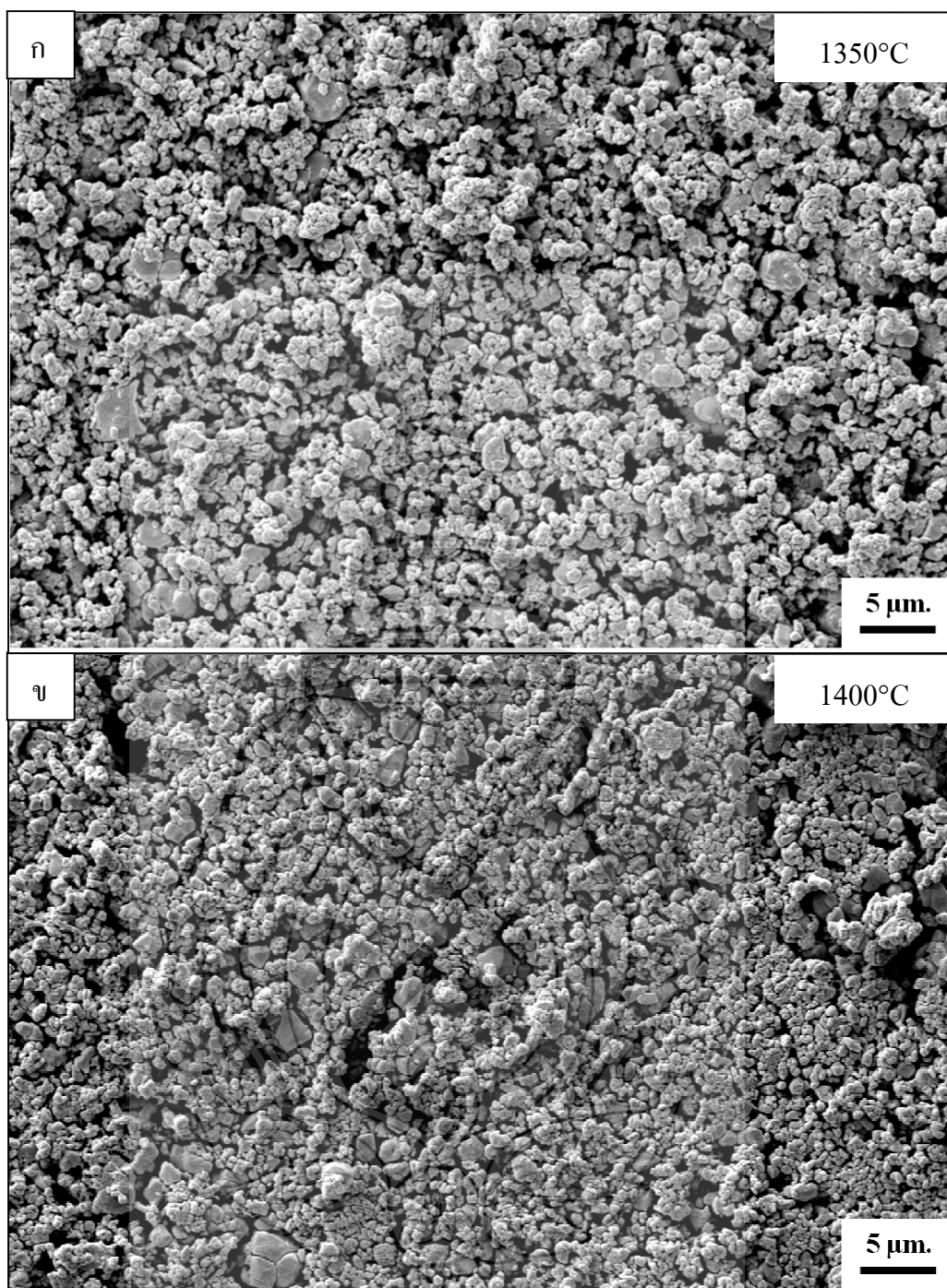
4.1.2.2 การศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค ปริมาณรูพรุน และค่าความต้านแรงดัดของวัสดุผสม 50NO50NS หลังการเผาอบผืน

ผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคในวัสดุผสม 50NO50NS หลังการเผาอบผืนที่ 1350-1600 องศาเซลเซียส แสดงในภาพที่ 4.11 พบว่า พื้นผิวของชิ้นงาน 50NO50NS หลังการเผาอบผืนที่ 1350 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4.11ก) มีลักษณะการเริ่มต้นผืนก้นของอนุภาค โดยสังเกตเห็นรูพรุนจำนวนมากเหลืออยู่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาอบผืนของชิ้นงานเป็น 1400, 1450 และ 1500 องศาเซลเซียส ลักษณะรูพรุนในพื้นที่ผิว 50NO50NS แสดงได้ในภาพที่ 4.11ข 4.11ค และ 4.11ง ตามลำดับ โดยจะเห็นว่า รูพรุนมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย เมื่ออุณหภูมิการเผาอบผืนเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามหลังการเผาอบผืนที่ 1550-1600 องศาเซลเซียส อนุภาคเกิดการผืนอย่างรวดเร็ว ทำให้รูพรุนถูกกำจัดจนเหลือเพียงเล็กน้อย ดังแสดงในภาพที่ 4.11จ และภาพที่ 4.11ฉ ตามลำดับ จากผลการศึกษาการเลือกใช้ตัวรองรับชนิดโลหะของ Wang et al. (2008) โดยตัวรองรับชนิดโลหะมีปริมาณรูพรุนเท่ากับ 27.5 เปอร์เซ็นต์ สามารถทำให้เกิดช่องทางมากพอในการไหลผ่านของแก๊สไปยังชั้นแอโนด ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาปริมาณรูพรุนในชิ้นงาน 50NO50NS หลังเผาอบผืนที่อุณหภูมิในช่วง 1350-1600 องศาเซลเซียส ตามหลักการของอาร์คิเมเดส (Archimedes principle) ดังแสดงในภาพที่ 4.12 โดยจะเห็นว่า ชิ้นงาน 50NO50NS มีปริมาณรูพรุนประมาณ 35.25 เปอร์เซ็นต์ หลังการเผาอบผืนที่ 1350 องศาเซลเซียส เปอร์เซ็นต์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบผืนเป็น 1400-1500 องศาเซลเซียส ปริมาณรูพรุนมีแนวโน้มลดลงเหลือ 28.54% และ 32.14% ตามลำดับ อย่างไรก็ตามหลังการเผาอบผืนที่ 1500-1600 องศาเซลเซียส ปริมาณรูพรุนมีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจน โดยเหลือเพียงประมาณ 10.07 เปอร์เซ็นต์

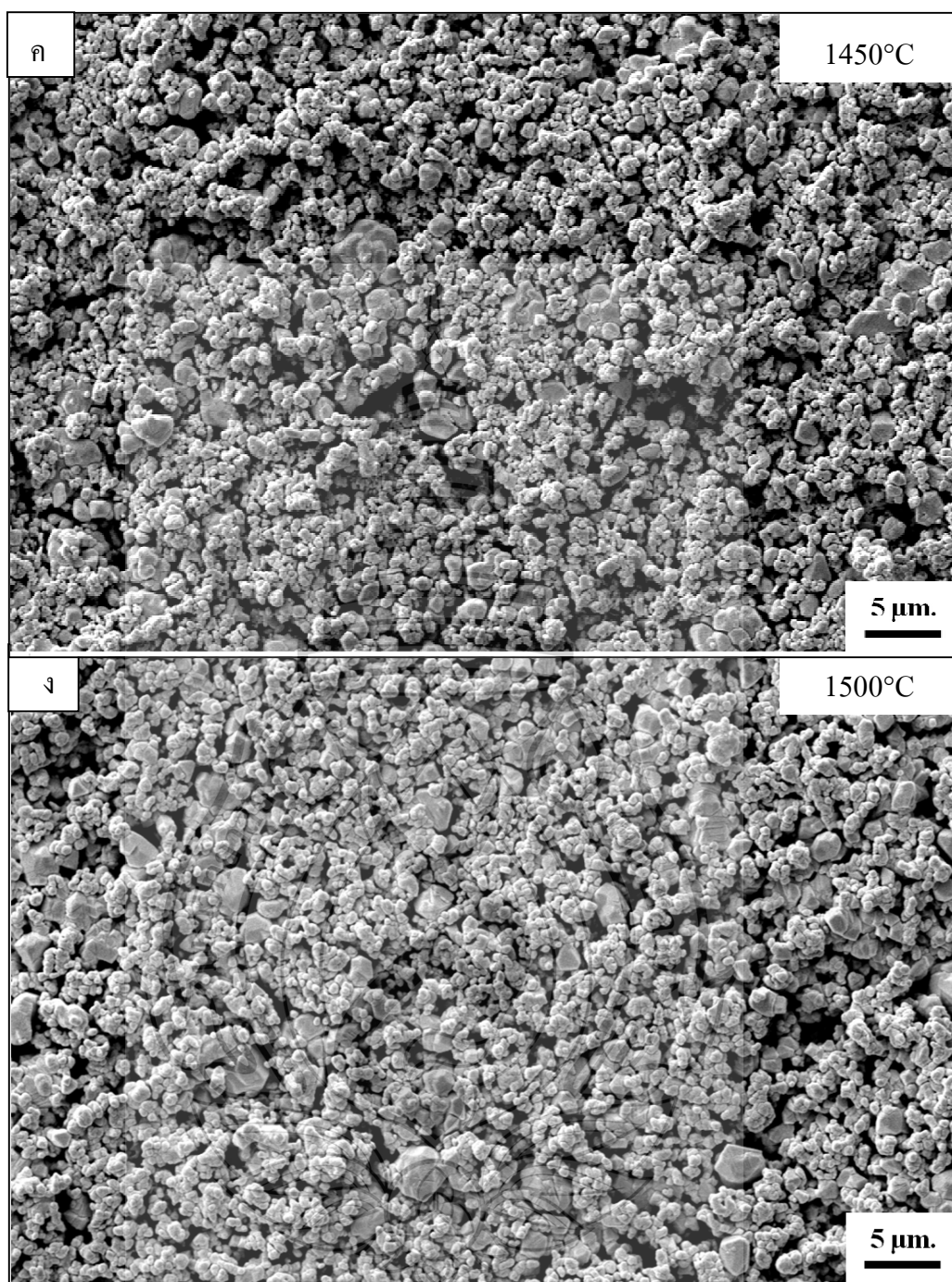
นอกจากนี้ภาพที่ 4.12 ยังแสดงผลของปริมาณรูพรุนต่อค่าความต้านแรงดัด ที่อุณหภูมิการเผาอบผืนต่างๆ โดยพบว่า ชิ้นงานหลังการเผาอบผืนที่ 1350 องศาเซลเซียสมีค่าความต้านแรงดัดเป็น 65.64 เมกะปาสคาล ซึ่งความต้านแรงดัดมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 74.78 เมกะปาสคาล หลังอุณหภูมิการเผาอบผืนเป็น 1400 องศาเซลเซียส โดยปริมาณรูพรุนที่ลดลง เมื่ออุณหภูมิการเผาอบผืนเพิ่มขึ้น ทำให้ความต้านแรงดัดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงปริมาณรูพรุนที่ลดลงอย่างรวดเร็วหลังการเผาอบผืนที่อุณหภูมิ 1550 องศาเซลเซียส แต่ค่าความต้านแรงดัดยังแสดงแนวโน้มเพิ่มขึ้นในลักษณะเส้นตรง จากภาพที่ 4.16 มีความเป็นไปได้ว่า ปริมาณรูพรุนที่ลดลงเกิดจากการหายไปของรูพรุนขนาดเล็ก ในขณะที่พบรูพรุนขนาดใหญ่เกิดขึ้นในบางบริเวณ ซึ่งขนาดรูพรุนที่ใหญ่จะมีผลทำให้ค่าความแข็งแรงลดลงตามทฤษฎีของกริฟฟิธ (Griffith theory) ดังนั้นค่าความแข็งแรงในชิ้นงานจึงไม่ได้แปรผันตรงกันปริมาณรูพรุนเพียงอย่างเดียว โดยค่าความต้านแรง

คัตสูงสุด (112.22 เมกกะปาสกาล) เกิดขึ้นหลังการเผาอบผนึกที่ 1600 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามหลังการเปลี่ยนเฟสของนิกเกิลออกไซด์เป็นโลหะนิกเกิล เพื่อเพิ่มคุณสมบัติการนำไฟฟ้าของตัวรองรับ จะมีผลทำให้ปริมาณรูพรุนในชิ้นงานเพิ่มขึ้น ดังนั้นชิ้นงาน50NO50NS หลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆจะถูกนำไปเฟร็ดดักชันภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน แล้วจึงพิจารณาปริมาณรูพรุนและสมบัติทางกลที่เหมาะสมในการเลือกใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิง

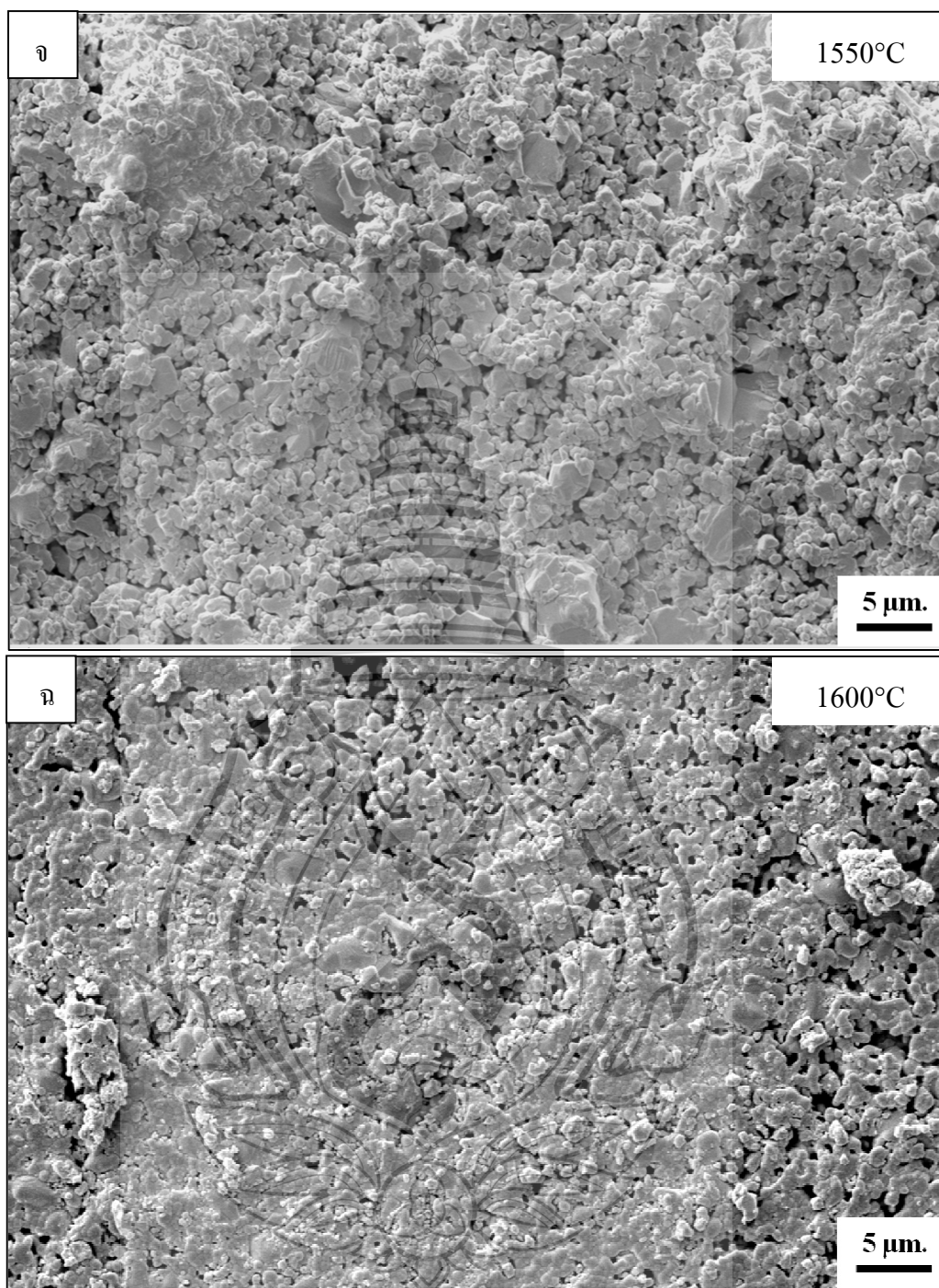




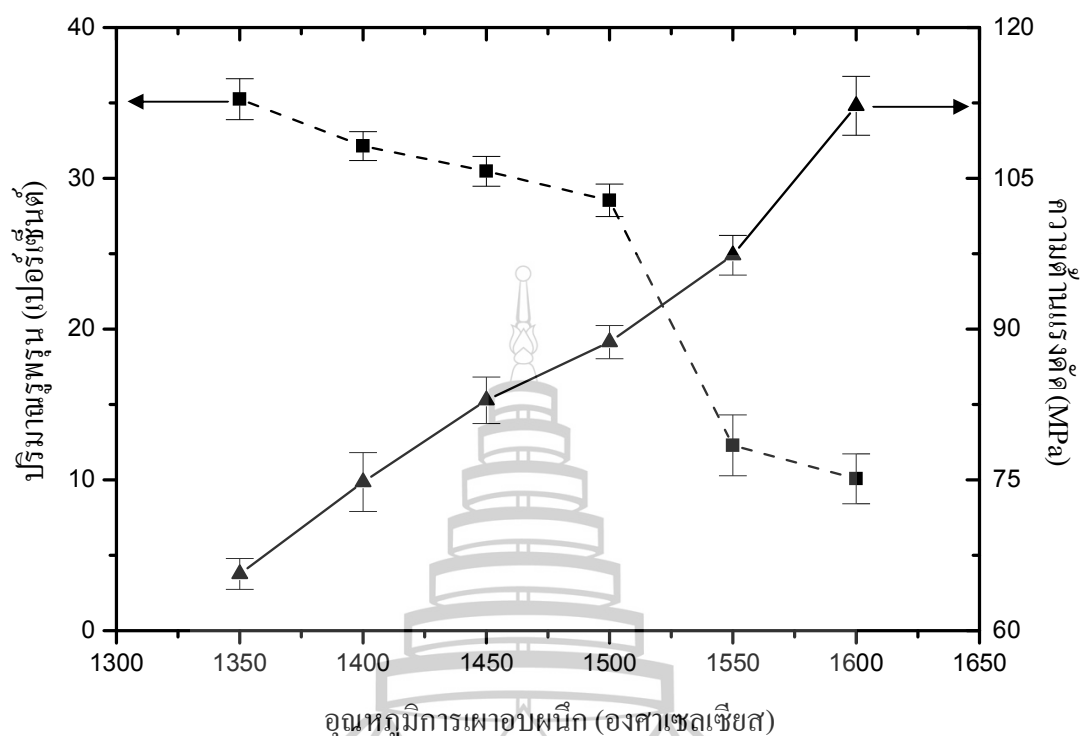
ภาพที่ 4.11 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวชิ้นงาน 50NO50NS หลังการเผาอบพ่นิกที่ (ก) 1350 องศาเซลเซียส และ (ข) 1400 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.11 (ต่อ) ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวชิ้นงาน 50NO50NS หลังการเผาอบพ่นที่
(ค) 1450 องศาเซลเซียส และ (ง) 1500 องศาเซลเซียส



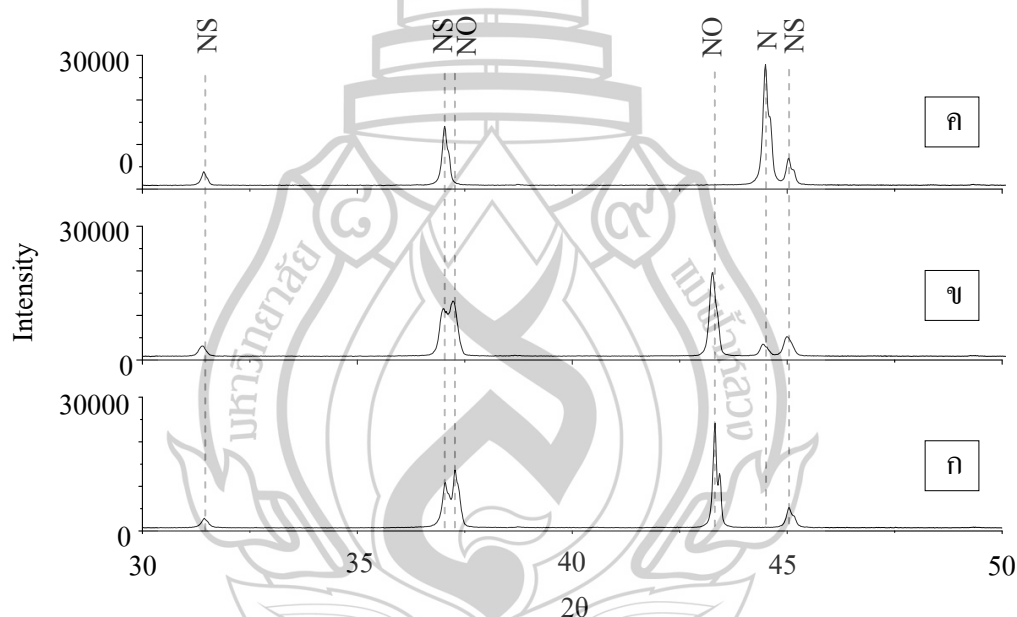
ภาพที่ 4.11 (ต่อ) ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวชิ้นงาน 50NO50NS หลังการเผาอบผนังที่
(จ) 1550 องศาเซลเซียส และ (ฉ) 1600 องศาเซลเซียส



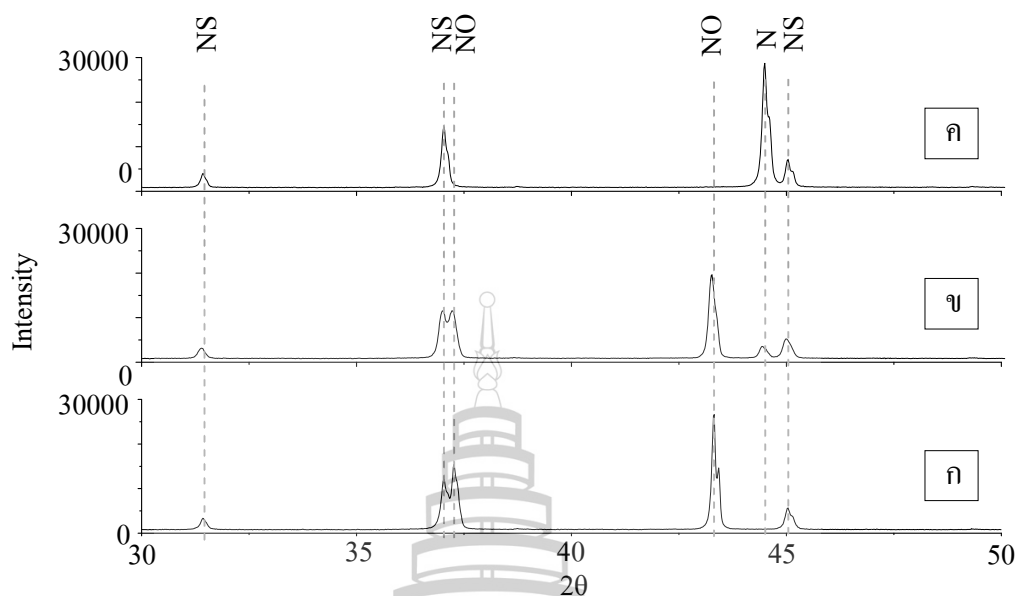
ภาพที่ 4.12 ปริมาตรรูพรุนและค่าความต้านแรงดึงของชิ้นงาน 50NO50NS หลังการเผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ

จากที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น ในการใช้งานจริง ตัวรองรับ 50NO50NS จำเป็นต้องใช้งานภายใต้บรรยากาศที่อุณหภูมิสูงของแก๊สไฮโดรเจน เพื่อเพิ่มสมบัติการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน 50NO50NS โดยเปลี่ยนนิกเกิลออกไซด์เป็นโลหะนิกเกิล จากการทบทวนเอกสารมีการศึกษาปริมาณรูพรุนในสารผสม NiO-YSZ ที่อัตราส่วนนิกเกิลออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า ปริมาตรรูพรุนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นประมาณ 25 เปอร์เซ็นต์ หลังการเผารีดักชันภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนเฟสนิกเกิลออกไซด์เป็นโลหะนิกเกิล ทำให้ออกซิเจนไอออนหลุดออกจากโครงสร้างของนิกเกิลออกไซด์ (Biswas et al., 2009) ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการศึกษาอุณหภูมิการเผารีดักชันที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของชิ้นงาน 50NO50NS โดยชิ้นงาน 50NO50NS หลังการเผาอบที่ 1350-1600 องศาเซลเซียส ถูกนำมาเผารีดักชันภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 750-800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ 50NO50NS หลังการเผาอบและเผารีดักชันที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงได้ในภาพที่ 4.13-4.18 พบว่า เมื่อนำชิ้นงาน 50NO50NS หลังการเผาอบที่ 1350 องศาเซลเซียส และเผารีดักชันที่ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน ในภาพที่ 4.13(ข) จะสังเกตเห็นฟลัก

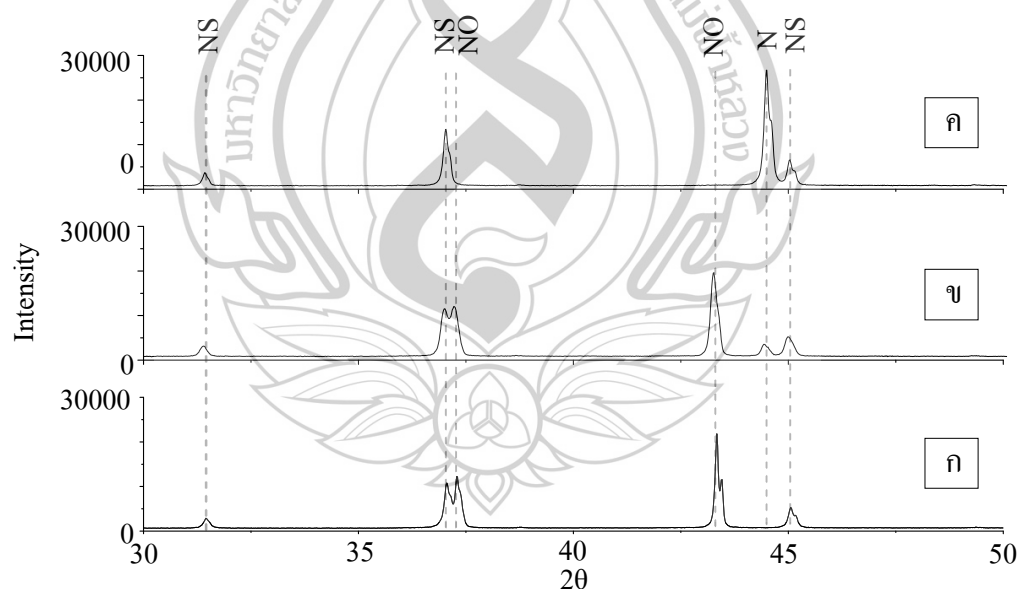
ของโลหะนิกเกิลเกิดขึ้น แต่ยังพบพีคของสารประกอบนิกเกิลออกไซด์เหลืออยู่ ซึ่งหมายความว่า การเผาที่ระดับที่ 750 องศาเซลเซียส ยังไม่สามารถเปลี่ยนสารประกอบนิกเกิลออกไซด์เป็นโลหะนิกเกิลอย่างสมบูรณ์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาที่ระดับที่ 800 องศาเซลเซียส ในภาพที่ 4.13(ค) พบว่า พีคของโลหะนิกเกิลเกิดขึ้นอย่างชัดเจนและไม่พบพีคของสารประกอบนิกเกิลออกไซด์เหลืออยู่ ดังนั้นจึงสามารถอธิบายได้ว่า สารประกอบนิกเกิลออกไซด์สามารถเปลี่ยนเฟสอย่างสมบูรณ์เป็นโลหะนิกเกิลหลังการเผาที่ระดับที่ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเฟสของตัวรองรับ 50NO50NS หลังเผาอบที่ 1400-1600 องศาเซลเซียส แสดงได้ในภาพที่ 4.17-4.21 โดยให้ผลการทดลองที่เหมือนกัน นั่นคือ นิกเกิลออกไซด์จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกเป็นโลหะนิกเกิลอย่างสมบูรณ์หลังเผาที่ระดับที่ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน



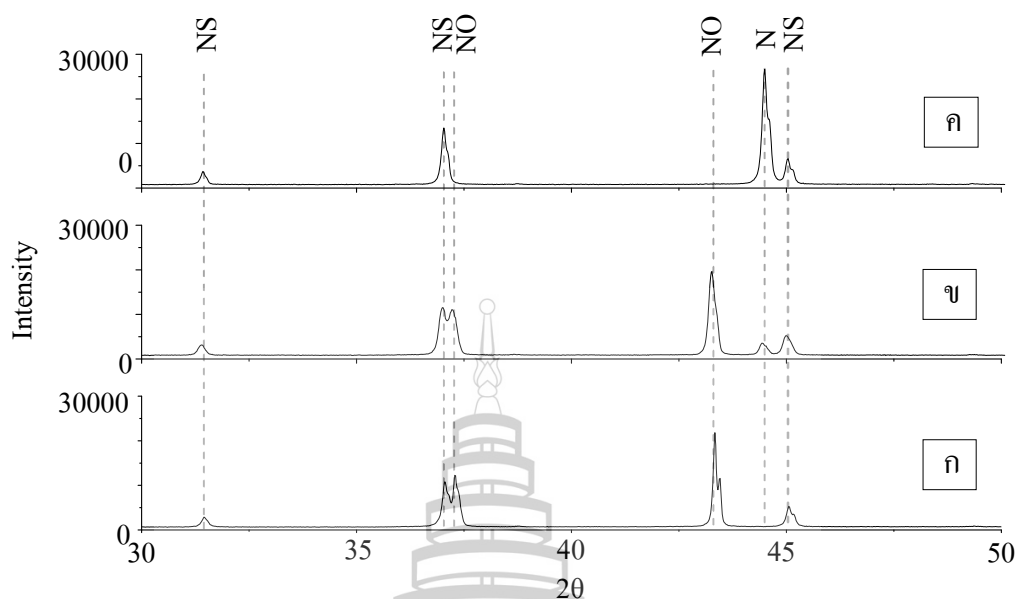
ภาพที่ 4.13 โครงสร้างผลึกของ 50NO50NS หลังการเผา (ก) อบที่ 1350 องศาเซลเซียส (ข) ที่ระดับที่ 750 องศาเซลเซียส และ (ค) ที่ระดับที่ 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน เมื่อ NO คือ NiO , NS คือ NiAl_2O_4 และ N คือ Ni



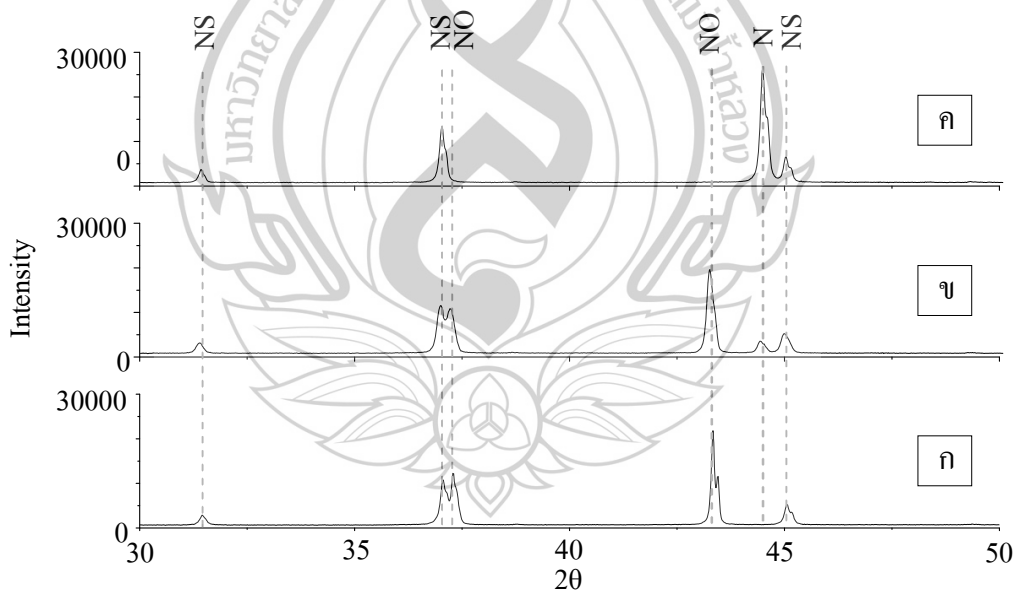
ภาพที่ 4.14 โครงสร้างผลึกของ 50NO50NS หลังการเผา (ก) อบที่ 1400 องศาเซลเซียส (ข) รีดักชันที่ 750 องศาเซลเซียส และ (ค) รีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศ แก๊สไฮโดรเจน เมื่อ NO คือ NiO, NS คือ NiAl₂O₄ และ N=Ni



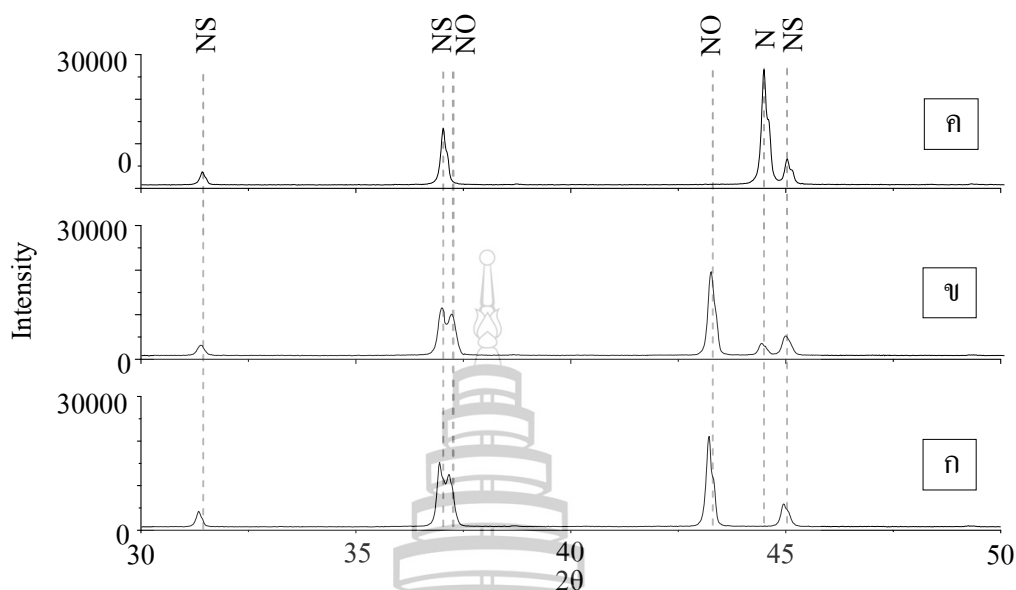
ภาพที่ 4.15 โครงสร้างผลึกของ 50NO50NS หลังการเผา (ก) อบที่ 1450 องศาเซลเซียส (ข) รีดักชันที่ 750 องศาเซลเซียส และ (ค) รีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศ แก๊สไฮโดรเจน เมื่อ NO คือ NiO, NS คือ NiAl₂O₄ และ N คือ Ni



ภาพที่ 4.16 โครงสร้างผลึกของ 50NO50NS หลังการเผา (ก) อบที่ 1500 องศาเซลเซียส (ข) รีดักชันที่ 750 องศาเซลเซียส และ (ค) รีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศ แก๊สไฮโดรเจน เมื่อ NO คือ NiO, NS คือ NiAl₂O₄ และ N คือ Ni



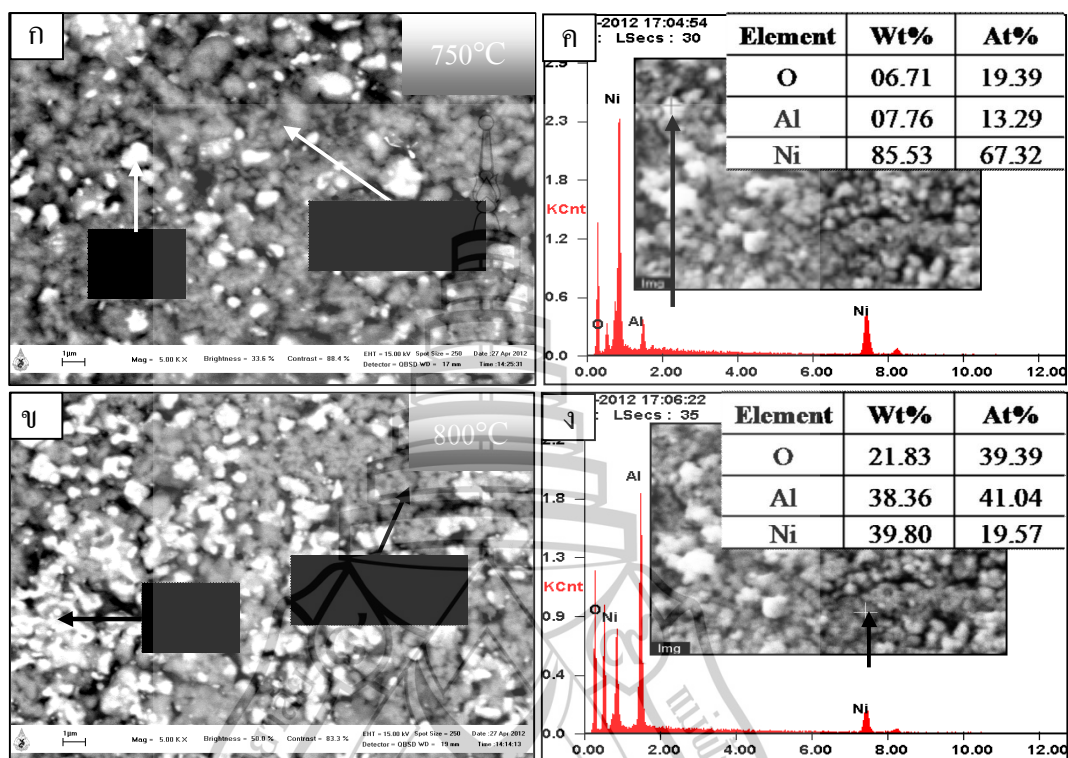
ภาพที่ 4.17 โครงสร้างผลึกของ 50NO50NS หลังการเผา (ก) อบที่ 1550 องศาเซลเซียส (ข) รีดักชันที่ 750 องศาเซลเซียส และ (ค) รีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศ แก๊สไฮโดรเจน เมื่อ NO คือ NiO, NS คือ NiAl₂O₄ และ N คือ Ni



ภาพที่ 4.18 โครงสร้างผลึกของ 50NO50NS หลังการเผา (ก) อบที่ 1600 องศาเซลเซียส (ข) รีดักชันที่ 750 องศาเซลเซียส และ (ค) รีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน เมื่อ NO คือ NiO, NS คือ NiAl_2O_4 และ N คือ Ni

เพื่อยืนยันผลการศึกษการเปลี่ยนแปลงเฟสของนิเกิลออกไซด์เป็นโลหะนิเกิล ชิ้นงาน 50NO50NS หลังการเผาอบที่ 1400 องศาเซลเซียส ถูกเลือกมาศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (scanning electron microscopy [SEM]) โดยใช้สัญญาณการกระเจิงกลับของอิเล็กตรอน (back scattering electron [BS]) ภาพที่ 4.19ก แสดงพื้นผิวของ 50NO50NS หลังการเผารีดักชันที่ 750 องศาเซลเซียส โดยจะสังเกตเห็นเฟสสีขาวและเฟสเทาบนพื้นผิวของชิ้นงาน ทั้งสองเฟสถูกวิเคราะห์หาชนิดของธาตุด้วยเครื่องวัดการกระจายของพลังงานรังสีเอกซ์ (energy dispersive x-ray [EDX]) ดังแสดงในภาพที่ 4.19ค และ 4.19ง จากผลการวิเคราะห์สามารถระบุได้ว่า เฟสสีขาวแสดงบริเวณของนิเกิล เนื่องจากพบปริมาณของธาตุนิกเกิลสูงเท่ากับ 85.53 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และระบุปริมาณของธาตุออกซิเจนเพียงเล็กน้อย (ภาพที่ 4.19ข) ในขณะที่เฟสเทาเป็นบริเวณของ NiAl_2O_4 เนื่องจากพบปริมาณของธาตุนิกเกิลและธาตุออกซิเจนสูง เมื่อเปรียบเทียบปริมาณเฟสสีขาวของนิเกิลบนพื้นผิว 50NO50NS หลังเผารีดักชันที่ 750 องศาเซลเซียส และ 800 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 4.19ค และ 4.19ข ตามลำดับ พบว่าเฟสสีขาวมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิในการเผารีดักชันสูงขึ้นเป็น 800 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองสามารถยืนยันได้ว่า การเปลี่ยนแปลงของ

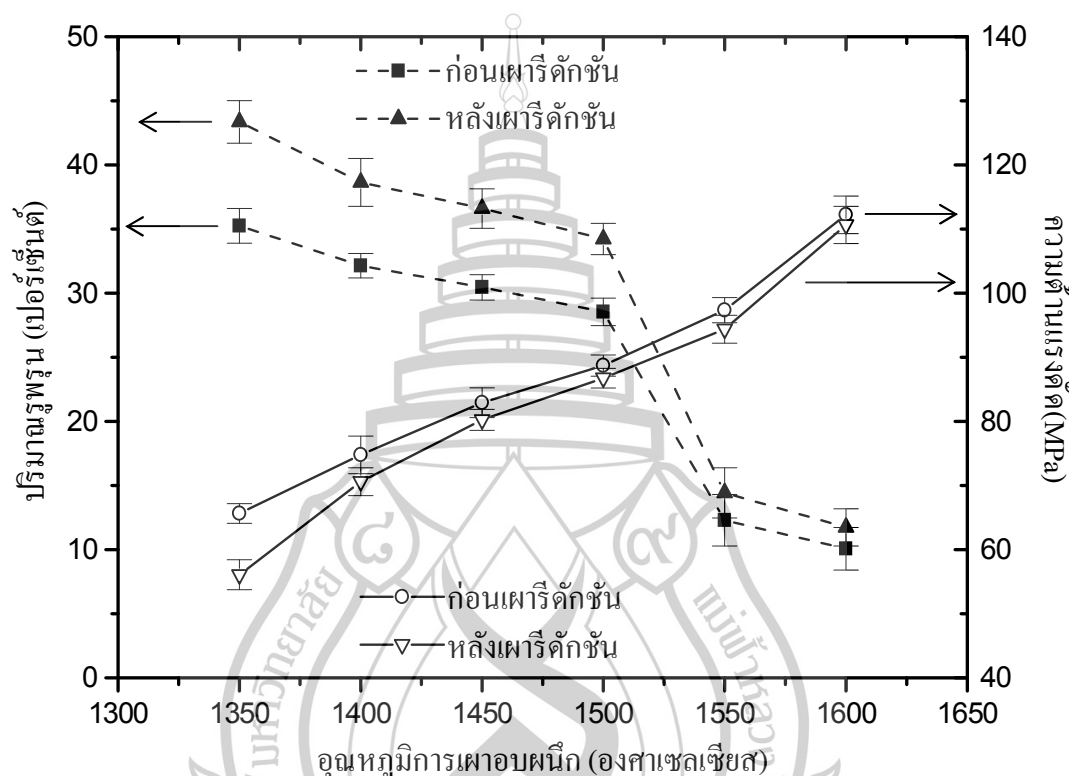
สารประกอบนิกเกิลออกไซด์เป็นโลหะนิกเกิลยังไม่สมบูรณ์ หลังการเผาที่ 750 องศาเซลเซียส แต่การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวสามารถเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์หลังการเผาดังที่ 800 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.19 ลักษณะ โครงสร้างทางจุลภาคโดยใช้การตรวจจับสัญญาณภาพแบบสัญญาณกระเจิงกลับของ 50NO50NS หลังเผาอบที่ 1400 องศาเซลเซียสแล้วเผารีดักชันที่ (ก) 750 องศาเซลเซียส (ข) 800 องศาเซลเซียส และการวิเคราะห์ห้วง (ค) เฟสสีขาว และ (ง) เฟสสีเทา ด้วยเครื่องวัดการกระจายของพลังงานรังสีเอ็กซ์

ชิ้นงาน 50NO50NS หลังการเผาอบที่อุณหภูมิต่างๆ ถูกนำมาเผารีดักชันในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จากนั้นได้มีการศึกษาปริมาณรูพรุนและความต้านแรงดัด ดังแสดงในภาพที่ 4.20 โดยพบว่า ชิ้นงาน 50NO50NS หลังการเผาอบที่ 1350 องศาเซลเซียสมีปริมาณรูพรุนเป็น 35.25 เปอร์เซ็นต์ และปริมาณรูพรุนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเป็น 43.36 เปอร์เซ็นต์ หลังการเผารีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน นอกจากนั้นยังพบว่า ชิ้นงาน 50NO50NS ในทุกอุณหภูมิการเผาอบจะมีปริมาณรูพรุนเพิ่มขึ้นประมาณ 15-20 เปอร์เซ็นต์ หลังการเผารีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส เนื่องจากออกซิเจนไอออนในโครงสร้างของนิกเกิลออกไซด์ถูกดึงออกไปรวมกับแก๊สไฮโดรเจนเกิดเป็นไอน้ำ ทำให้นิกเกิลออกไซด์เปลี่ยน

เฟสเป็นโลหะ निकิล ภาพที่ 4.20 ยังได้แสดงค่าความต้านแรงดัดของชิ้นงาน 50NO50NS หลังการเผาอบผิวดังๆ โดยเปรียบเทียบกับค่าความต้านแรงดัดของชิ้นงาน 50NO50NS หลังการเผาที่ 800 องศาเซลเซียส พบว่า ความต้านแรงดัด หลังการเผาอบผิวดัง มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย หลังการเผาที่ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งสัมพันธ์กับปริมาณรูพรุนที่เพิ่มขึ้น



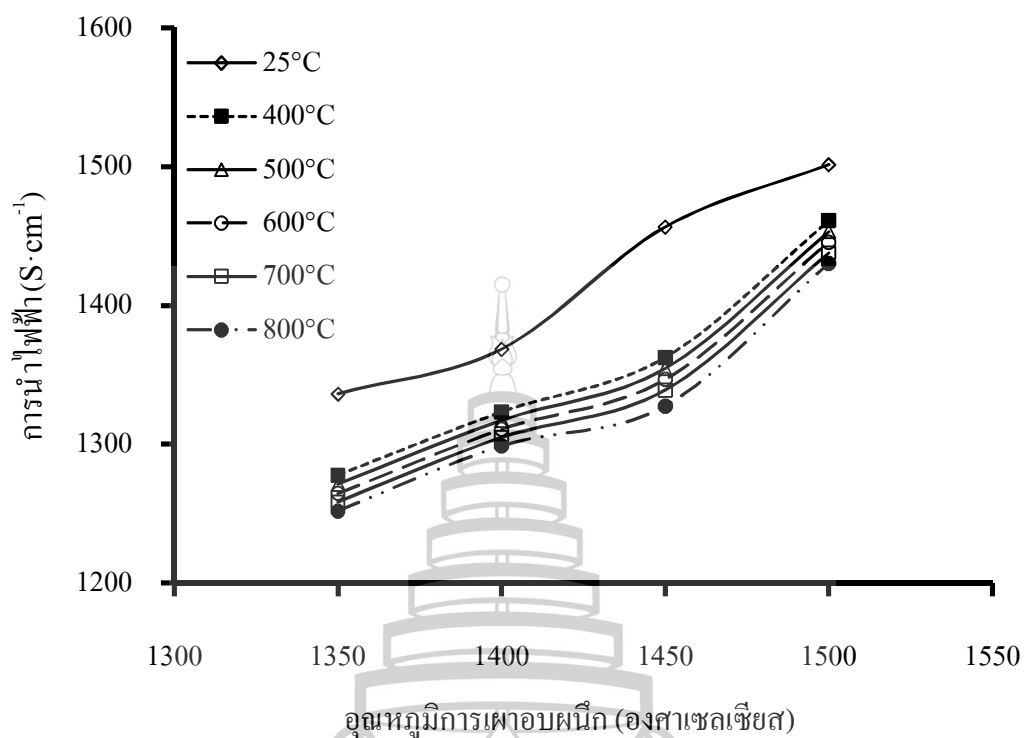
ภาพที่ 4.20 ปริมาณรูพรุนและค่าความต้านแรงดัดของชิ้นงาน $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ หลังการเผาอบผิวดังๆ อุณหภูมิต่างๆ และหลังการเผาที่ 800 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

จากผลการทดลองข้างต้นสามารถแสดงให้เห็นว่า ชิ้นงาน $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ หลังการเผาอบผิวดังในช่วง 1350-1500 องศาเซลเซียสและเผาที่ 800 องศาเซลเซียส จะมีปริมาณรูพรุนมากกว่า 30 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งปริมาณรูพรุนในช่วงดังกล่าวค่อนข้างเหมาะสมสำหรับการเลือกใช้เป็นตัวรองรับที่ดี อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาค่าความต้านแรงดัดควบคู่กัน พบว่า ชิ้นงาน $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ หลังการเผาอบผิวดังที่ 1350 องศาเซลเซียส และเผาที่ 800 องศาเซลเซียส จะมีค่าความต้านแรงดัดที่ค่อนข้างน้อย (56.68 เมกะปาสกาล) ดังนั้นช่วงอุณหภูมิการเผาอบผิวดังที่ 1400-1500 องศาเซลเซียส จึงเป็นช่วงการเผาอบผิวดังที่มีความเป็นไปได้ในการเลือกมาใช้ในการกระบวนการสร้างเซลล์เดี่ยว เพื่อให้ผล

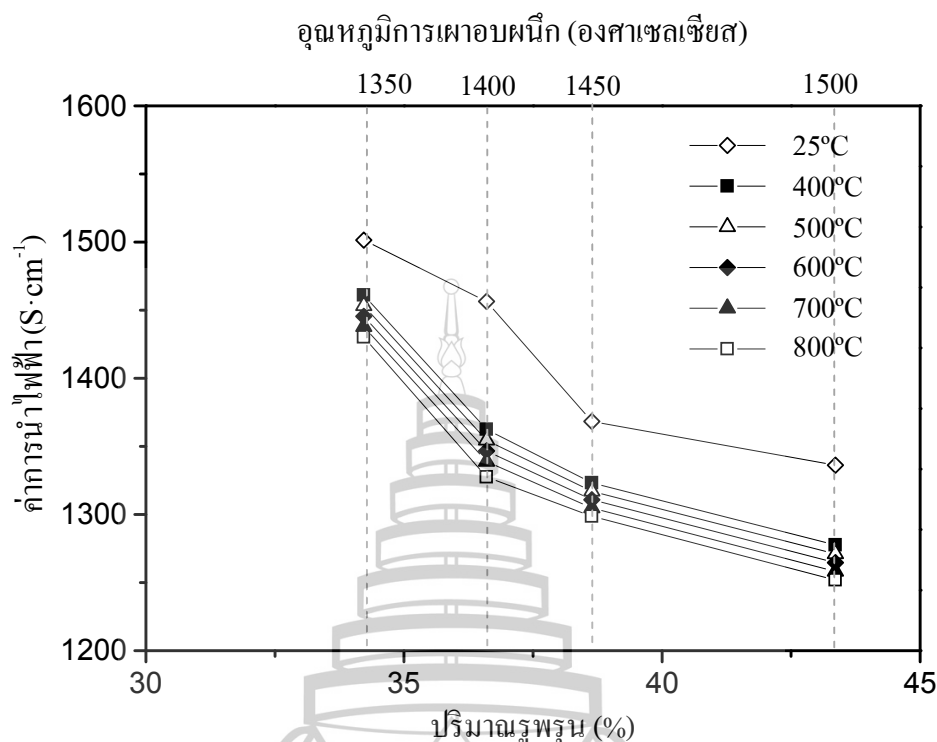
การศึกษาสมบัติมากขึ้น ชิ้นงาน $\text{Ni-NiAl}_2\text{O}_4$ ที่อบผืนในช่วง 1350-1500 องศาเซลเซียส หลังการเผารีดักชันจะถูกพิจารณาค่าการนำไฟฟ้า เพื่อยืนยันความสามารถในการนำไฟฟ้าของตัวรองรับที่ได้ในหัวข้อต่อไป

4.1.2.3 การศึกษาการนำไฟฟ้าของวัสดุผสม $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$

การศึกษาการนำไฟฟ้าของตัวรองรับ ชิ้นงาน 50NO50NS ที่ผ่านการเผาอบผืนที่อุณหภูมิต่างๆ แล้ว จะถูกนำมาเผารีดักชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน แล้ววัดค่าการนำไฟฟ้าด้วยเทคนิคการวัดแบบสี่จุด (four point probe) ผลการศึกษา (แสดงในภาพที่ 4.21) พบว่า ชิ้นงาน 50NO50NS มีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ $1251.85 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส สำหรับชิ้นงาน 50NO50NS ที่ผ่านการเผาอบผืนที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะแสดงค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น ผลการทดลองดังกล่าวสามารถอธิบายด้วยกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้าและปริมาณรูพรุน (ภาพที่ 4.22) โดยจะเห็นว่า การเผาอบผืนที่อุณหภูมิสูงขึ้น อนุภาคนิกเกิลเกิดการผืนกันได้ดีขึ้น ปริมาตรรูพรุนจึงลดลง ซึ่งรูพรุนเป็นเฟสที่ขัดขวางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ดังนั้นค่าการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นจึงแปรผันตรงกับปริมาณรูพรุน จากผลการทดลอง พบว่า ชิ้นงาน 50NO50NS หลังการเผาอบผืนที่ 1500 องศาเซลเซียส สามารถให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด ($1430.28 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) เมื่อพิจารณาเกี่ยวกับปัจจัยของอุณหภูมิที่ใช้วัดค่าการนำไฟฟ้า พบว่า ชิ้นงาน 50NO50NS ในทุกอุณหภูมิการเผาอบผืน หลังการเผารีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส จะแสดงแนวโน้มค่าการนำไฟฟ้าที่ลดลง เมื่ออุณหภูมิการทดสอบสูงขึ้น สำหรับตัวอย่างชิ้นงาน 50NO50NS ที่เผาอบผืนที่ 1400 องศาเซลเซียส หลังการเผารีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ $1368.39 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และค่าการนำไฟฟ้าจะลดลงเหลือเพียง $1298.70 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส สมบัติการนำไฟฟ้างกล่าวแสดงถึงลักษณะการนำไฟฟ้าแบบโลหะ จากการรายงานผลการศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของตัวรองรับโลหะเฟอร์โรโครเมียม (FeCr) พบว่าตัวรองรับชนิดโลหะควรมีค่าการนำไฟฟ้ามากกว่า $1200 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (Molin, 2008) เมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน 50NO50NS หลังการเผาอบผืนในช่วง 1350-1600 องศาเซลเซียส สามารถสรุปได้ว่า ชิ้นงาน 50NO50NS ทุกอุณหภูมิการเผาอบผืนมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่เพียงพอจะนำไปใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง



ภาพที่ 4.21 ค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่างๆของชิ้นงาน 50NO50NS หลังเผาอบที่อุณหภูมิ 1350-1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

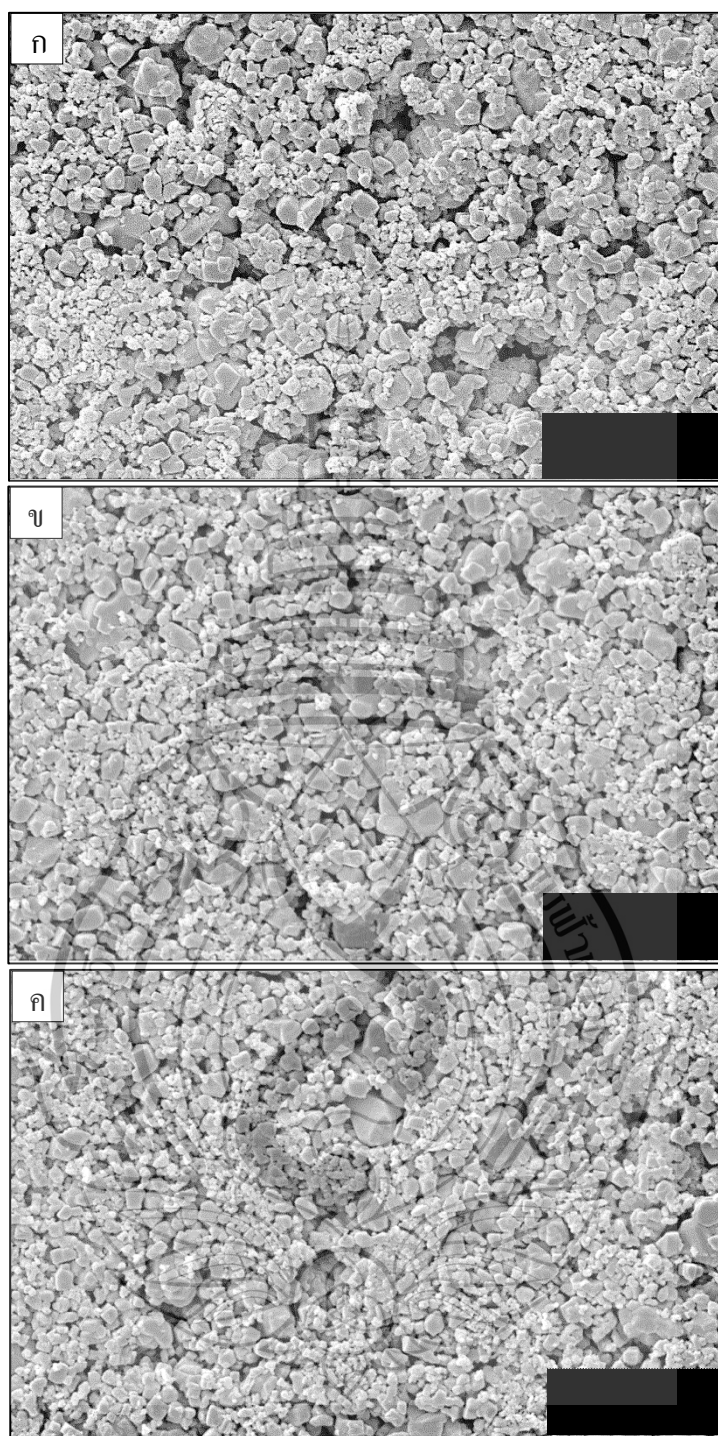


ภาพที่ 4.22 ค่าการนำไฟฟ้าที่ปริมาณรุกรุ่นต่างๆ สำหรับชิ้นงาน 50NO50NS หลังเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1350-1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเผาอีกระลอกที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

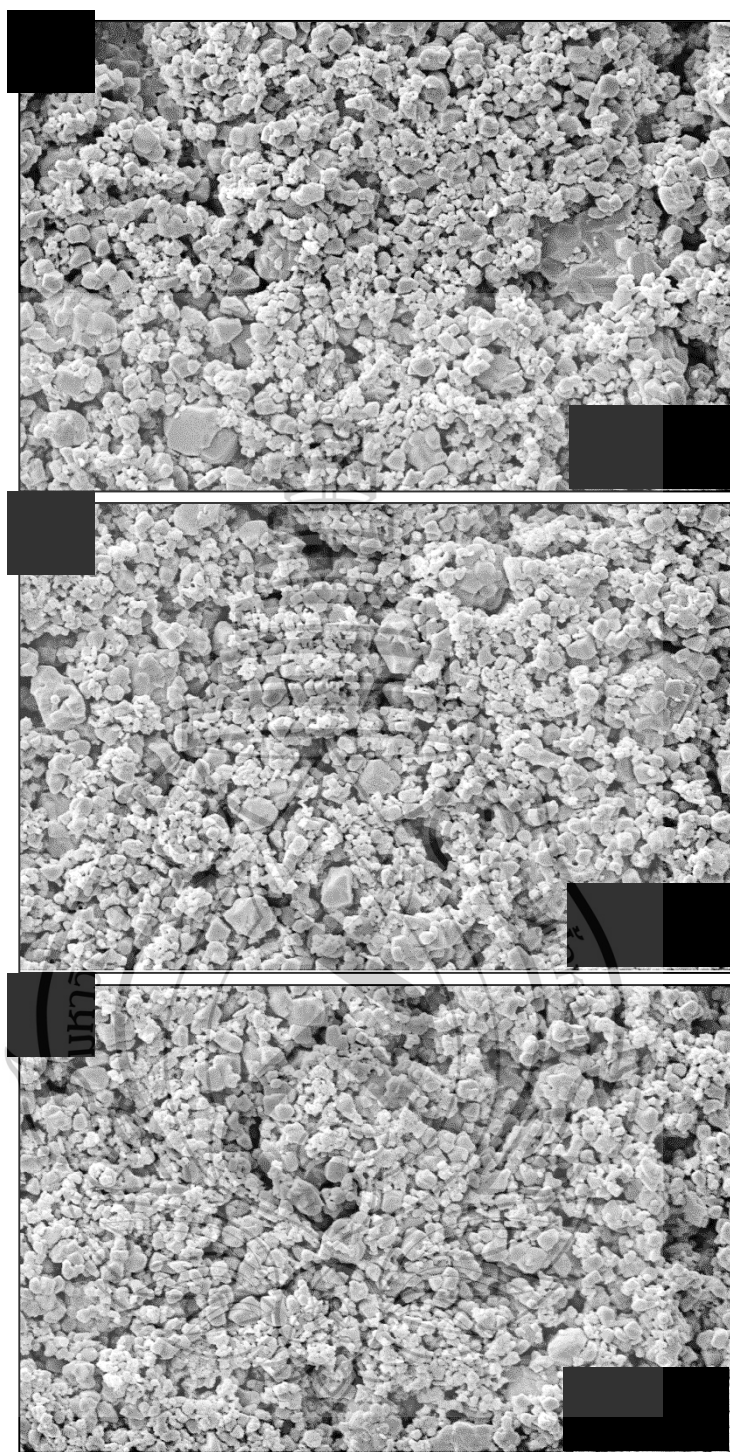
จากผลการศึกษาสมบัติของ 50NO50NS สามารถใช้เป็นแนวทางในการพิจารณาปริมาณรุกรุ่นและสมบัติของตัวรองรับ 50NO50NS เมื่อมีการนำไปเผาอบผงร่วมกับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ในช่วงอุณหภูมิการเผาอบผงที่ 1350-1600 องศาเซลเซียส ผลการทดลองดังกล่าวจะช่วยเป็นแนวทางเพื่อการออกแบบการทดลอง ตัวอย่างเช่น หากตัวรองรับจำเป็นต้องมีการเผาอบผงร่วมกับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1600 องศาเซลเซียส ตัวรองรับจะมีปริมาณรุกรุ่นที่ค่อนข้างน้อย จึงต้องมีการออกแบบการทดลองโดยเพิ่มสารก่อรุกรุ่นในส่วนผสมของตัวรองรับ เป็นต้น สำหรับการทดลองนี้ ผู้วิจัยมีเป้าหมายในการเผาอบผงวัสดุอิเล็กโทรไลต์ให้มีความหนาแน่นสูงที่ 1400 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาปริมาณรุกรุ่น สมบัติทางกล และสมบัติทางไฟฟ้าของตัวรองรับหลังเผาที่ 1400 องศาเซลเซียสและเผาอีกระลอกที่ 800 องศาเซลเซียสแล้วพบว่า มีสมบัติที่เหมาะสมและมีความเป็นไปได้ที่จะนำไปใช้เป็นตัวรองรับ

4.1.2.4 การศึกษาผลของปริมาณนิกเกิลออกไซด์ในตัวรองรับ NiO-NiAl₂O₄ ต่อลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติของตัวรองรับ NiO-NiAl₂O₄

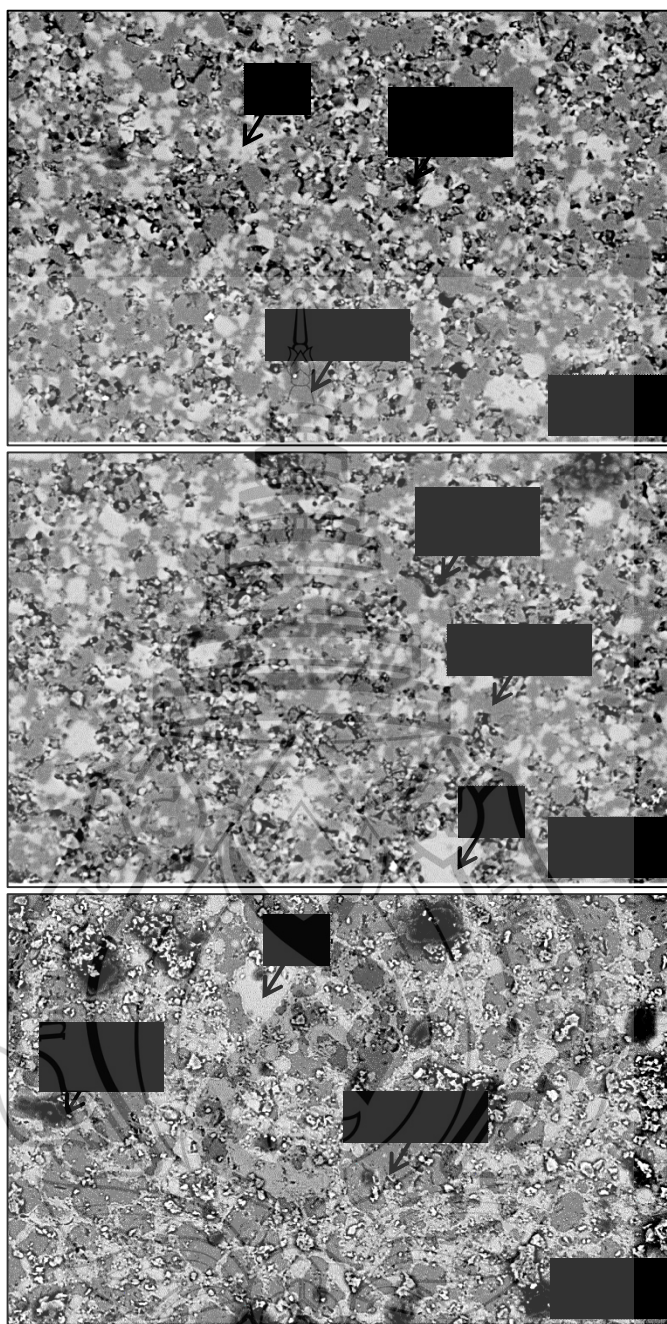
จากการศึกษาในหัวข้อที่ 4.1.2.1-4.1.2.3 ผลการทดลองสามารถนำมาพิจารณาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค ปริมาณรูพรุน ค่าความต้านแรงดัด และค่าการนำไฟฟ้า สำหรับความเป็นไปได้ในการนำชิ้นงาน 50NO50NS ไปใช้เป็นตัวรองรับ งานวิจัยในส่วนนี้จะเป็นการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการปรับปริมาณนิกเกิลออกไซด์ เพื่อให้เกิดเป็นสารผสม NiO-NiAl₂O₄ ที่มีปริมาณนิกเกิลออกไซด์ 55 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งใช้สัญลักษณ์ย่อเป็น 55NO45NS และ 60NO40NS ตามลำดับ โดยเลือกใช้อุณหภูมิการเผาอบที่ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวชิ้นงาน 55NO45NS และ 60NO40NS เปรียบเทียบกับผลการทดสอบชิ้นงาน 50NO45NS ดังแสดงในภาพที่ 4.23 จะเห็นว่า การเพิ่มปริมาณของนิกเกิลออกไซด์มีผลทำให้ปริมาณรูพรุนลดลงเล็กน้อย เนื่องจากโดยทั่วไปแล้วนิกเกิลออกไซด์จะถูกนำมาใช้เป็นตัวช่วยผนึกในกระบวนการเผาอบผนึกวัสดุในกลุ่มเซรามิก ดังนั้นการผนึกของอนุภาคจึงเกิดได้มากขึ้นเมื่อปริมาณนิกเกิลออกไซด์เพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานทั้ง 3 แบบ หลังการเผาที่ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊ส ดังแสดงในภาพที่ 4.24 พบว่า หลังการเผาที่ 800 องศาเซลเซียส ปริมาณรูพรุนของชิ้นงาน NiO-NiAl₂O₄ ทั้ง 3 อัตราส่วนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย นอกจากนี้ตัวรองรับทั้ง 3 อัตราส่วน หลังการเผาอบผนึกและเผาที่ 800 องศาเซลเซียส ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคโดยใช้การตรวจจับสัญญาณภาพแบบสัญญาณกระเจิงกลับ (back scattering [BS]) ดังแสดงในภาพที่ 4.25 โดยพบเฟสของโลหะนิกเกิล (สีขาว) และเฟสของนิกเกิลสปีแนล (สีเทา) กระจายตัวบนพื้นผิวของตัวรองรับทั้ง 3 อัตราส่วน โดยจะเห็นว่า เฟสสีขาวของโลหะนิกเกิลมีปริมาณเพิ่มขึ้น และสังเกตพบการเพิ่มขนาดของเฟสโลหะใหญ่ขึ้น สำหรับตัวรองรับที่มีอัตราส่วนผสมของนิกเกิลออกไซด์เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4.23 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวชิ้นงาน (ก) 50NO50NS และ (ข) 55NO45NS และ (ค) 60NO40NS หลังการเผาอบที่ 1400 องศาเซลเซียส

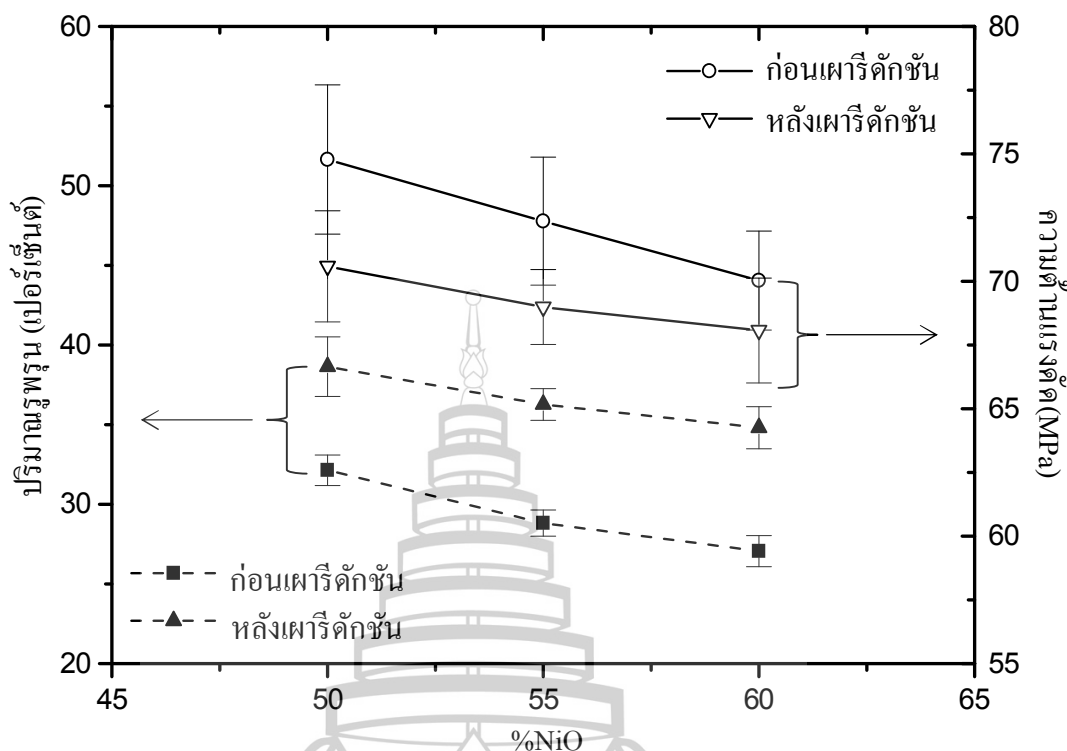


ภาพที่ 4.24 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวชิ้นงาน (ก) 50NO50NS และ (ข) 55NO45NS และ (ค) 60NO40NS หลังการเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส แล้วเผาไร้ดักชั้นที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส



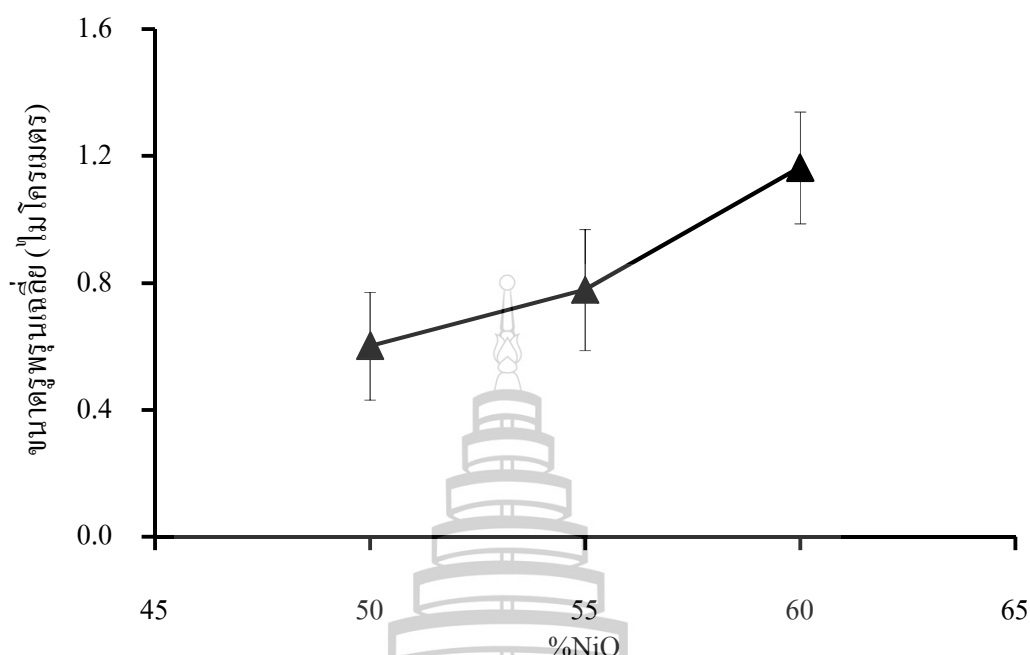
ภาพที่ 4.25 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคโดยใช้การตรวจจับสัญญาณภาพแบบสัญญาณกระเจิงกลับของ
พื้นผิวชิ้นงาน (ก) 50NO50NS และ (ข) 55NO45NS และ (ค) 60NO40NS หลังการเผาอบผนีก
ที่ 1400 องศาเซลเซียส แล้วเพรีดักชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

เนื่องจากผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคไม่สามารถแสดงปริมาณรูพรุนให้เห็นอย่างแน่ชัด ดังนั้นจึงงาน $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ ทั้ง 3 อัตราส่วน หลังการเผาอบที่ 1400 องศาเซลเซียส ถูกไปทดสอบหาปริมาณรูพรุนตามหลักการของอาร์คิเมเดส ดังแสดงในภาพที่ 4.26 โดยพบว่า ชิ้นงาน 50NO50NS มีปริมาณรูพรุนเท่ากับ 32.14 ± 0.31 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งปริมาณรูพรุนมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณนิกเกิลออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 55 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เนื่องจากนิกเกิลออกไซด์สามารถแสดงสมบัติการเป็นตัวช่วยยอบพูนิก (sintering aid) ดังนั้นปริมาณนิกเกิลออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นจึงช่วยให้อนุภาคเกิดการผนึกมากขึ้น (Ricote, Bonos, Wang & Haugsrud, 2011) แม้ว่าการเพิ่มปริมาณนิกเกิลออกไซด์ จะมีผลทำให้ชิ้นงานหลังการเผาอบพูนิกมีปริมาณรูพรุนลดลง แต่กลับมีผลให้ค่าความต้านแรงดัดกลับลดลงด้วย ซึ่งเป็นไปได้ว่า การเพิ่มขึ้นของนิกเกิลออกไซด์ แม้จะทำให้ปริมาณรูพรุนลดลง แต่ขณะเดียวกันปริมาณเฟสของ NiAl_2O_4 ซึ่งเป็นเฟสที่ให้ความแข็งแรงกับตัวรองรับลดลง ดังนั้นค่าความต้านแรงดัดจึงลดลงเล็กน้อย เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบปริมาณรูพรุนของชิ้นงาน 50NO50NS 55NO45NS และ 60NO40NS ก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้แก๊สไฮโดรเจน ดังแสดงในภาพที่ 4.26 พบว่า ปริมาณรูพรุนของชิ้นงาน 50NO50NS เพิ่มขึ้นประมาณ 20 เปอร์เซ็นต์ หลังการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เนื่องจากการเปลี่ยนเฟสของนิกเกิลออกไซด์เป็นโลหะนิกเกิล ในขณะที่ชิ้นงาน 55NO45NS และ 60NO40NS ซึ่งมีปริมาณนิกเกิลออกไซด์สูงกว่า จะมีปริมาณรูพรุนที่เพิ่มขึ้นเท่ากับ 25.85 และ 28.64 เปอร์เซ็นต์ จากผลของปริมาณรูพรุนที่สูงขึ้น หลังการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีผลทำให้ค่าความต้านแรงดัดลดลงเล็กน้อย



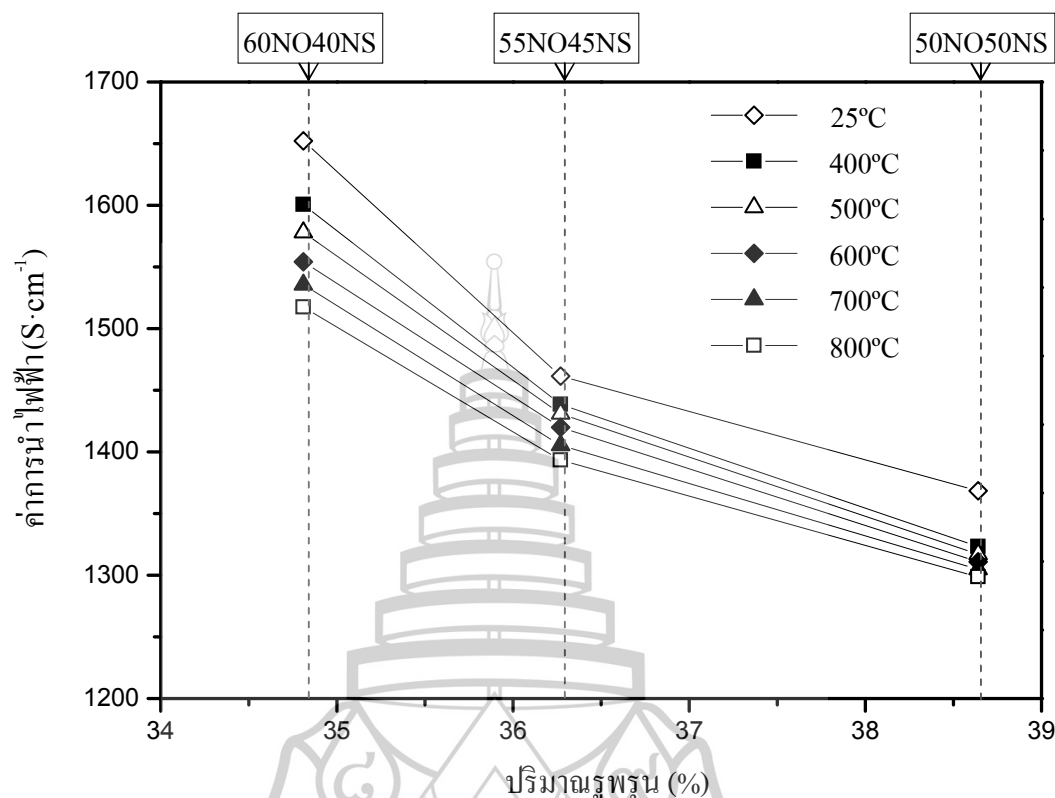
ภาพที่ 4.26 ปริมาณรูพรุนและค่าความต้านแรงดัดของชิ้นงาน 50NO50NS 55NO45NS และ 60NO40NS หลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส และหลังการเฟรียดักชั้นภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

ภาพที่ 4.27 แสดงขนาดรูพรุนเฉลี่ย (average pore size) ของ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS หลังการเผาอบผนึกและเฟรียดักชั้น พบว่าตัวรองรับ 50NO50NS มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยประมาณ 0.60 ไมโครเมตร ซึ่งขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีแนวโน้มใหญ่ขึ้น สำหรับชิ้นงานที่มีอัตราส่วนของนิกเกิลออกไซด์มากขึ้น โดยตัวรองรับ 55NO45NS และ 60NO40NS มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 0.78 ไมโครเมตร และ 1.16 ไมโครเมตร ตามลำดับ สาเหตุดังกล่าวเนื่องจากการเกาะรวมกันเป็นก้อนใหญ่ของเฟสพิกเกิล ทำให้เกิดรูพรุนขนาดใหญ่ระหว่างการเฟรียดักชั้น



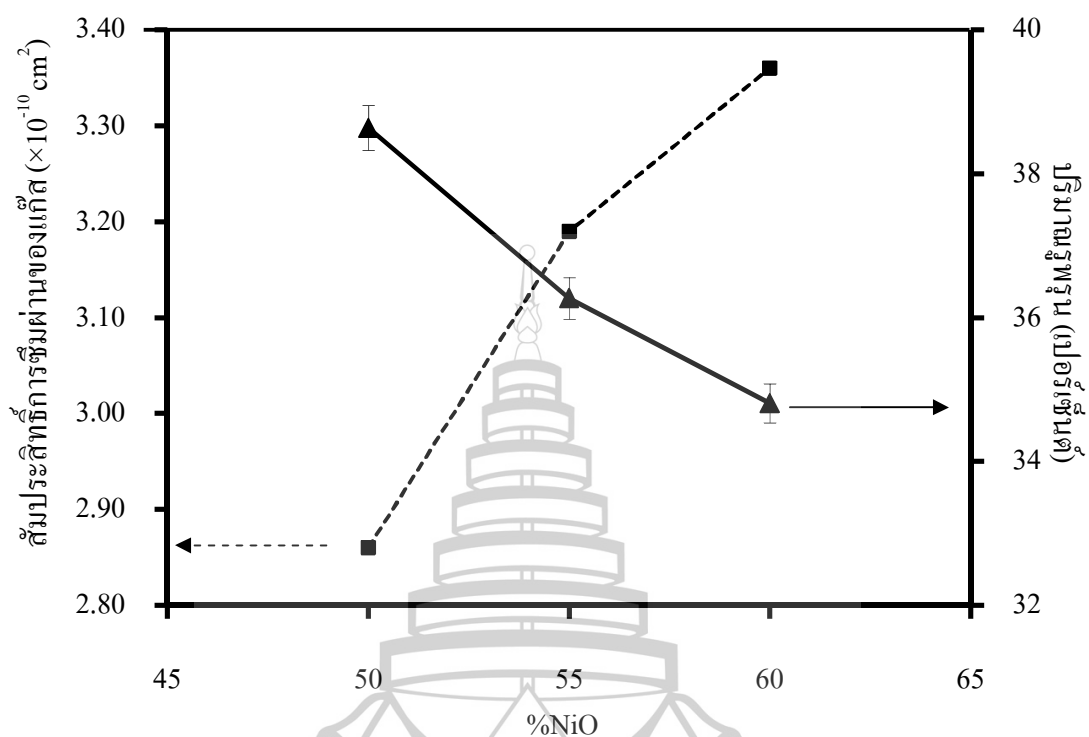
ภาพที่ 4.27 ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของชิ้นงาน NiO-NiAl₂O₄ ที่ปริมาณนิกเกิลออกไซด์ต่างๆ หลังการเผาอบผนึกและเผาไร้ดักชั้น

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้า และปริมาณรูพรุนของตัวรองรับ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS หลังการเผาอบผนึกและเผาไร้ดักชั้น แสดงในภาพที่ 4.28 พบว่า การเพิ่มปริมาณนิกเกิลออกไซด์ในอัตราส่วนผสมของชิ้นงาน NiO-NiAl₂O₄ มีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากเฟสของโลหะนิกเกิลซึ่งมีสมบัติการนำไฟฟ้ามีปริมาณเพิ่มขึ้น และปริมาณรูพรุนซึ่งเป็นตัวขัดขวางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนลดลง สำหรับตัวอย่างการวัดค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสจะเห็นได้ว่า ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน 50NO50NS เท่ากับ 1298.70 S·cm⁻¹ ในขณะที่ชิ้นงาน 55NO45NS และ 60NO40NS ซึ่งมีปริมาณนิกเกิลออกไซด์เพิ่มขึ้นแสดงค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 1393.31 และ 1517.34 S·cm⁻¹ ตามลำดับ เมื่อพิจารณาอุณหภูมิการวัดค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS พบว่า อุณหภูมิการวัดที่เพิ่มขึ้น มีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานลดลง สมบัตินี้กล่าวสอดคล้องกับพฤติกรรมการนำไฟฟ้าของวัสดุในกลุ่มโลหะ นั่นคือมีการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอน (electronic conductivity) โดยการเคลื่อนที่หรือการนำอิเล็กตรอนจะลดลง เมื่ออุณหภูมิการทดสอบสูงขึ้น จากผลการทดสอบพบว่า ชิ้นงาน 60NO40NS แสดงค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดประมาณ 1517 S·cm⁻¹ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานในทุกอัตราส่วนผสมมีค่ามากพอที่จะใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งได้

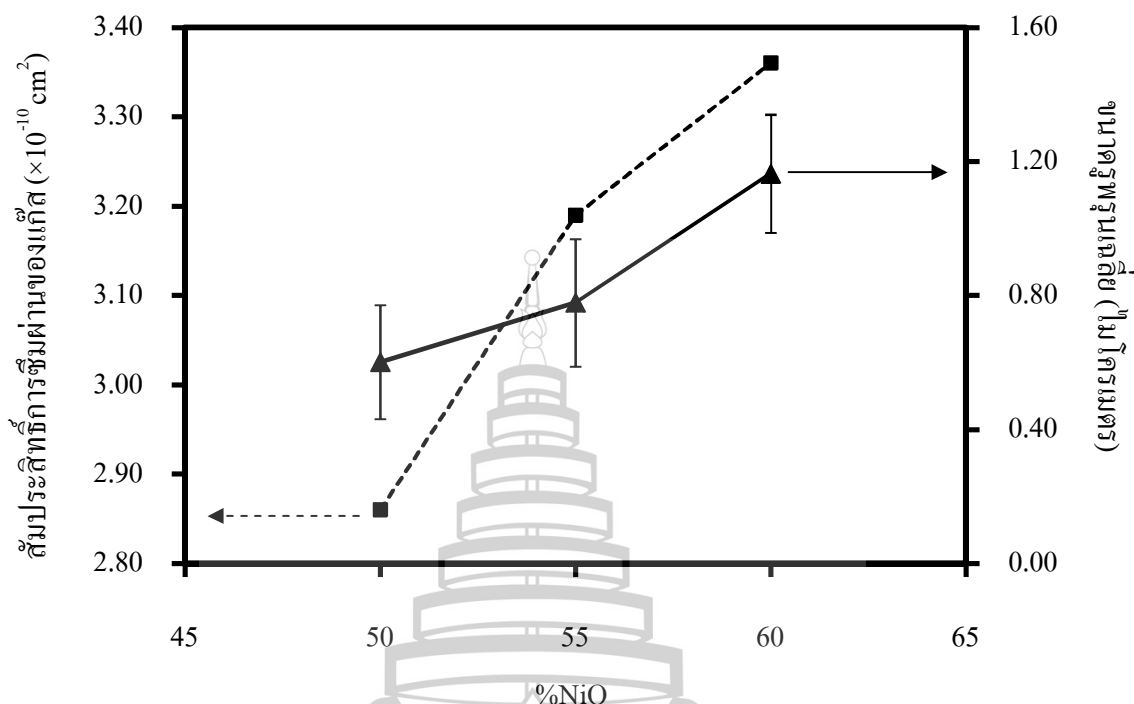


ภาพที่ 4.28 การนำไฟฟ้าของชิ้นงาน 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS กับปริมาณรูพรุน หลังเผาอบพนักที่ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเผาโรดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน และปริมาณรูพรุนของชิ้นงาน 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS หลังการเผาอบพนัก และการเผาโรดักชัน แสดงในภาพที่ 4.29 จากผลการศึกษาพบว่า สัมประสิทธิ์การซึมผ่านของแก๊สมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณนิกเกิลออกไซด์ในส่วนผสมของสารผสม $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของแก๊สดังกล่าว จะเห็นว่า แม้ปริมาณรูพรุนของชิ้นงานจะลดลง เมื่อปริมาณนิกเกิลออกไซด์เพิ่มขึ้น แต่สัมประสิทธิ์การซึมผ่านของแก๊สกลับมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณนิกเกิลออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น ทำให้ชิ้นงานจะมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยโตขึ้น (ภาพที่ 2.30) แก๊สจึงสามารถซึมผ่านได้ดีขึ้น



ภาพที่ 4.29 สัมประสิทธิ์การซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน กับปริมาณรูพรุนของชิ้นงาน 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS หลังการเผาอบพ่นิกและการเผาไร้ดักชั้น



ภาพที่ 4.30 สัมประสิทธิ์การซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน และขนาดพูนเฉลี่ยของชิ้นงาน 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS หลังการเผาอบผืนึกและการเผรีดักชัน

เป็นที่รู้กันดีว่า การซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนผ่านตัวรองรับไปยังชั้นแอโนดมีผลสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี การซึมผ่านของแก๊สที่ดีทำให้เกิดปฏิกิริยาดังกล่าวสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อสร้างชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ บนตัวรองรับทั้ง 3 แบบ มีโอกาสที่อนุภาคของ Ni-8YSZ จะเข้าไปแทรกในรูพูนของชั้นตัวรองรับทำให้การซึมผ่านของแก๊สลดลง ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนสำหรับตัวรองรับทั้ง 3 แบบที่เคลือบด้วยชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ โดยชิ้นงานทั้ง 3 แบบ จะถูกเผาอบผืนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส แล้วเผรีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส สามารถแสดงผลการทดลองในตารางที่ 4.1 ซึ่งจะเห็นได้ว่า ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของแก๊สของชิ้นงานทั้ง 3 แบบ มีแนวโน้มลดลง เมื่อมีการเคลือบด้วยชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของแก๊สที่เกิดขึ้นบนชิ้นงานทั้ง 3 แบบ พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของแก๊สจะเพิ่มขึ้นสำหรับตัวรองรับที่มีปริมาณนิเกิลออกไซด์มากขึ้น ผลดังกล่าวมีความสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของแก๊สที่เกิดขึ้นบนตัวรองรับทั้ง 3 แบบ ก่อนที่จะมีการเคลือบด้วยชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ นั่นคือ เมื่อแก๊สไฮโดรเจนสามารถซึมผ่านชั้น

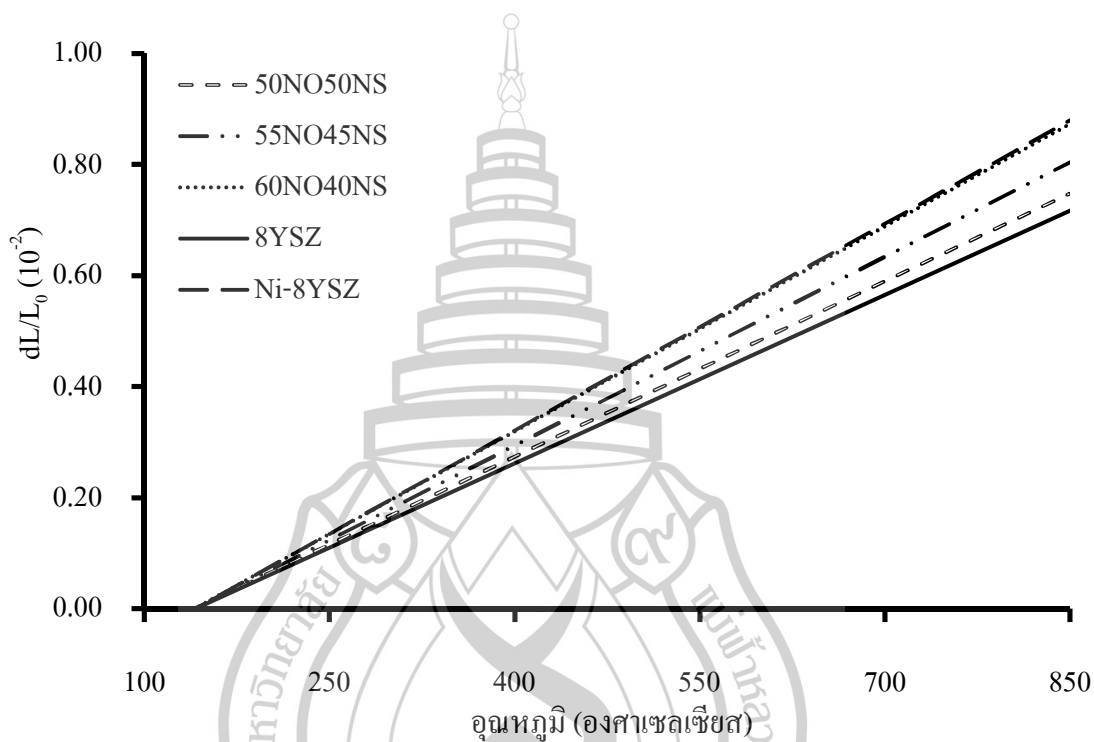
ตัวรองรับ 60NO40NS ได้ดีที่สุด จึงมีผลโดยตรงทำให้เกิดการซึมผ่านชั้นงานที่มีการเคลือบด้วยชั้นแอโนดได้สูงสุดด้วยเช่นกัน

ตารางที่ 4.1 ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนสำหรับตัวรองรับ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS ทั้งก่อนและหลังเคลือบด้วยชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ

ชั้นงาน	ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน ($\times 10^{-10} \text{ cm}^2$)	
	ก่อนเคลือบชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ	หลังเคลือบชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ
50NO50NS	2.86	2.40
55NO45NS	3.19	2.58
60NO40NS	3.36	2.79

สมบัติที่สำคัญอีกประการหนึ่งที่ต้องนำมาพิจารณาในการเลือกตัวรองรับคือ สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (Thermal expansion coefficient) เนื่องจากกระบวนการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งจำเป็นต้องเผาอบผนึกร่วมระหว่างชั้นอิเล็กโทรไลต์ และอิเล็กโทรดที่อุณหภูมิสูง ความแตกต่างของค่าการขยายตัวทางความร้อนจะมีผลทำให้เกิดความเค้นบริเวณรอยต่อ หากปริมาณความเค้นสูงมากจะมีผลทำให้เกิดรอยแตกบริเวณดังกล่าว ซึ่งส่งผลโดยตรงกับการลดลงของประสิทธิภาพของเซลล์ สำหรับค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของชั้นงาน 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS หลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเฟิร์ดักชั้นที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน มีการศึกษาเปรียบเทียบกับวัสดุ Ni-8YSZ และ 8YSZ ซึ่งถูกนำไปใช้เป็นชั้นแอโนด และอิเล็กโทรไลต์ ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.31 พบว่า การเพิ่มปริมาณนิเกิลออกไซด์ในสารผสม NiO-NiAl₂O₄ เส้นกราฟจะมีความชันเพิ่มขึ้น ซึ่งหมายความว่า ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนเพิ่มขึ้น เนื่องจากค่าความชันของกราฟหมายถึง ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน โดยถูกนำมาแสดงในตารางที่ 4.2 ผลของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่สูงขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณนิเกิลออกไซด์ สามารถอธิบายได้ว่า หลังการเฟิร์ดักชั้น นิเกิลออกไซด์จะถูกเปลี่ยนเป็นโลหะนิเกิล ซึ่งมีรายงานพบว่า โลหะนิเกิลมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนประมาณ 16.5×10^{-6} ต่อองศาเซลเซียส (Kwak et al., 2008) เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของชั้นงาน 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS กับ 8YSZ ซึ่งเป็นชั้นที่มีการผนึกกันของอนุภาคสูงจนแทบไม่มีรูพรุนเหลืออยู่ ดังนั้นความแตกต่างของค่าการขยายตัวทางความร้อนระหว่าง

ตัวรองรับและ 8YSZ มากเกินไป จึงมีโอกาสทำให้เกิดรอยแตกในระดับไมโครเมตรบนชั้น 8YSZ ผลการทดสอบสามารถใช้เพียงคาดเดาความเป็นไปได้ที่จะทำให้เกิดรอยแตกบนชั้น 8YSZ โดยพบว่าการแตกบนชั้น 8YSZ มีโอกาสเกิดขึ้นกับตัวรองรับ 60NO40NS มากที่สุด เนื่องจากชิ้นงาน 60NO40NS แสดงค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่างจาก 8YSZ มากที่สุด



ภาพที่ 4.31 การขยายตัวทางความร้อนของชิ้นงาน 50NO50NS, 55NO45NS, 60NO40NS, Ni-8YSZ และ 8YSZ ในช่วงอุณหภูมิ 100-800 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.2 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของชิ้นงาน 50NO50NS, 55NO45NS, 60NO40NS, Ni-8YSZ และ 8YSZ ในช่วงอุณหภูมิ 100-800 องศาเซลเซียส

ชิ้นงาน	ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (ต่อองศาเซลเซียส)
8YSZ	10.1×10^{-6}
Ni-8YSZ	12.4×10^{-6}
50NO50NS (after reduction)	10.5×10^{-6}
55NO45NS (after reduction)	11.3×10^{-6}
60NO40NS (after reduction)	12.3×10^{-6}

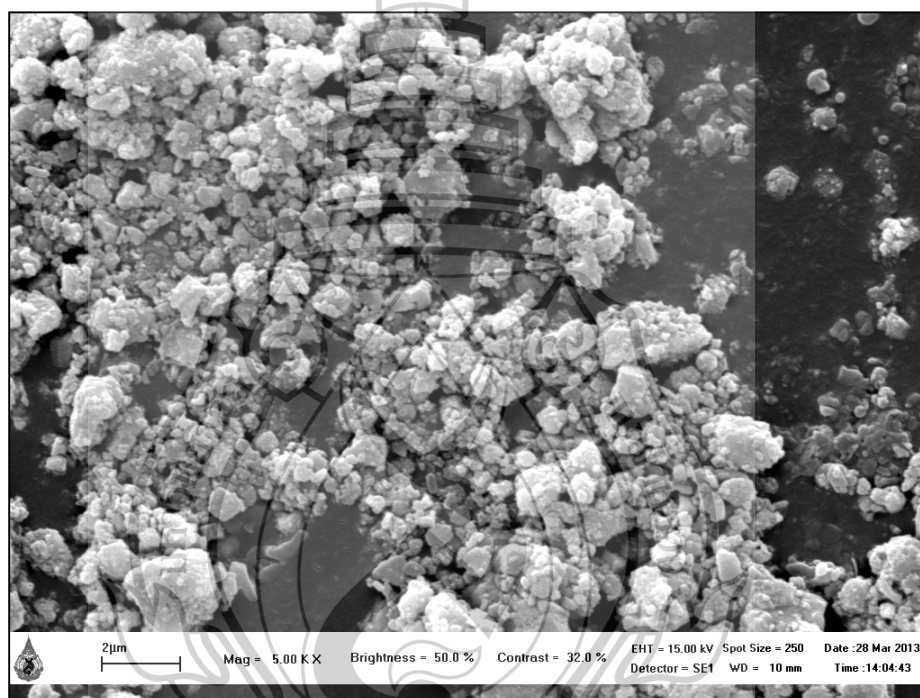
จากผลการศึกษาสมบัติต่างๆของชิ้นงาน 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS จะเห็นได้ว่าวัสดุผสมนี้มีความเป็นไปได้ในการเป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดของแข็ง เนื่องจากแสดงปริมาณรูพรุน การนำไฟฟ้า และความต้านแรงดัดที่เหมาะสม ดังนั้นตัวรองรับทั้ง 3 อัตราส่วนจึงถูกเลือกนำไปศึกษาโดยการสร้างเซลล์เดี่ยว เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์

4.2 ผลการเคลือบ Ni-8YSZ บนตัวรองรับ NiO-NiAl₂O₄ ด้วยวิธีการพิมพ์สกรีน

จากผลการทดลองในหัวข้อที่ 4.1 พบว่ามีความเป็นไปได้ที่จะนำวัสดุผสม NiO-NiAl₂O₄ มาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง การศึกษาในส่วนนี้จะเป็นการสร้างชั้นเคลือบแอโนดของนิกเกิลเซอร์เมต (Ni-8YSZ) บนตัวรองรับ 50NO50NS ด้วยวิธีพิมพ์สกรีน โดยใช้อัตราส่วนของแข็ง Ni-8YSZ เป็น 60, 70 และ 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวกลางเทอร์พินอล (terpineol) และใช้โพลีไวนิลบิวทียรอล (polyvinylbutyral [PVB]) เป็นสารยึดเหนี่ยว (binder) เพื่อหาอัตราส่วนของแข็งที่สามารถสร้างชั้นเคลือบที่เรียบ และไม่ร่อนแตกหลังการขึ้นรูป อัตราส่วนปริมาณของแข็งดังกล่าวจะถูกมาใช้ในการสร้างชั้นเคลือบ Ni-8YSZ บนตัวรองรับ 55NO45NS และ 60NO40NS ชิ้นงานหลังเผาอบผนึกพร้อมที่ 1400 องศาเซลเซียส จะนำไปศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค และปริมาณรูพรุนของชั้นเคลือบแอโนด ทั้งนี้อุณหภูมิการเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส ถูกเลือกมาใช้ในการศึกษา เนื่องจากในการสร้างเซลล์จริงจำเป็นต้องเผาอบผนึกพร้อมทั้งชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ ที่อุณหภูมินี้ เพื่อให้ได้ชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนาแน่นสูง

4.2.1 การศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค และปริมาณรูพรุนของชั้น Ni-8YSZ บนตัวรองรับ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS ด้วยวิธีพิมพ์สกรีน

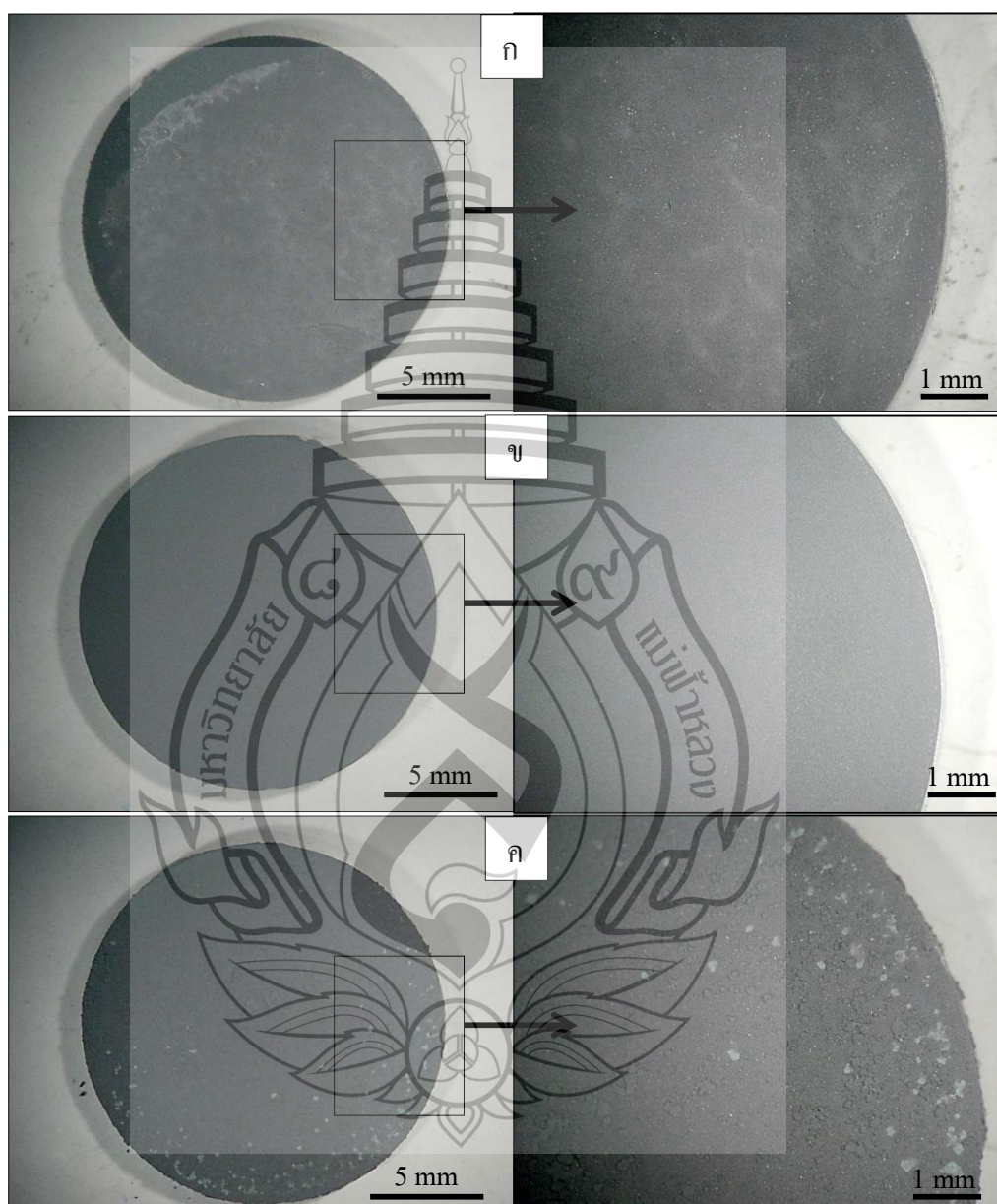
ภาพที่ 4.32 แสดงลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผง Ni-8YSZ โดยอนุภาคผงมีลักษณะรูปทรงหลายเหลี่ยม ขนาดอนุภาคประมาณ 0.5-2.0 ไมโครเมตร สำหรับการศึกษาอัตราส่วนปริมาณของแข็ง Ni-8YSZ ในตัวกลางเทอร์พินอลที่มีโพลีไวนิลบิวทิรอลเป็นสารยึดเหนี่ยวในงานวิจัยส่วนนี้ ได้เลือกตัวรองรับ 50NO50NS มาใช้ในการศึกษาเพื่อพิจารณาปริมาณของแข็งที่เหมาะสม เพื่อให้ได้ลักษณะพื้นผิวเคลือบ Ni-8YSZ ที่เรียบและสม่ำเสมอ



ภาพที่ 4.32 ลักษณะ โครงสร้างทางจุลภาคของผง Ni-8YSZ

ผลการศึกษาพื้นผิวเคลือบ Ni-8YSZ หลังการพิมพ์สกรีนแสดงได้ในภาพที่ 4.33 พบว่า ที่ปริมาณของแข็ง 60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พื้นผิวของชั้นเคลือบ Ni-8YSZ มีลักษณะขรุขระ ไม่เรียบ เนื่องจากน้ำสลีปมีความหนืดน้อยจึงเกาะติดแผ่นสกรีน ทำให้เกิดรอยย่นไม่สม่ำเสมอ (ภาพที่ 4.33ก) เมื่อเพิ่มปริมาณของแข็งเป็น 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (ภาพที่ 4.33ข) จะสังเกตเห็นว่า พื้นผิวของชั้น Ni-8YSZ มีความเรียบสม่ำเสมอ และไม่ติดแผ่นสกรีนในระหว่างขั้นตอนการพิมพ์สกรีน อย่างไรก็ตาม ปริมาณของแข็งที่ 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่า น้ำสลีปมีความหนืดสูงจึงมีการไหลตัวค่อนข้างยาก การเกาะติดของเคลือบบนตัวรองรับจึงไม่ต่อเนื่อง โดยจะมีบางบริเวณที่ไม่ถูกเคลือบ

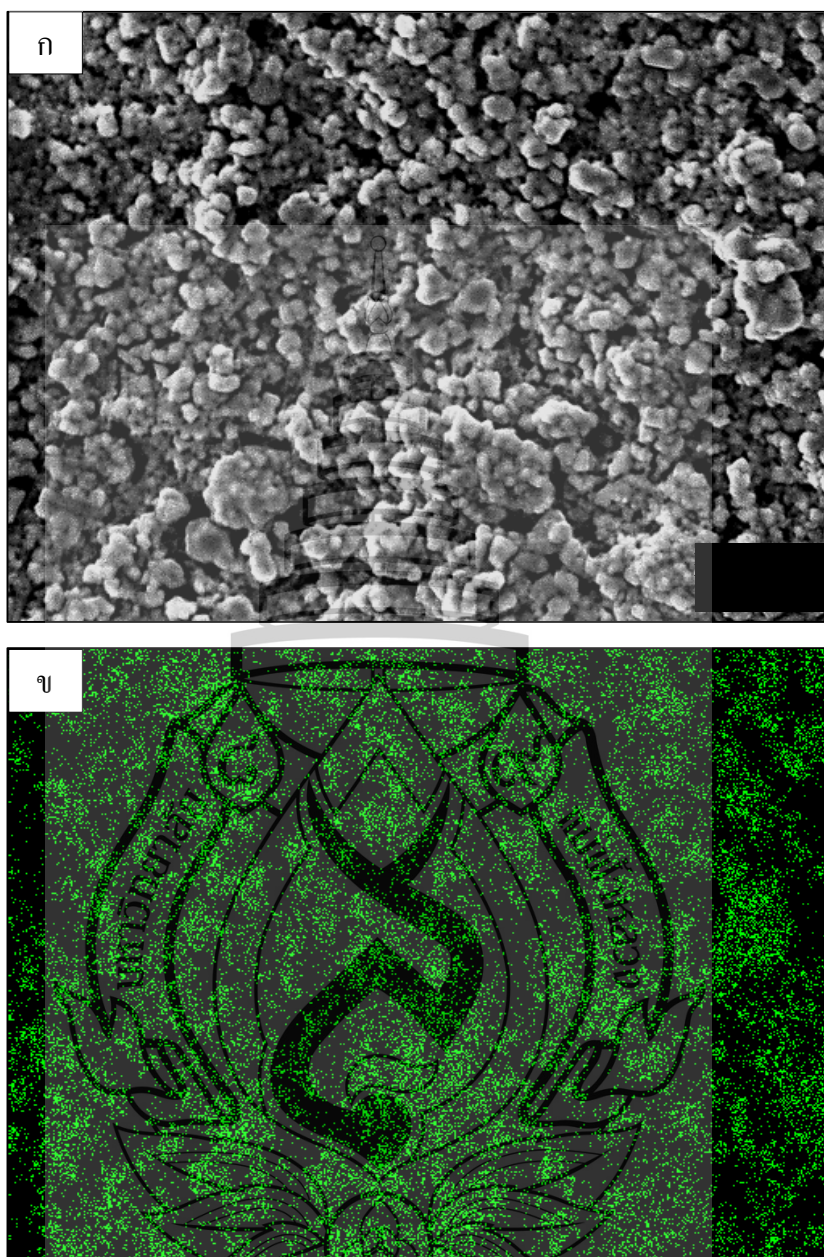
ทำให้ได้ผิวเคลือบที่ขรุขระ ไม่สม่ำเสมอ ดังแสดงในรูป 4.33ค จากการศึกษาครั้งนี้จึงได้เลือกปริมาณของแข็งที่ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อใช้ในการเคลือบ Ni-8YSZ บนตัวรองรับ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS



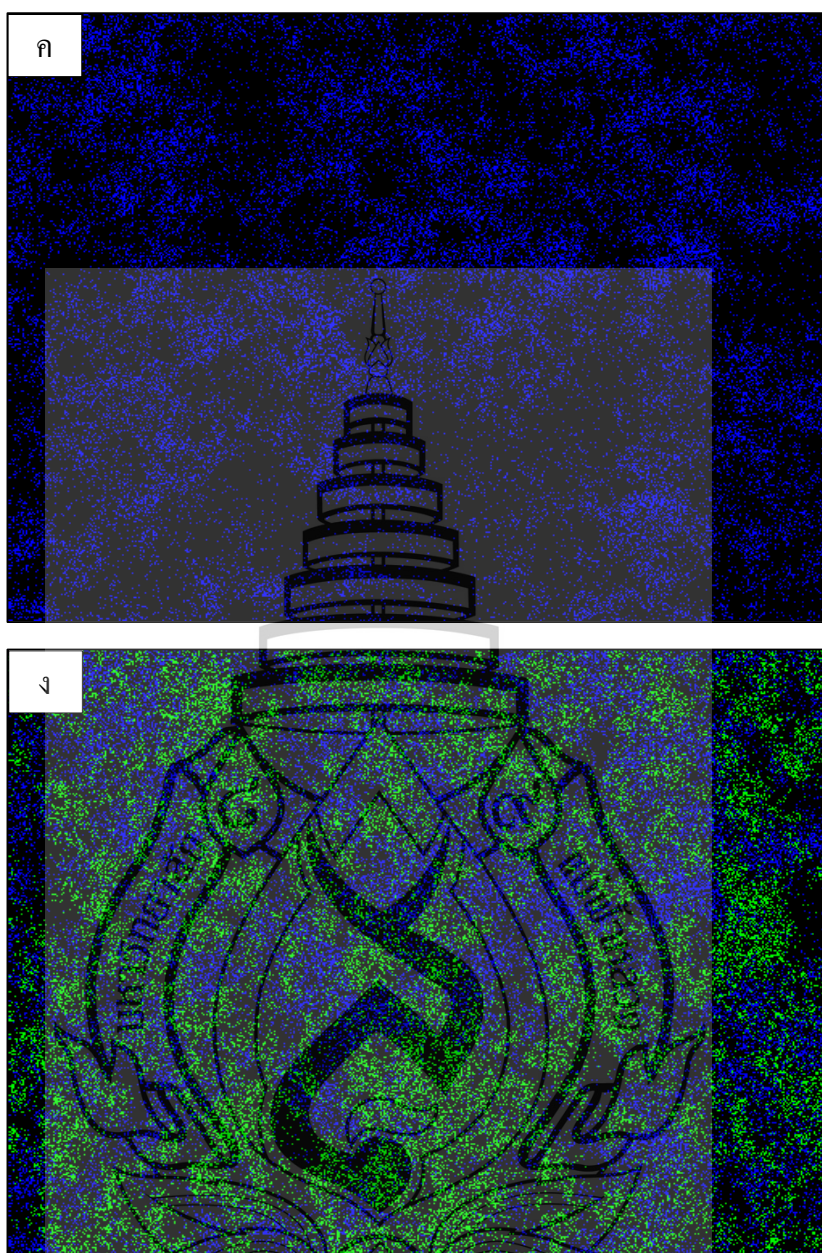
ภาพที่ 4.33 ผิวเคลือบ Ni-8YSZ บนตัวรองรับ 50NO50NS ด้วยวิธีพินส์กรีน โดยปรับปริมาณของแข็ง (ก) 60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (ข) 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ (ค) 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวกลางเทอร์พินอลที่มีโพลีไวนิลบิวทิลโรลเป็นสารยึดเหนี่ยว

4.2.2 การศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคและปริมาณรูพรุนของชั้นเคลือบNi-8YSZ ด้วยวิธีพิมพ์สกรีน บนตัวรองรับ 50NO50NS 55NO45NS และ 60NO40NS

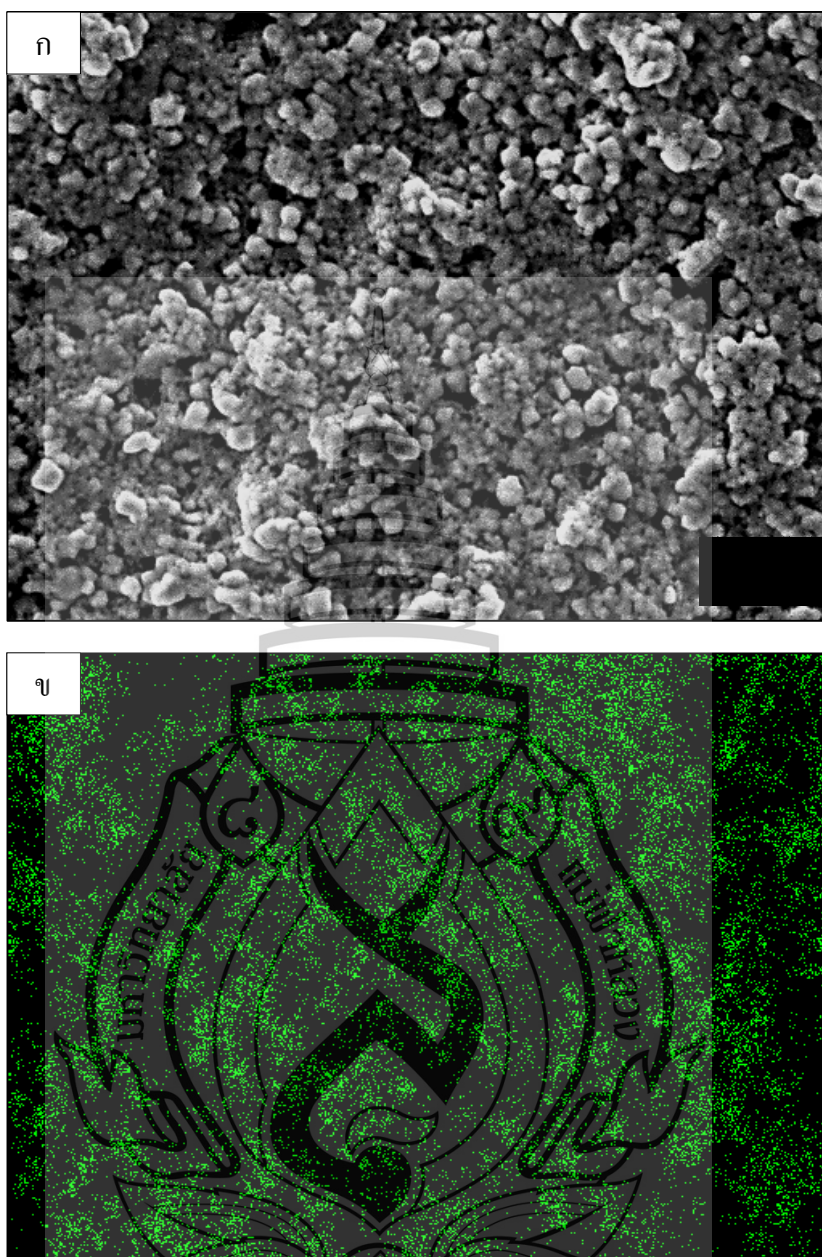
จากผลการศึกษาปริมาณของแข็งของ Ni-8YSZ ที่เหมาะสมสำหรับการขึ้นรูปด้วยวิธีพิมพ์สกรีนในหัวข้อที่ 4.2.1 โดยพบว่า ปริมาณของแข็งของ Ni-8YSZ ที่ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักสามารถให้ผิวเคลือบที่เรียบสม่ำเสมอ ดังนั้นจึงได้นำอัตราส่วนปริมาณของแข็งดังกล่าวมาใช้ในการเคลือบ Ni-8YSZ บนตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ ทั้ง 3 แบบ หลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศปกติ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนนำไปเฟร้ดักชัน ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภาพที่ 4.34ก แสดงลักษณะพื้นผิวเคลือบ Ni-8YSZ บนตัวรองรับ 50NO50NS โดยจะสังเกตเห็นว่า ในชั้น Ni-8YSZ ยังคงพบรูพรุนจำนวนมาก เมื่อวิเคราะห์หาชนิดของธาตุบนพื้นผิวดังกล่าวด้วยเทคนิค EDX สามารถแสดงตำแหน่งของนิกเกิลด้วยเฟสสีเขียว (ภาพที่ 4.34ข) และตำแหน่งของเซอร์โคเนียมด้วยเฟสน้ำเงิน (ภาพที่ 4.34ค) และเมื่อรวมทั้งสองเฟสเข้าด้วยกันจะแสดงได้ในภาพที่ 4.34ง โดยพบว่า ทั้งนิกเกิลและเซอร์โคเนียมสามารถกระจายตัวทั่วบริเวณพื้นผิว สำหรับผลการศึกษาผิวเคลือบ Ni-8YSZ บนตัวรองรับ 55NO45NS และ 60NO40NS แสดงได้ในภาพที่ 4.35 และ 4.36 ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่า ผิวเคลือบของ Ni-8YSZ บนตัวรองรับ 55NO45NS และ 60NO40NS มีลักษณะการกระจายของเฟสนิกเกิลและเซอร์โคเนียมใกล้เคียงกันกับผิวเคลือบบนตัวรองรับ 50NO50NS โดยยังพบรูพรุนจำนวนมากในโครงสร้างทางจุลภาค และมีการกระจายตัวของนิกเกิลและเซอร์โคเนียมทั่วบริเวณผิวเคลือบนั้นหมายความว่า หลังการเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส และเฟร้ดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส ชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ มีการกระจายตัวของเฟสนิกเกิลกับ 8YSZ ได้ดี นอกจากนั้นยังแสดงเฟสของรูพรุน (เฟสสีดำ) กระจายในชั้น Ni-8YSZ ซึ่งปริมาณรอยต่อร่วมสามเฟส (triple phase boundary [TPB]) ของนิกเกิล 8YSZ และรูพรุนที่มากจะมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาที่ชั้นแอโนดได้ดีขึ้น



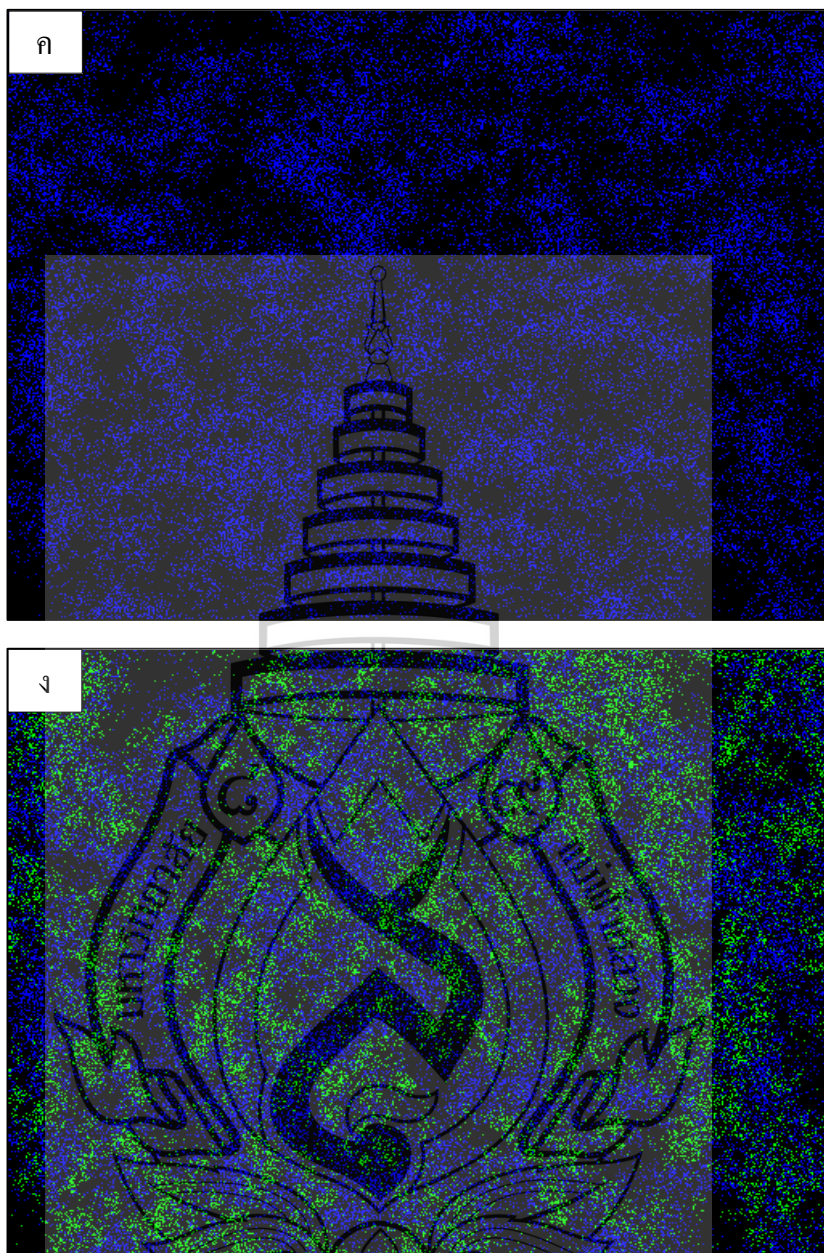
ภาพที่ 4.34 พื้นผิวของ (ก) ชั้นเคลือบ Ni-8YSZ บนตัวรองรับ 50NO50NS หลังเผาอบผนึกร่วมที่ 1400 องศาเซลเซียส และเผาอีตกชั้นที่ 800 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน และการวิเคราะห์บริเวณพื้นผิวด้วยเทคนิค EDX ซึ่งระบุ (ข) สีเขียวของนิกเกิล



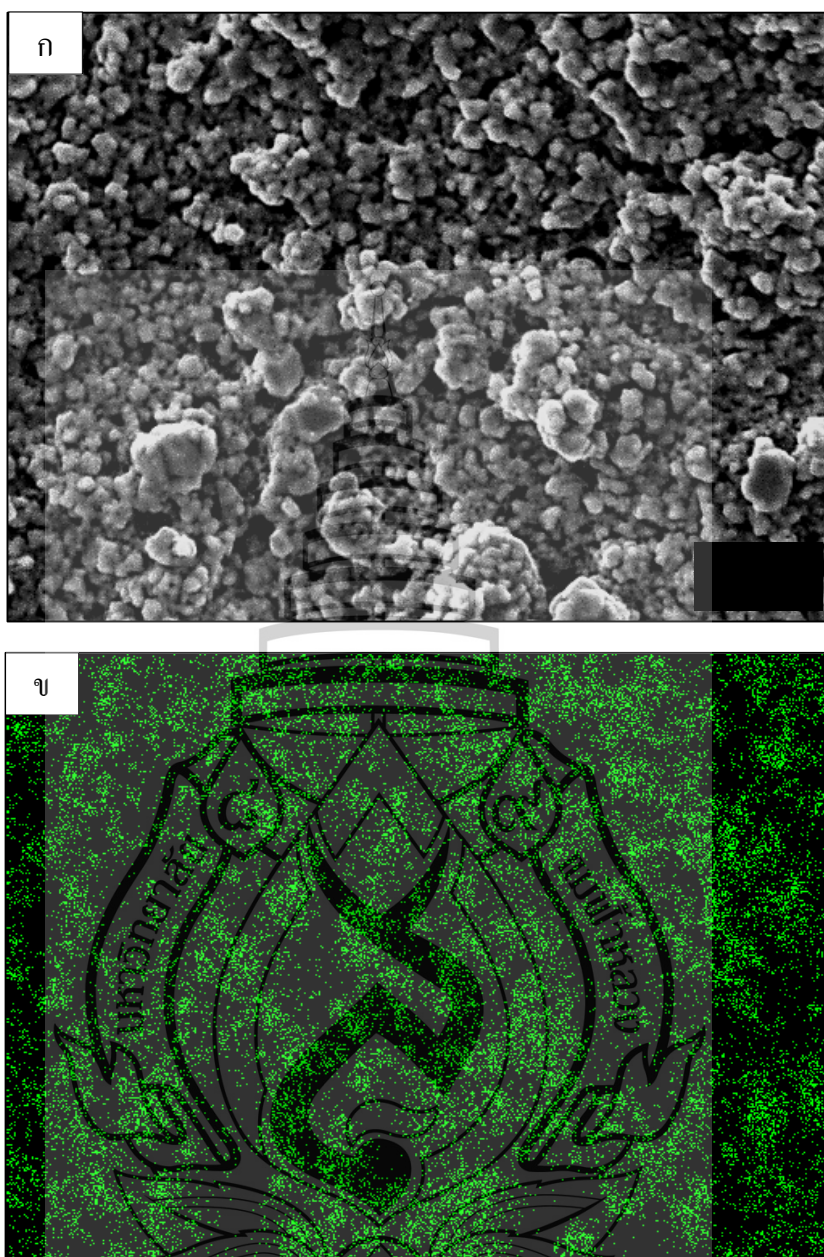
ภาพที่ 4.34 (ต่อ) การวิเคราะห์บริเวณพื้นผิวของ 50NO50NS หลังเผาอบพูนิกที่ 1400 องศาเซลเซียส และ เฟอร์ดักชั้นที่ 800 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิค EDX ซึ่งระบุ (ค) สีส้มเงินของเซอร์โคเนียม และ (ง) รวมสองบริเวณของนิเกิลและเซอร์โคเนียม



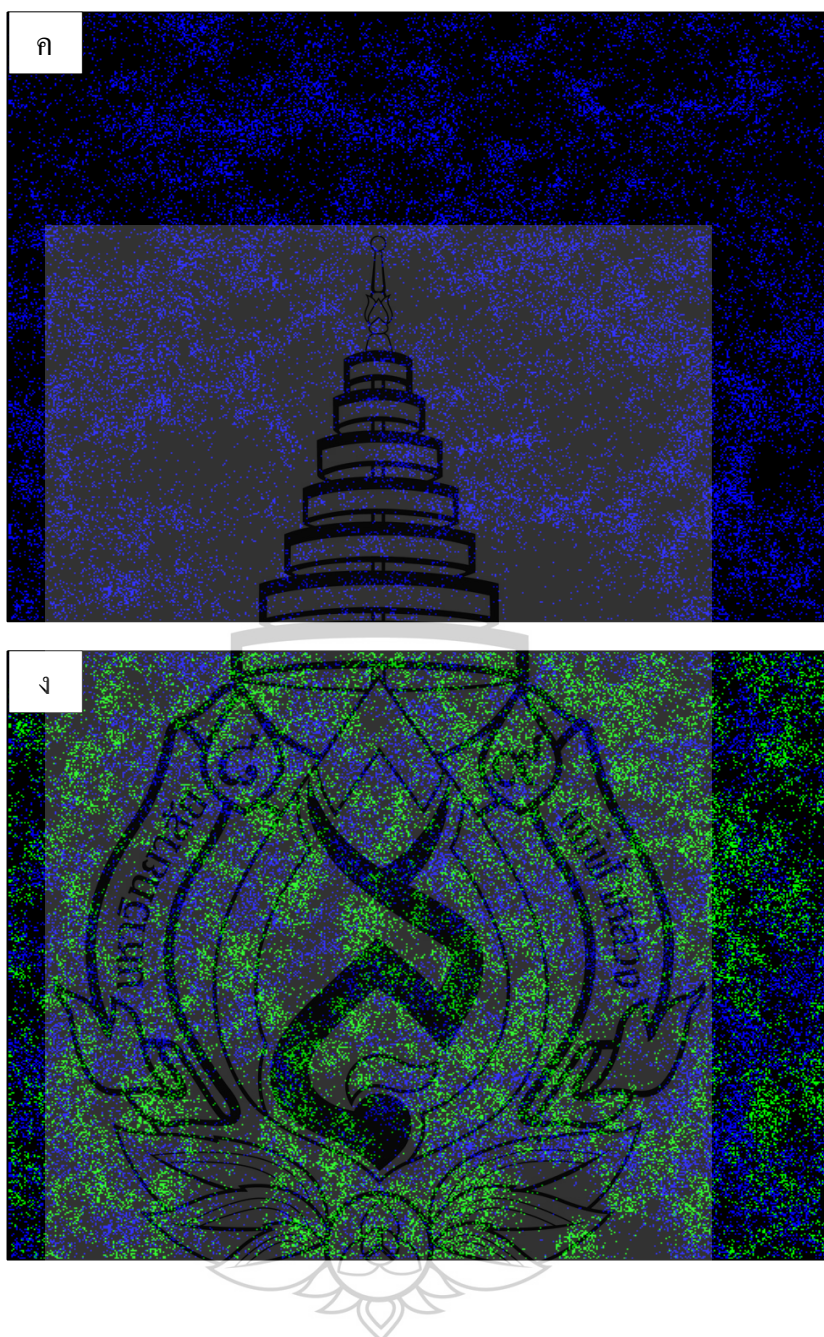
ภาพที่ 4.35 พื้นผิวของ (ก) ชั้นเคลือบ Ni-8YSZ บนชิ้นงาน 55NO45NS หลังเผาอบผนึกร่วมที่ 1400 องศาเซลเซียส และเผาอีกระลอกที่ 800 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน และการวิเคราะห์บริเวณพื้นผิวด้วยเทคนิค EDX ซึ่งระบุ (ข) สีเขียวของนิกเกิล



ภาพที่ 4.35 (ต่อ) การวิเคราะห์บริเวณพื้นผิวของ 55NO45NS หลังเผาอบพูนิกที่ 1400 องศาเซลเซียส และ เฟอร์ดักชั้นที่ 800 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิค EDX ซึ่งระบุ (ค) สีส้มของเซอร์โคเนียม และ (ง) รวมสองบริเวณของนิกเกิลและเซอร์โคเนียม

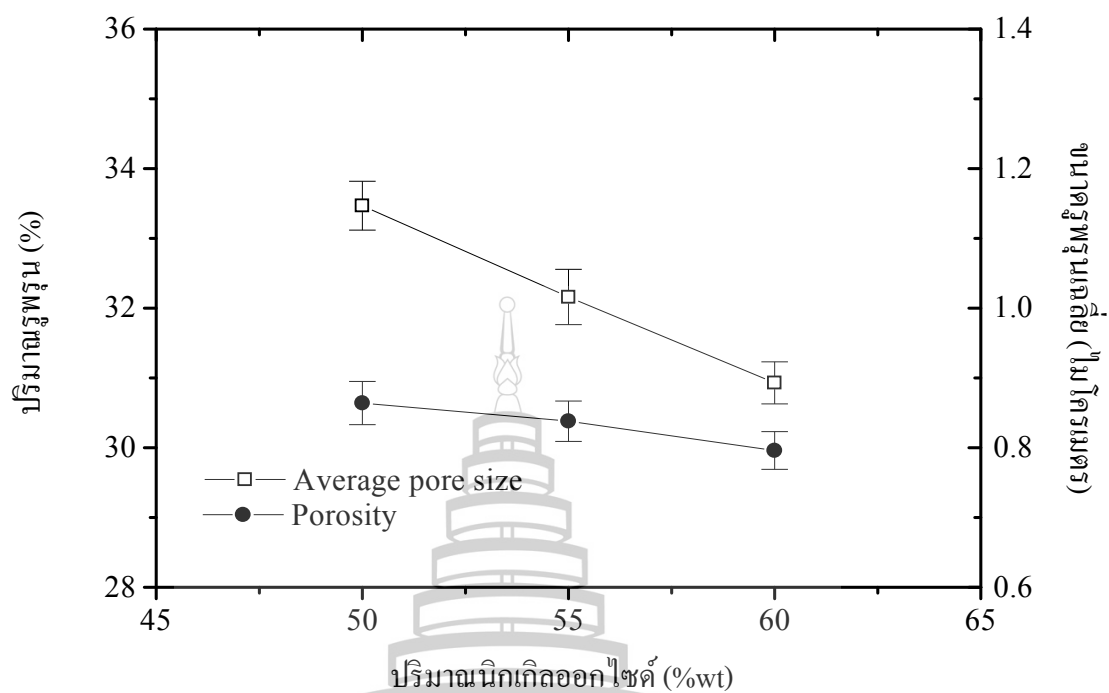


ภาพที่ 4.36 พื้นผิวของ (ก) ชั้นเคลือบ Ni-8YSZ บนชิ้นงาน 60NO40NS หลังเผาอบผนึกร่วมที่ 1400 องศาเซลเซียส และเผาที่ 800 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน และการวิเคราะห์บริเวณพื้นผิวด้วยเทคนิค EDX ซึ่งระบุ (ข) สีเขียวของนิกเกิล

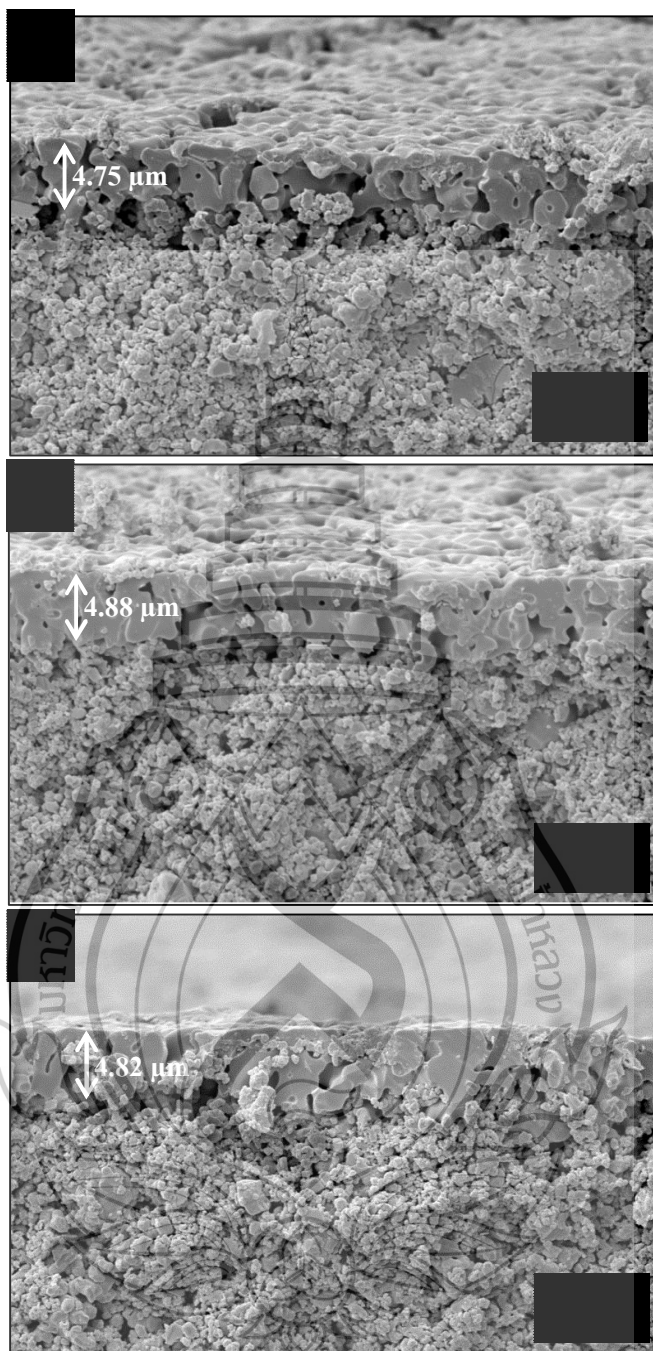


ภาพที่ 4.36 (ต่อ) การวิเคราะห์บริเวณพื้นผิวของ 60NO40NS หลังเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส และ
 ผรีดักชั้นที่ 800 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิค EDX ซึ่งระบุ
 (ค) สีส้มของเซอร์โคเนียม และ (ง) รวมสองบริเวณของนิกเกิลและเซอร์โคเนียม

ปริมาณรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของชั้น Ni-8YSZ แสดงในภาพที่ 4.37 โดยพบว่าปริมาณรูพรุนในชั้น Ni-8YSZ บนตัวรองรับ 50NO50NS มีค่าเท่ากับ 30.64 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีค่าเท่ากับ 1.15 ไมโครเมตร ปริมาณรูพรุนของชั้น Ni-8YSZ มีแนวโน้มลดลงเหลือ 30.02 เปอร์เซ็นต์ เมื่อ Ni-8YSZ ถูกเคลือบบนตัวรองรับ 55NO45NS และ ปริมาณรูพรุนน้อยสุดคือ 29.96 เปอร์เซ็นต์ พบเมื่อเคลือบ Ni-8YSZ บนตัวรองรับ 60NO40NS ส่วนขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวรองรับมีแนวโน้มลดลง เมื่อใช้ตัวรองรับที่มีปริมาณนิกเกิลออกไซด์ในปริมาณเพิ่มขึ้น โดยขนาดรูพรุนเฉลี่ยบนชั้นเคลือบ Ni-8YSZ ที่ใช้ตัวรองรับ 60NO40NS มีขนาดเล็กสุดเท่ากับ 0.89 ไมโครเมตร จากการทบทวนเอกสารพบว่า ชั้นแอโนดควรมีปริมาณรูพรุนประมาณ 30-50 เปอร์เซ็นต์ โดยการเพิ่มปริมาณรูพรุนในช่วงดังกล่าว ทำให้ปริมาณ TPB ซึ่งเป็นบริเวณที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีมีปริมาณเพิ่มขึ้น (Droushiotis, Doraswami, Kelsall & Li, 2009) ในขณะที่ขนาดรูพรุนที่เล็กในระดับไมโครเมตร จะช่วยเพิ่มพื้นที่ TPB เมื่อพิจารณาปริมาณรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยบนชั้น Ni-8YSZ บนตัวรองรับทั้ง 3 แบบในงานวิจัยนี้ จะเห็นได้ว่า ชั้น Ni-8YSZ บนตัวรองรับทั้ง 3 อัตราส่วนมีปริมาณรูพรุนไม่สูงมาก แต่ยังอยู่ในช่วงปริมาณรูพรุนที่เหมาะสม โดยความหนาของชั้น Ni-8YSZ บนตัวรองรับ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS แสดงในภาพที่ 4.38 เมื่อเปรียบเทียบกับขนาดอ้างอิงแล้วพบว่า มีความหนาประมาณ 4.75, 4.88 และ 4.82 ไมโครเมตร ตามลำดับ



ภาพที่ 4.37 ปริมาณรูพรุนและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของชั้นเคลือบ Ni-8YSZ บนตัวรองรับ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS หลังการเผาอบที่ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.38 ลักษณะโครงสร้างผลึกของชั้น Ni-8YSZ บนตัวรองรับ (ก) 50NO50NS (ข) 55NO45NS และ (ค) 60NO40NS หลังเผาอบที่ 1400 องศาเซลเซียส และเฟิร์ดักชั้นที่ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน

จากผลการศึกษาการเคลือบ Ni-8YSZ บนตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ ด้วยเทคนิคการพิมพ์สกรีน พบว่า ปริมาณของแข็งของ Ni-8YSZ ที่ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในตัวกลางเทอร์พินอล ก่อนการเผาอบผนึก แสดงลักษณะพื้นผิว Ni-8YSZ ที่เรียบสม่ำเสมอ บนตัวรองรับ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS เมื่อ Ni-8YSZ ถูกเผาอบผนึกร่วมกับตัวรองรับทั้ง 3 อัตราส่วนที่ 1400 องศาเซลเซียส และเผาที่ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน พบว่า พื้นผิว Ni-8YSZ มีปริมาณรูพรุนในช่วง 29.96-36.67 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยังพบการกระจายตัวที่สม่ำเสมอของนิเกิลและเซอร์โคเนียม จากผลการทดลองจึงสามารถยืนยันได้ว่า การเคลือบชั้น Ni-8YSZ ด้วยปริมาณของแข็งที่ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำให้เกิดพื้นผิว Ni-8YSZ ที่มีปริมาณรูพรุนและลักษณะ โครงสร้างทางจุลภาคที่เหมาะสม หลังการเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส และเผาที่ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน

4.3 ผลการศึกษาการสร้างชั้น 8YSZ บนตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ ที่เคลือบด้วย Ni-8YSZ ด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรไลต์ (Electrophoretic deposition [EPD])

หลังการศึกษาการเคลือบ Ni-8YSZ บนตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ ในหัวข้อ 4.2 งานวิจัยในส่วนนี้จะเป็นการศึกษาการสร้างชั้นเคลือบอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ ที่มีความหนาแน่นสูงด้วยเทคนิค EPD บนชั้นเคลือบแอโนดของ Ni-8YSZ ที่มีตัวรองรับ 50NO50NS

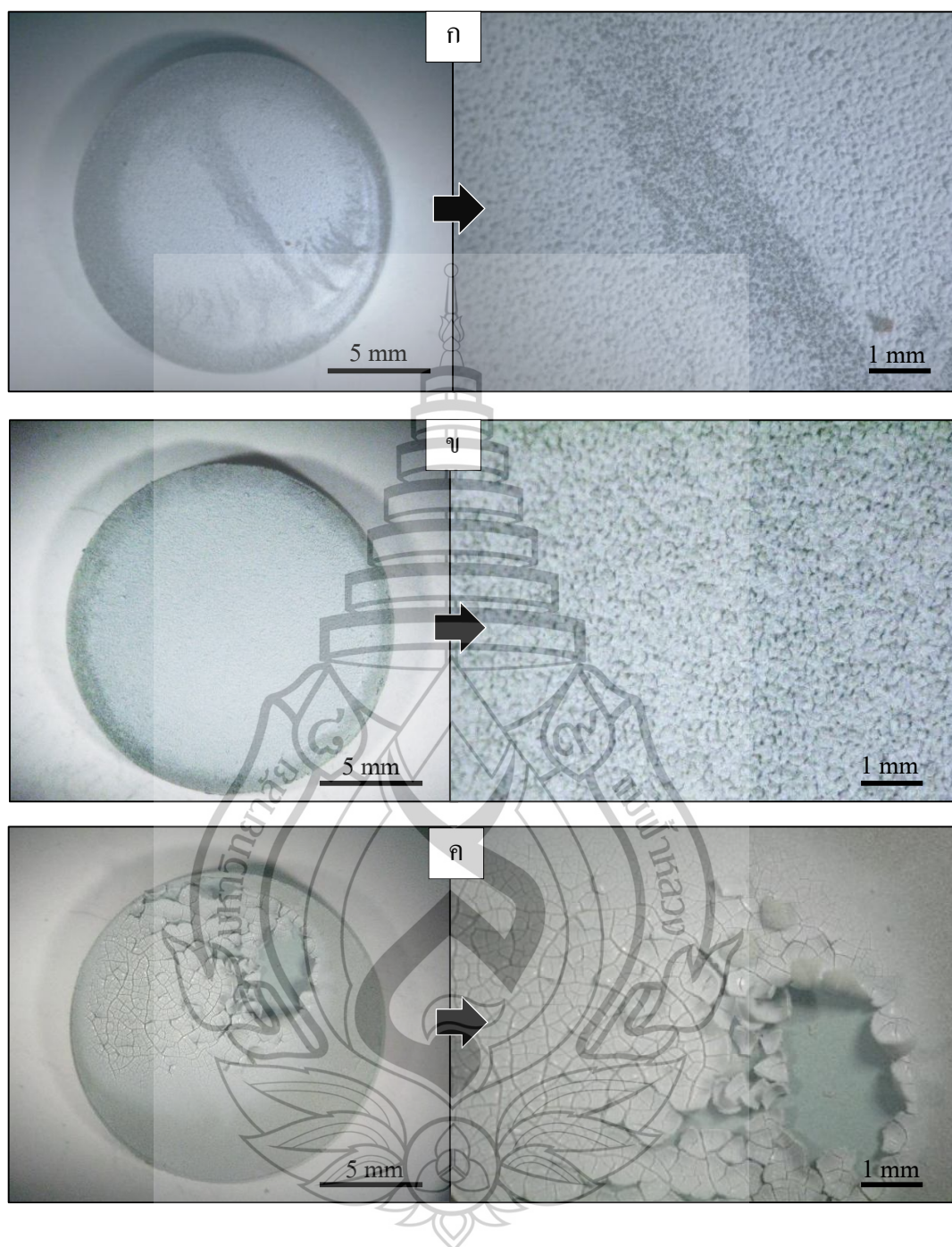
4.3.1 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสร้างชั้นเคลือบ 8YSZ ด้วยเทคนิค EPD

การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสร้างชั้นเคลือบ 8YSZ โดยเทคนิค EPD สำหรับงานวิจัยในส่วนนี้ได้ศึกษาโดยการปรับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและเวลาที่เหมาะสมในการเคลือบด้วย EPD เพื่อสร้างผิวเคลือบที่เรียบสม่ำเสมอ ไม่มีรอยแตก และมีความหนาน้อยกว่า 10 ไมโครเมตร หลังการเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส

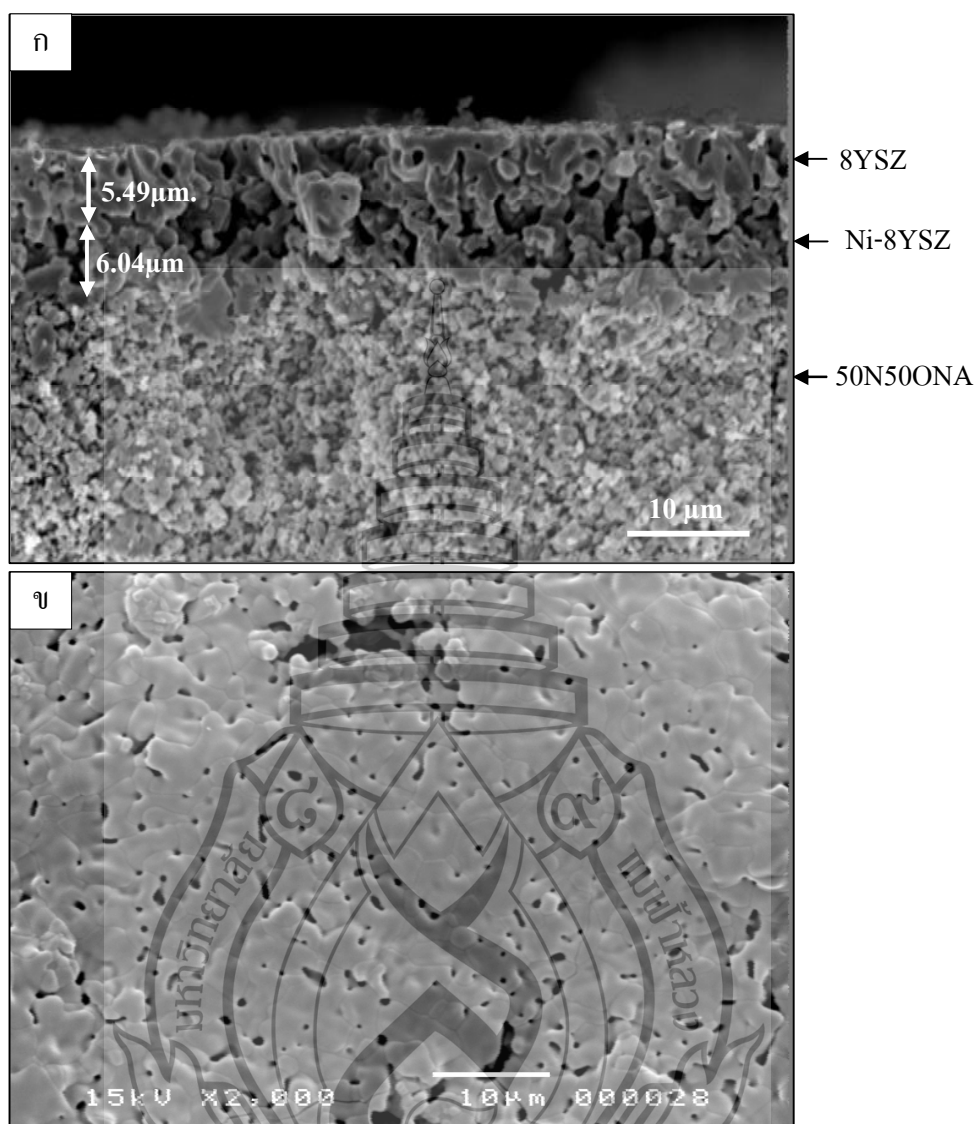
4.3.1.1 การศึกษาผลของความต่างศักย์ไฟฟ้าในการเคลือบ 8YSZ ด้วยเทคนิค EPD ต่อลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นเคลือบ 8YSZ

ในการศึกษาผลของความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในการ EPD โดยสามารถปรับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็น 10, 20 และ 30 โวลต์ ในขณะที่ผง YSZ นำมากระจายตัวในตัวกลางเอทานอลที่ปริมาณ 10 กรัมต่อลิตร และเวลาที่ใช้ในการเคลือบเท่ากับ 20 วินาที ผลจากการศึกษาลักษณะพื้นผิว 8YSZ ก่อนการเผาอบผนึกแสดงในภาพที่ 4.39 โดยพบว่า เมื่อใช้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็น 10 โวลต์ ผิวเคลือบบางส่วนมีการยึดเกาะบนผิว Ni-8YSZ แต่ยังพบการยึดเกาะของอนุภาค 8YSZ บางบริเวณที่

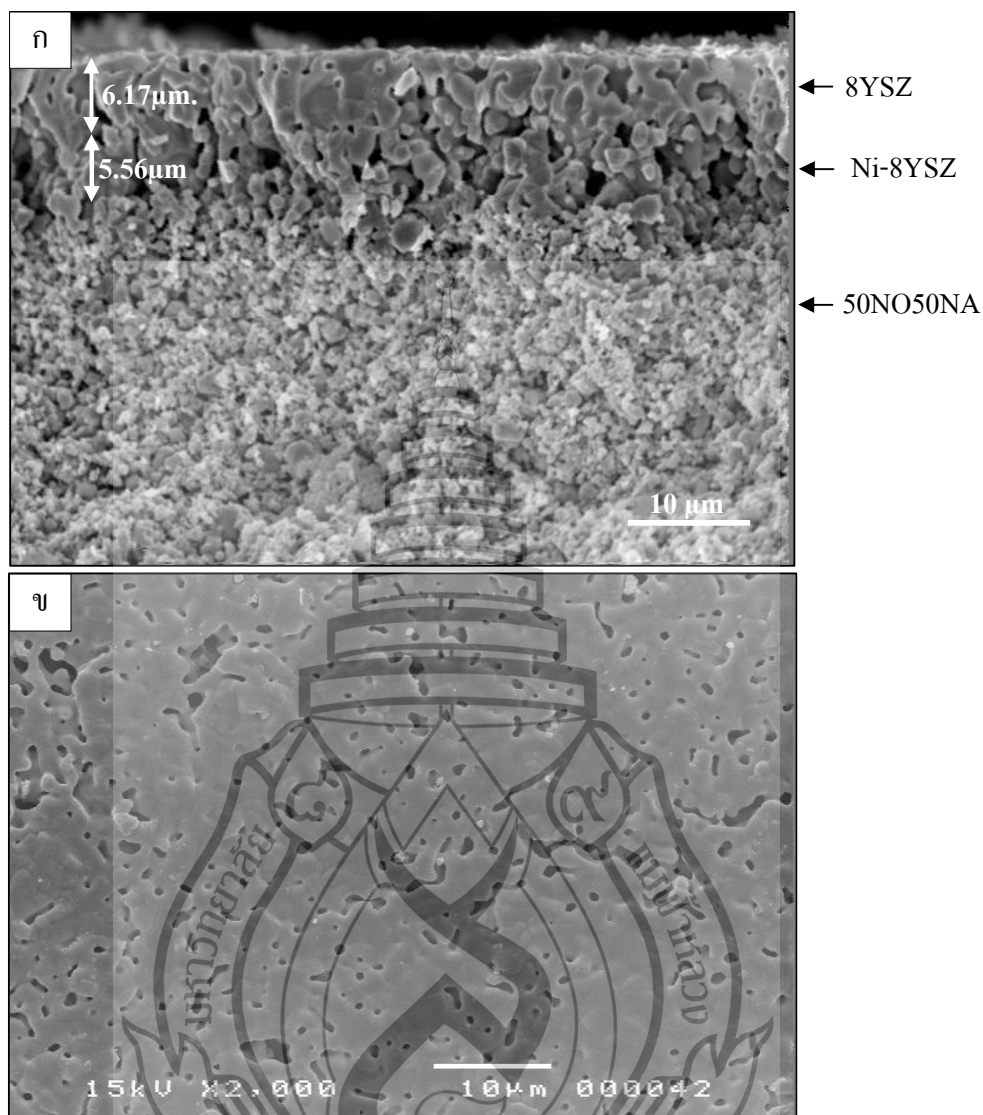
ไม่แข็งแรง โดยสังเกตได้จากบางบริเวณที่อนุภาค 8YSZ หลุดออก ซึ่งหมายความว่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 10 โวลต์ ยังให้แรงขับเคลื่อนไม่เพียงพอ อนุภาคจึงค่อยๆ เคลื่อนที่ไปเกาะบนผิวเคลือบ Ni-8YSZ และเกาะกันอย่างหลวม เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น 20 โวลต์ อนุภาค 8YSZ สามารถยึดเกาะบนผิวเคลือบ Ni-8YSZ ได้ดี และไม่พบการหลุดร่อนของอนุภาค 8YSZ ดังแสดงในภาพที่ 4.39x การเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้าทำให้อนุภาค 8YSZ มีแรงขับเคลื่อนเพิ่มขึ้นอนุภาคจึงยึดเกาะบนผิวเคลือบ Ni-8YSZ ได้แข็งแรงมากขึ้น อย่างไรก็ตาม การเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็น 30 โวลต์ ผิวเคลือบ 8YSZ เกิดการแตกและร่อน ดังแสดงในภาพที่ 4.39ค เนื่องจากอนุภาคถูกขับเคลื่อนด้วยความต่างศักย์ไฟฟ้าที่สูงเกินไป จึงเกิดเคลื่อนที่อย่างรวดเร็วไปยังชั้น Ni-8YSZ มีผลทำให้เกิดชั้นเคลือบ 8YSZ ที่มีความหนา และหลังการ EPD ซึ่งจะมีการระเหยออกไปของตัวกลางเอทานอลบนชั้น 8YSZ โดยการระเหยบริเวณผิวของชั้น 8YSZ จะเกิดขึ้นได้มากกว่าบริเวณรอยต่อระหว่างชั้น 8YSZ และ Ni-8YSZ ดังนั้นการหดตัวของทั้งสองบริเวณจึงต่างกัน ทำให้เกิดการแตกร้าวและหลุดร่อนเกิดขึ้น ภาพที่ 4.40 แสดงลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานหลังการเผาอบผนึกร่วมที่ 1400 องศาเซลเซียส พบว่า ชั้น 8YSZ ที่ใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็น 10 โวลต์ เกิดการผนึกกันได้น้อย (ภาพที่ 4.40ก) เมื่อสังเกตลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวดังกล่าวในภาพที่ 4.39x พบว่า มีการกระจายของรูพรุนจำนวนมากบนชั้น 8YSZ ในขณะที่ชั้น 8YSZ ที่ใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็น 20 โวลต์ (ภาพที่ 4.41ก) มีการผนึกกันได้ดีขึ้นเล็กน้อย แต่ยังสังเกตพบรูพรุนในโครงสร้าง (ภาพที่ 4.40ข) ส่วนลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชั้น 8YSZ ที่ใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็น 30 โวลต์ ไม่สามารถแสดงผลการวิเคราะห์ เนื่องจากผิวเคลือบเกิดการหลุดร่อน จากผลการศึกษาในส่วนนี้พบว่า ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 20 โวลต์ มีความเป็นไปได้ที่จะทำให้เกิดการยึดเกาะของอนุภาค 8YSZ โดยไม่หลุดร่อน แม้ว่าจะยังไม่สามารถทำให้ชั้นเคลือบ 8YSZ มีความหนาแน่นที่สูงมากพอ แต่อาจเนื่องจากปัจจัยของเวลาในการเคลือบที่ไม่นานพอ จึงได้เลือกความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็น 20 โวลต์ในการศึกษาเวลาในการเคลือบในหัวข้อต่อไป



ภาพที่ 4.39 ลักษณะพื้นผิวของเคลือบ 8YSZ ที่ใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า (ก) 10 โวลต์ (ข) 20 โวลต์ และ (ค) 30 โวลต์ ด้วยเทคนิค EPD เป็นเวลา 20 วินาที (ถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบแสง)



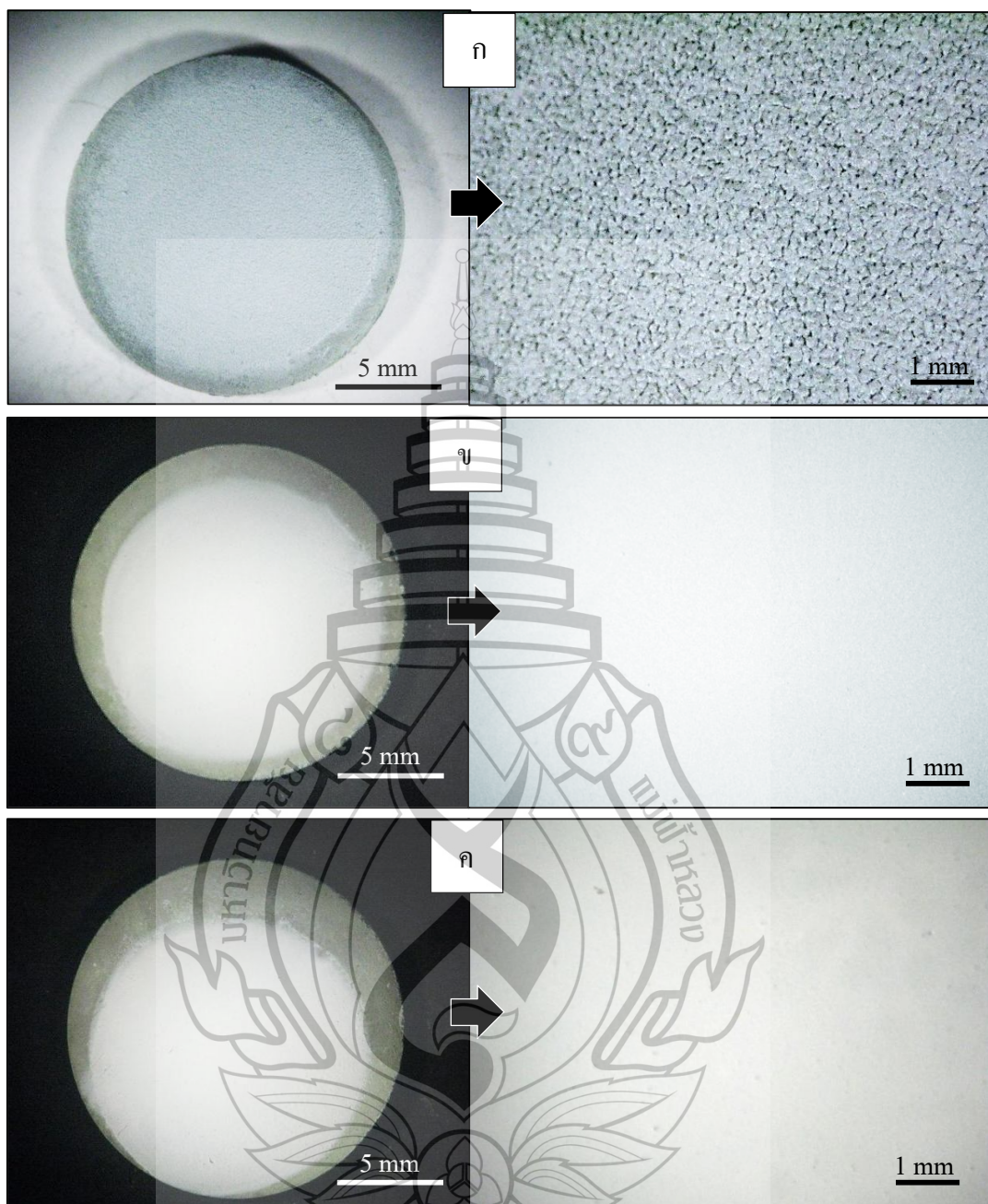
ภาพที่ 4.40 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของ (ก) พื้นผิวรอยแตก และ (ข) พื้นผิวของชั้น 8YSZ หลังเผาอบที่ 1400 องศาเซลเซียส และเผาโร้ดักชั้นภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่ 800 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 10 โวลต์ ด้วยเทคนิค EPD เป็นเวลา 20 วินาที



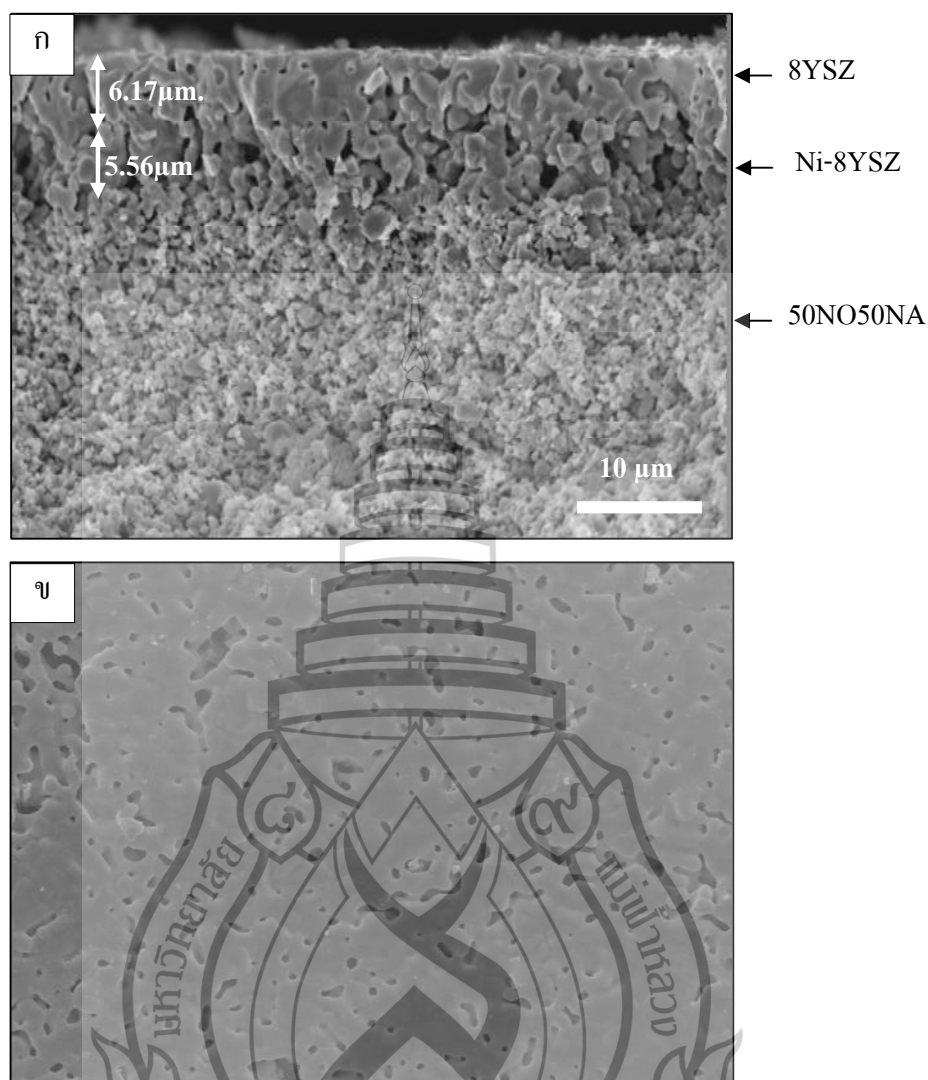
ภาพที่ 4.41 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของ (ก) พื้นผิวรอยแตก และ (ข) พื้นผิวของชั้น 8YSZ หลังเผาอบที่ 1400 องศาเซลเซียส และเผาที่อุณหภูมิได้แก๊สไฮโดรเจนที่ 800 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 โวลต์ ด้วยเทคนิค EPD เป็นเวลา 20 วินาที

4.3.1.2 การศึกษาผลของเวลาในการเคลือบด้วยเทคนิค EPD ที่มีต่อลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชั้น 8YSZ

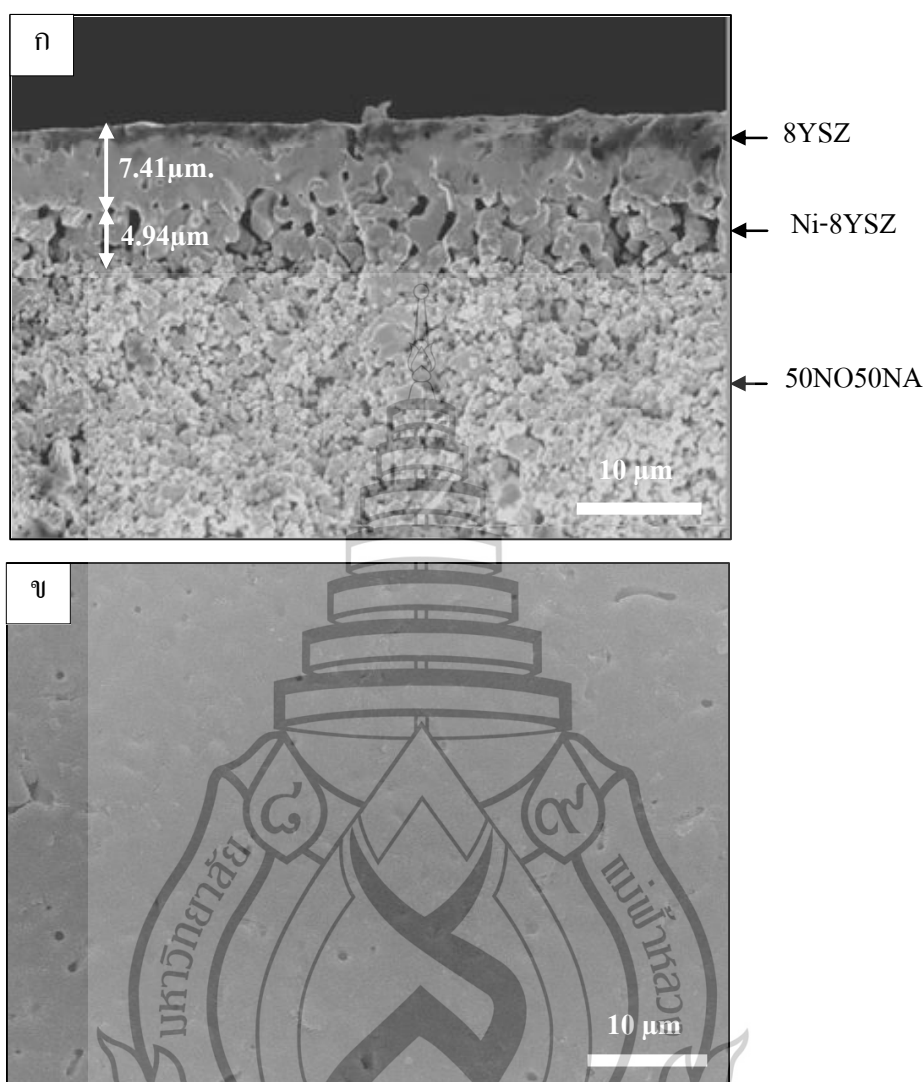
จากการศึกษาผลของการปรับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการ EPD ในหัวข้อ 4.3.1.1 พบว่า ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 20 โวลต์ สามารถทำให้ชั้น 8YSZ สามารถยึดเกาะบนชั้น Ni-8YSZ และไม่เกิดการหลุดร่อน แต่ยังคงพบว่า พื้นผิว 8YSZ หลังการเผาอบที่ 1400 องศาเซลเซียส ยังมีการพ่นกันของอนุภาคไม่สูงพอหากนำไปใช้งานจริง ซึ่งคาดว่าเป็นเพราะเวลาที่ใช้ในการเคลือบไม่เพียงพอในการทำให้อนุภาคเกิดการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ ดังนั้นงานวิจัยในหัวข้อนี้จึงศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการ EPD ต่อการพ่นกันของอนุภาค โดยใช้เวลาในการ EPD เป็น 20, 30 และ 40 วินาที จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มเวลาในการ EPD เป็น 30 วินาที และ 40 วินาที พื้นผิวของ 8YSZ หลังเคลือบมีความเรียบสม่ำเสมอ และไม่พบการแตกร้าวหรือร่อนเกิดขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4.42ข และ 4.42ค ตามลำดับ เมื่อนำชิ้นงานหลังเผาอบที่ 1400 องศาเซลเซียส และเฟรียดักชั้นที่ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน ไปศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค (ภาพที่ 4.43-4.45) พบว่า ชั้น 8YSZ ที่ใช้เวลาในการเคลือบ 20 วินาที (ภาพที่ 4.43ก) มีการยึดติดได้ดีกับชั้น Ni-8YSZ โดยมีความหนาประมาณ 5 ไมโครเมตร ในขณะที่ชั้น Ni-8YSZ สังเกตพบรูพรุนจำนวนมาก แต่ชั้น 8YSZ (ภาพที่ 4.43ข) ยังมีการพ่นกันของอนุภาคน้อย เมื่อเพิ่มเวลาในการ EPD เป็น 30 วินาที พบว่า ชั้นเคลือบ 8YSZ (ภาพที่ 4.44ก) มีการยึดติดกับชั้น Ni-8YSZ ได้ดี ในขณะที่ชั้น 8YSZ แสดงการพ่นกันของอนุภาคได้สูง จนแทบไม่พบรูพรุนเหลืออยู่ ดังแสดงในภาพที่ 4.44ข แต่กลับพบว่า ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชั้น 8YSZ เมื่อเพิ่มเวลาในการเคลือบ EPD เป็น 40 วินาที (ภาพที่ 4.45ก) แสดงรูพรุนจำนวนมากเกิดขึ้น และเมื่อพิจารณาผิวเคลือบของ 8YSZ ดังแสดงในภาพที่ 4.45ข จะสังเกตพบลักษณะการแตกร้าวเกิดขึ้น ซึ่งสาเหตุของการแตกร้าวดังกล่าว เนื่องจากความหนาที่เพิ่มขึ้นของชั้นเคลือบ 8YSZ จากผลการทดลองจึงสรุปได้ว่า การสร้างชั้น 8YSZ ด้วยเทคนิค EPD ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 โวลต์ เป็นเวลา 30 วินาที สามารถสร้างชั้น 8YSZ ที่มีความเรียบ สม่ำเสมอ และไม่มีการพ่นกันของอนุภาคสูง หลังการเผาอบที่ 1400 องศาเซลเซียส และเฟรียดักชั้น



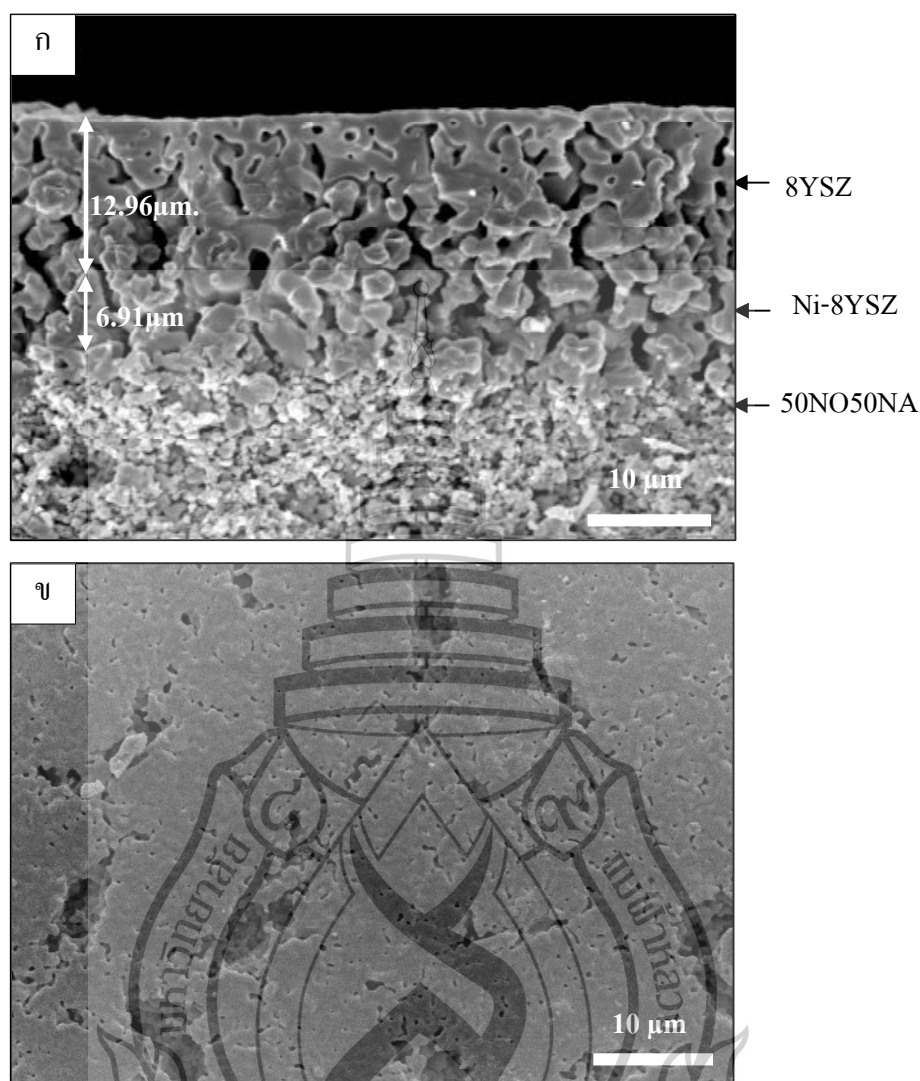
ภาพที่ 4.42 ลักษณะพื้นผิวของชั้น 8YSZ ที่เคลือบด้วยเทคนิค EPD ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 โวลต์ เป็นเวลา (ก) 20 วินาที (ข) 30 วินาที และ (ค) 40 วินาที (ถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบแสง)



ภาพที่ 4.43 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของ (ก) ฝัวยรอยแตก และ (ข) พื้นผิวของเคลือบ 8YSZ หลังเผาอบที่ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเฟิร์ดักชั้นภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อใช้เวลาในการเคลือบ 20 วินาที ด้วยเทคนิค EPD และความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 โวลต์



ภาพที่ 4.44 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของ (ก) ฝัวยรอยแตก และ (ข) พื้นผิวของเคลือบ 8YSZ หลังเผาอบที่ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเฟิร์ดักชันภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อใช้เวลาในการเคลือบ 30 วินาที ด้วยเทคนิค EPD และความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 โวลต์

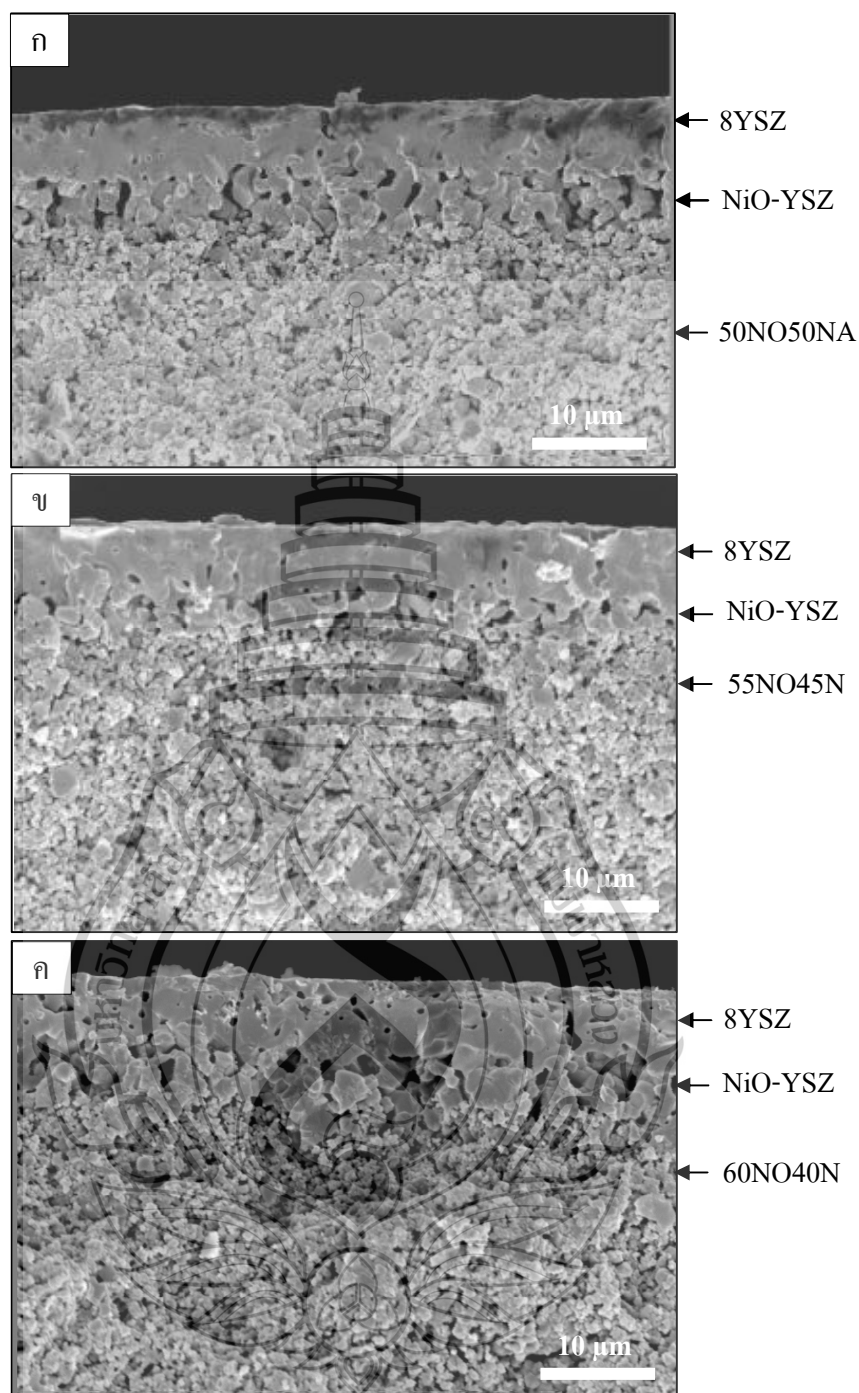


ภาพที่ 4.45 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของ (ก) ผิวรอยแตก และ (ข) พื้นผิวของเคลือบ 8YSZ หลังเผาอบที่ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเพิร์ดักชันภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อใช้เวลาในการเคลือบ 40 วินาที ด้วยเทคนิค EPD และความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 โวลต์

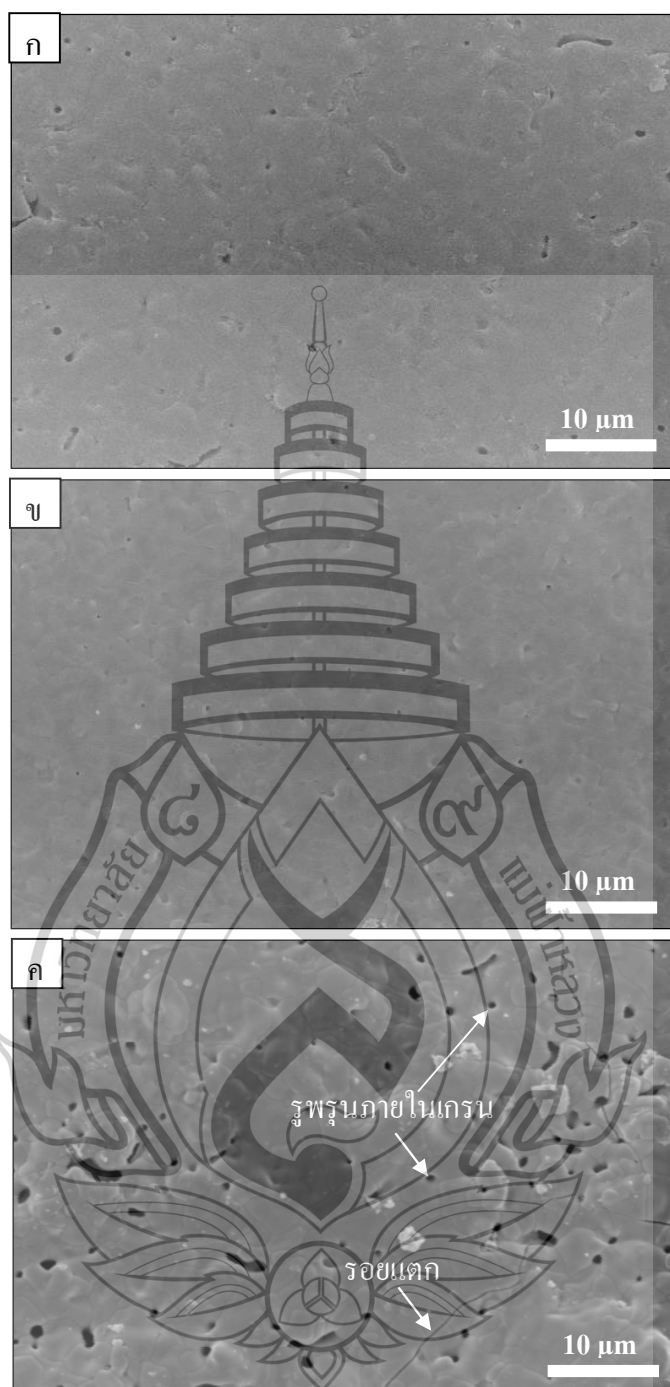
4.3.1.3 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผิวเคลือบ 8YSZ บนชั้น Ni-8YSZ ด้วยเทคนิค EPD บนตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$

จากการศึกษาในหัวข้อที่ผ่านมาทำให้สามารถรู้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า และเวลาที่เหมาะสมในการเคลือบ 8YSZ ด้วยเทคนิค EPD ซึ่งเงื่อนไขการเคลือบดังกล่าวถูกนำมาใช้ในการสร้างชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ บนชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ ที่มีตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ ทั้ง 3 อัตราส่วน

หลังการเผาอบฟลักที่ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเฟิร์ดักชั้นที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน ชิ้นงานทั้ง 3 แบบ ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ลักษณะ โครงสร้างทางจุลภาคภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด ดังแสดงในภาพที่ 4.46 โดย สังเกตพบรูพรุนจำนวนมากในชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ และในชั้นของตัวรองรับทั้ง 3 แบบ ในขณะที่ อิเล็กโทรไลต์มีการพ่นกันได้ดีบนตัวรองรับ 50NO50NS และ 55NO45NS ดังแสดงในภาพที่ 4.46ก และภาพที่ 4.46ข ตามลำดับ เมื่อพิจารณาพื้นผิว 8YSZ ในภาพที่ 4.47 สามารถยืนยันได้ว่า ชั้น 8YSZ บนตัวรองรับ 50NO50NS และตัวรองรับ 55NO45NS เกิดการพ่นกันของอนุภาค 8YSZ อย่าง หนาแน่น เนื่องจากตัวรองรับ 50NO50NS และตัวรองรับ 55NO45NS มีค่าการหดตัวในช่วงอุณหภูมิ 1100-1400 องศาเซลเซียส (ตารางที่ 4.2) ใกล้เคียงกับค่าการหดตัวของชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ ดังนั้นอนุภาค 8YSZ จึงเกิดการพ่นกันได้อย่างสมบูรณ์ อย่างไรก็ตามพบว่า ยังเหลือรูพรุน และรอย แตกบางส่วนเกิดขึ้นบนชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ เมื่อใช้ตัวรองรับ 60NO40NS (ภาพที่ 4.47ค) การ เกิดขึ้นของรูพรุนสามารถอธิบายได้จากความแตกต่างของการหดตัวระหว่างตัวรองรับ 60NO40NS กับชั้น 8YSZ ในช่วงอุณหภูมิ 1100-1400 องศาเซลเซียส ดังแสดงในตารางที่ 4.3 โดยจะเห็นว่า ชั้นของ 8YSZ มีการหดตัวได้น้อยกว่า จึงเกิดการหดตัวภายใต้ความเค้นกด (compressive stress) ซึ่งโดยทั่วไป จะทำให้เกิดการโค้งงอของชิ้นงาน แต่ความหนาของตัวรองรับ 60NO40NS (~1 มิลลิเมตร) มากกว่า ชั้นอิเล็กโทรไลต์ (~5 ไมโครเมตร) จึงไม่เกิดการโค้งงอเกิดขึ้น แต่กลับดึงให้อนุภาค 8YSZ เกิดการ พ่นเร็วขึ้น ซึ่งการพ่นที่เร็วเกินไปมีผลทำให้รูพรุนบางส่วนไม่สามารถเคลื่อนออกมาจากเกรน ในขณะที่รอยแตกเกิดขึ้นเนื่องจาก ความแตกต่างของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ระหว่างชั้น 8YSZ และตัวรองรับ 60NO40NS โดยค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของ 60NO40NS ที่สูงมากกว่า 8YSZ ทำให้ชั้น 8YSZ อยู่ภายใต้ความเค้นดึง (tensile stress) ระหว่างการเผา ร์ดักชั้น ดังนั้นจึงสังเกตพบรูพรุนภายในเกรนเกิดขึ้นบนชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ



ภาพที่ 4.46 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคพื้นผิวแตกบนเคลือบ 8YSZ หลังเผาอบพูนที่ 1400 องศาเซลเซียส และเฟิร์ดักชั้นภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่ 800 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ตัวรองรับ (ก) 50NO50NS (ข) 55NO45NS และ (ค) 60NO40NS



ภาพที่ 4.47 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคบนชั้น 8YSZ หลังเผาอบพูนที่ 1400 องศาเซลเซียส และ เฟอร์ดักชั้นภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่ 800 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ตัวรองรับ (ก) 50NO50NS (ข) 55NO45NS และ (ค) 60NO40NS

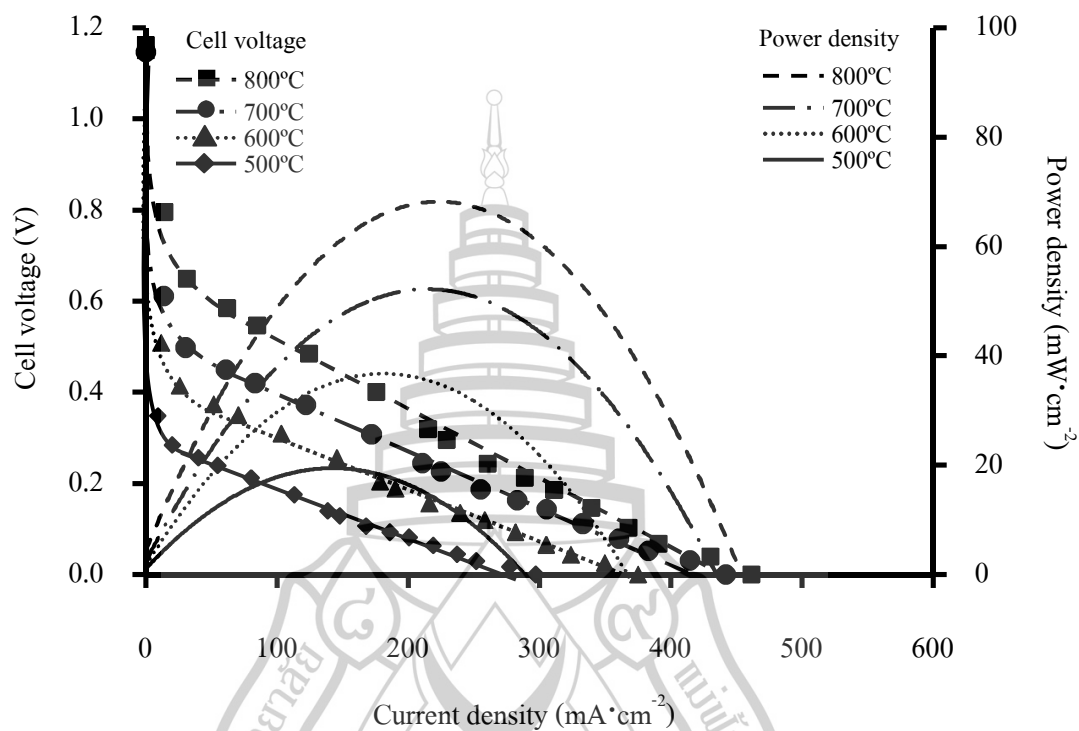
ตารางที่ 4.3 การหาค่าของวัสดุในช่วงอุณหภูมิต่างๆ

วัสดุ	เปอร์เซ็นต์การหดตัว	
	ช่วง 25-1100 องศาเซลเซียส	ช่วง 1100-1400 องศาเซลเซียส
8YSZ	6.07±0.60	16.81±0.79
Ni-8YSZ	6.19±0.48	17.16±0.51
50NO50NS (after reduction)	6.08±0.21	16.50±0.50
55NO45NS (after reduction)	6.43±0.10	17.26±0.89
60NO40NS (after reduction)	6.95±0.37	20.73±0.79

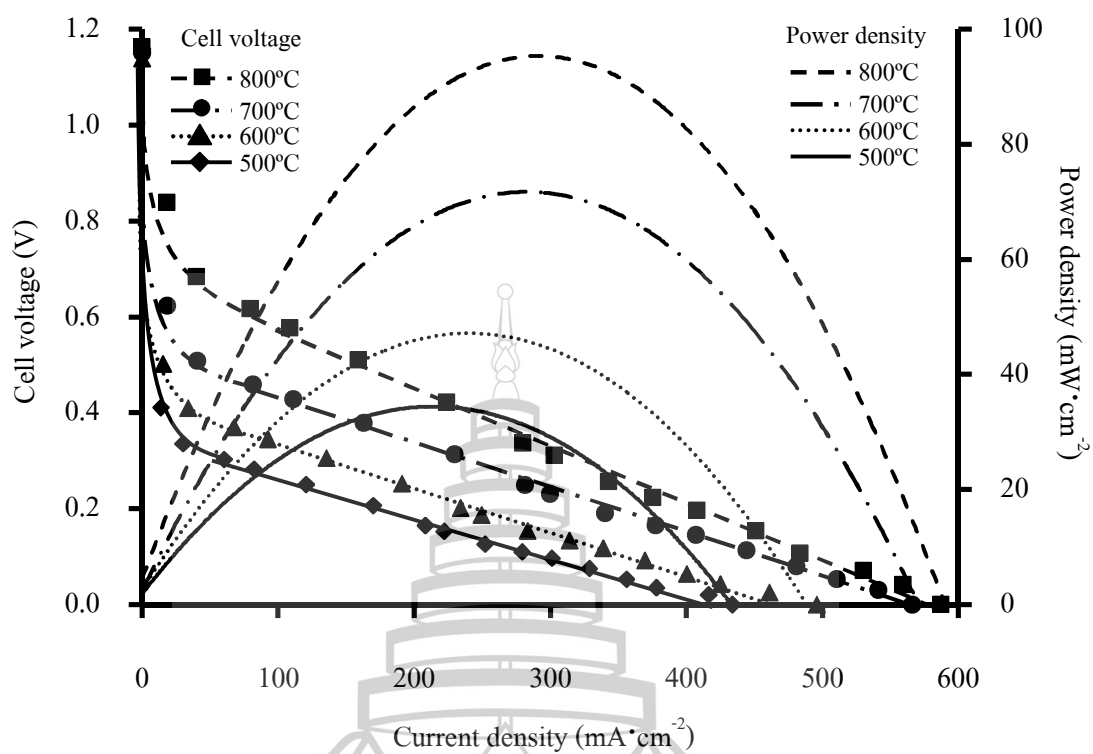
4.4 ประสิทธิภาพเซลล์ไฟฟ้าเคมี (electrochemical performance) ของเซลล์เดี่ยวที่ใช้ NiO-NiAl₂O₄ เป็นตัวรองรับ

เซลล์เดี่ยวถูกสร้างขึ้นโดยใช้ Ni-8YSZ เป็นขั้วแอโนด 8YSZ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ และโลหะแพลตตินัมถูกใช้เป็นขั้วแคโทด โดยสร้างบนตัวรองรับ 50NO50NS หลังจากถูกเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส เซลล์เดี่ยวจะถูกนำไปศึกษาค่าแรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด และค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า ในฟังก์ชันของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ในช่วงอุณหภูมิ 500-800 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 4.48-4.50 ซึ่งจะเห็นว่าเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับทั้ง 3 อัตราส่วน แสดงแนวโน้มของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแปรผันตรงกับอุณหภูมิการใช้งาน โดยค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดจะแสดงที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เพราะอุณหภูมิที่สูงขึ้น ชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ จะแสดงสมบัติการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเซลล์เดี่ยวทั้ง 3 แบบ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 4.51 พบว่า เซลล์ที่ใช้ตัวรองรับ 50NO50NS ให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเท่ากับ 70.2 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ในขณะที่ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นสูงสุดเป็น 94.5 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร เมื่อใช้ตัวรองรับ 55NO45NS อย่างไรก็ตาม ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวลดลงอย่างรวดเร็ว เมื่อใช้ตัวรองรับ 60NO40NS สาเหตุของค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ลดลงเนื่องจากชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ

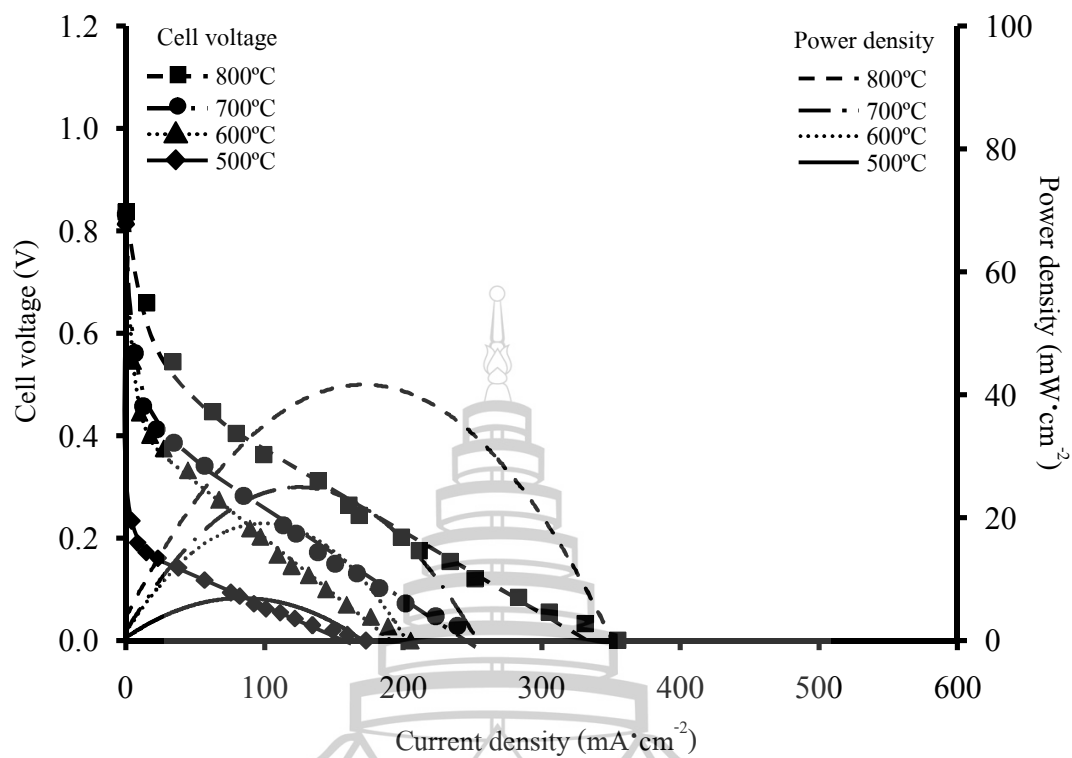
เซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 60NO40NS เกิดรอยแตกขึ้น (ภาพที่ 4.39ค) ทำให้เกิดการลัดวงจร เมื่อแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนแพร่เข้ามาเจอกัน



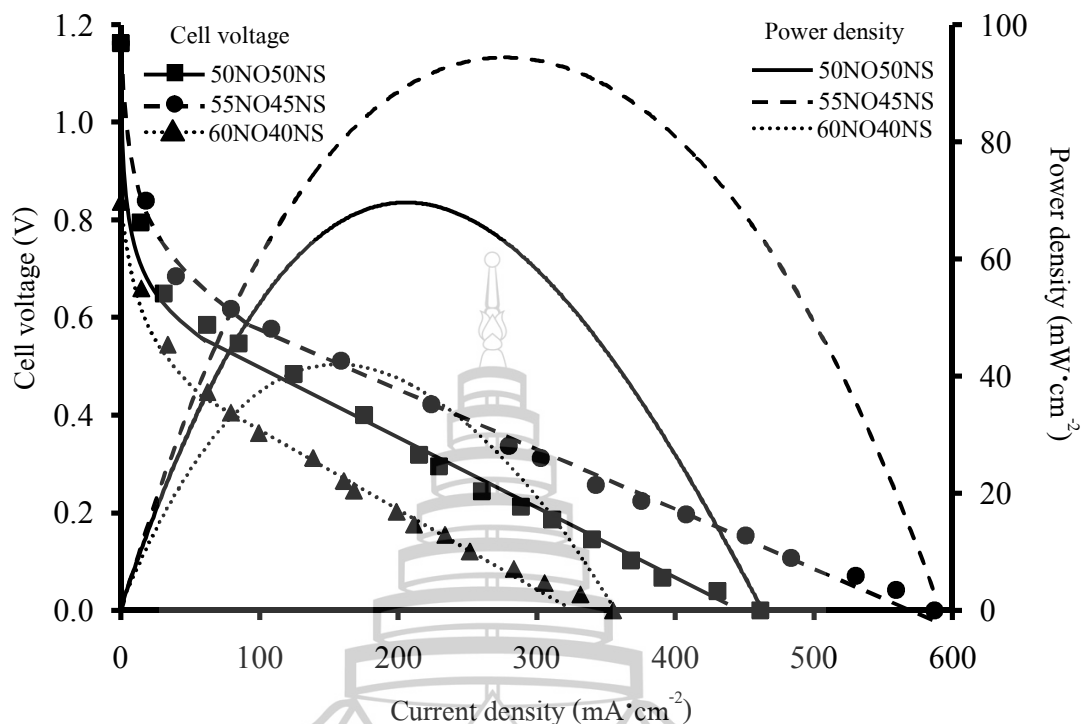
ภาพที่ 4.48 ความต่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า กับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่มี 50NO50NS เป็นตัวรองรับ



ภาพที่ 4.49 ความต่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า กับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่มี 55NO45NS เป็นตัวรองรับ



ภาพที่ 4.50 ความต่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า กับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่มี 60NO40NS เป็นตัวรองรับ



ภาพที่ 4.51 ความต่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า กับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่มีตัวรองรับของ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

ความต้านทานเชิงซ้อนของเซลล์เดี่ยวที่ใช้ขั้วแอโนด อิเล็กโทรไลต์ และขั้วแคโทดเป็น Ni-8YSZ, 8YSZ และโลหะแพลตตินัม โดยสร้างบนตัวรองรับ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS ดังแสดงในภาพที่ 4.48 โดยความต้านทานไฟฟ้าแบบโอห์ม (ohmic resistance [R_{ohm}]) ของสารอิเล็กโทรไลต์ ขั้วอิเล็กโทรด และตัวรองรับสามารถพิจารณาได้จากจุดตัดแรกบนแกน $Re(Z)$ ในช่วงความถี่สูง (Beckel, et. al., (2007)) ซึ่งเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 50NO50NS และ 55NO45NS แสดงค่าความต้านทานไฟฟ้าแบบโอห์มใกล้เคียงกันโดยมีค่าเท่ากับ 6.4 และ 5.9 $\Omega\cdot cm^2$ ตามลำดับ นั้นหมายความว่า เซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับทั้ง 2 อัตราส่วนแสดงการเกิดโพลาริเซชันจากความต้านทานไฟฟ้าแบบโอห์ม (ohmic polarization [η_{ohm}]) ไม่ต่างกันมากนัก ทั้งนี้เนื่องจากชั้นอิเล็กโทรไลต์และอิเล็กโทรดใช้วัสดุชนิดเดียวกัน และมีกระบวนการเตรียมที่เหมือนกัน อย่างไรก็ตามพบว่า ค่าความต้านทานไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 60NO40NS เท่ากับ 8.8 $\Omega\cdot cm^2$ ซึ่งสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 50NO50NS และ 55NO45NS เมื่อพิจารณาผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคพบว่า ยังเหลือรูพรุนบางส่วนบนชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ และการเกิดขึ้น

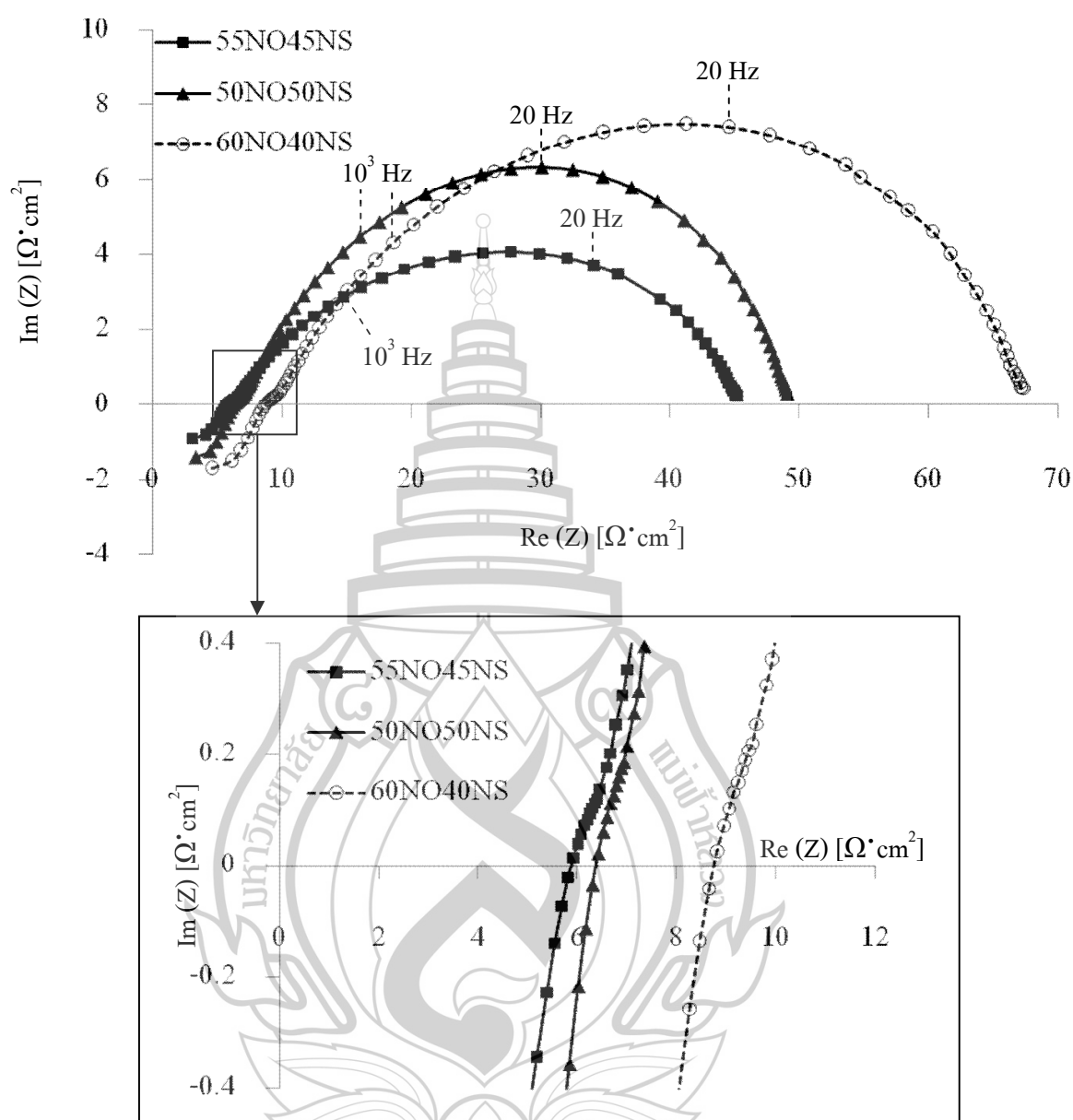
ของรอยแตกหลังการเผารีดักชัน เมื่อพิจารณาจุดตัดที่สองบนแกน $\text{Re}(Z)$ ในช่วงความถี่ต่ำ ซึ่งสามารถอธิบายถึง ค่าความต้านทานไฟฟ้ารวม (total resistance $[R_{\text{tot}}]$) ของทั้งเซลล์ (Fu, et al., 2007) พบว่า เซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 50NO50NS ให้ค่าความต้านทานไฟฟ้ารวมประมาณ $49.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ซึ่งสูงกว่าเมื่อเทียบกับเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 55NO45NS โดยสามารถให้ค่าความต้านทานไฟฟ้ารวมเท่ากับ $45.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ในขณะที่เซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 60NO40NS แสดงค่าความต้านทานไฟฟ้ารวมเท่ากับ $74.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ผลต่างของค่าความต้านทานไฟฟ้ารวมและความต้านทานไฟฟ้าสามารถอธิบายถึงค่าความต้านทานจากปฏิกิริยาทั้งในอิเล็กโทรดและบริเวณรอยต่อ (electrode interfacial resistance $[R_E]$) จากกราฟจะเห็นว่า ค่า R_E ของเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS มีค่าประมาณ 42.6, 39.3 และ $65.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$

ผลของการวิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนที่ได้ แม้ว่าจะไม่สามารถแยกความแตกต่างของความต้านทานระหว่างแอโนด แคโทด และบริเวณรอยต่อได้ แต่เมื่อวิเคราะห์ค่าความต้านทานอิเล็กโทรดและบริเวณรอยต่อรวมกันพบว่า เซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับทั้ง 3 แบบ มีค่าความต้านทานไฟฟ้าของอิเล็กโทรดและบริเวณรอยต่อสูง ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ในขณะที่มีการรายงานค่าความต้านทานไฟฟ้างดกลางในช่วง $0.4\text{--}0.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (Jin, Lui, Li & Bai, 2009) ผลดังกล่าวมีความสอดคล้องกับการวิเคราะห์สาเหตุของการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากโพราไรเซชันการกระตุ้นซึ่งเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นได้น้อยบนขั้วอิเล็กโทรดทั้งสอง

นอกจากการเกิดโพราไรเซชันการกระตุ้นจะเป็นสาเหตุหลักของการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าในช่วงความหนาแน่นกระแสต่ำแล้ว ยังพบว่า เซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับทั้ง 3 แบบ เกิดการสูญเสียความต่างศักย์ของโอห์มในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าปานกลางด้วยเช่นกัน โดยอธิบายได้ด้วยอิทธิพลหลักจากการเกิดโพราไรเซชันของโอห์ม (Kulikovskiy, 2009; Singhal & Kendall, 2003) เนื่องจากการนำไอออนในชั้นอิเล็กโทรไลต์และการนำอิเล็กตรอนในชั้นอิเล็กโทรด ซึ่งโดยทั่วไปการสูญเสียความต่างศักย์จากโพราไรเซชันของโอห์มมักจะขึ้นอยู่กับ การนำไอออนมากกว่าการนำอิเล็กตรอน เนื่องจากไอออนมีขนาดใหญ่กว่าจึงเกิดการเคลื่อนที่ได้ยากกว่า (Fergus et al., 2009) อย่างไรก็ตามงานวิจัยนี้ได้สร้างชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ ด้วยเทคนิคการสะสมแบบอิเล็กโทรโฟเรติกให้มีความบางน้อยกว่า 5 ไมโครเมตร เพื่อลดระยะทางในการเคลื่อนที่ของไอออน (Majhi et al., 2011) แต่จากผลความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อน (impedance) ของเซลล์ที่ใช้ตัวรองรับ 60NO40NS แสดงให้เห็นว่า ค่าความต้านทานไฟฟ้ารวมของโอห์มซึ่งเกิดจากทุกชั้นและทุกรอยต่อภายในเซลล์ยังมีค่าค่อนข้างสูงประมาณ $5.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ในขณะที่มีการรายงานค่าดังกล่าวสำหรับ 8YSZ ประมาณ $0.12 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (Cho & Choi, 2009) ผลดังกล่าวถูกอธิบายได้ว่า การเพิ่มชั้นตัวรองรับ 55NO45NS แม้จะเป็นวัสดุที่สามารถ

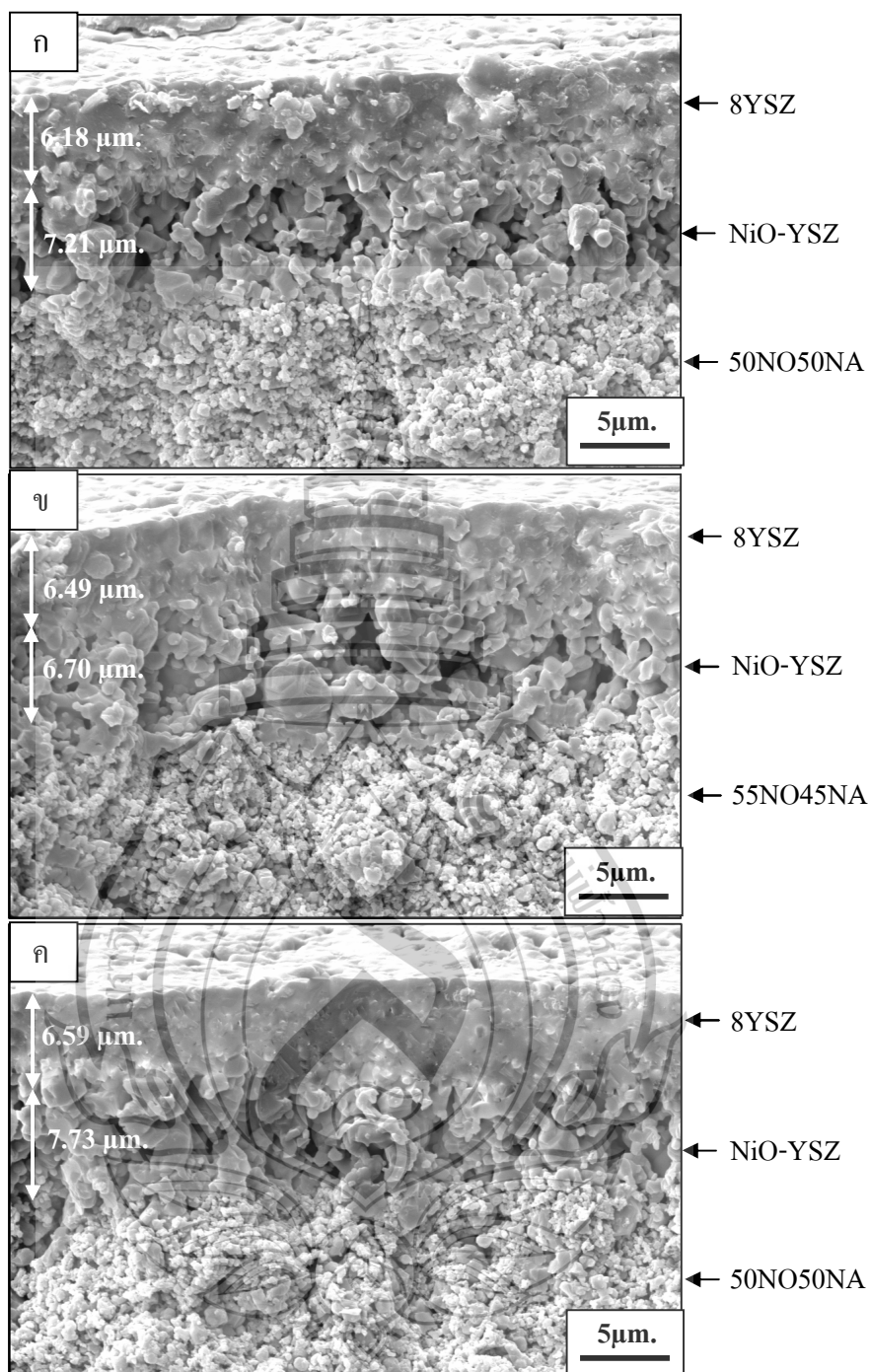
นำไฟฟ้าได้ดี แต่เนื่องจากความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร และความพรุนตัวที่สูง จึงเพิ่มความต้านทานไฟฟ้ารวมของเซลล์ ด้วยเหตุนี้จึงกล่าวได้ว่า ประสิทธิภาพของเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 55NO45NS ยังไม่ดีพอเนื่องจากเกิดการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากอิทธิพลของโพลาริเซชันการกระตุ้น และโพลาริเซชันของไอหุ้มเป็นหลักในช่วงความหนาแน่นกระแสต่ำถึงปานกลาง ในขณะที่การสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันความเข้มข้นซึ่งเกิดในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงไม่ใช่ปัจจัยสำคัญต่อการประสิทธิภาพที่ลดลงของเซลล์เดี่ยวนี้ จากการทบทวนเอกสารของ Hayre et al. (2006) ยังรายงานการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าที่สอดคล้องกันว่า การสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงส่วนใหญ่จะเป็นศูนย์ก่อนถึงช่วงที่โพลาริเซชันความเข้มข้นจะแสดงอิทธิพลเด่น



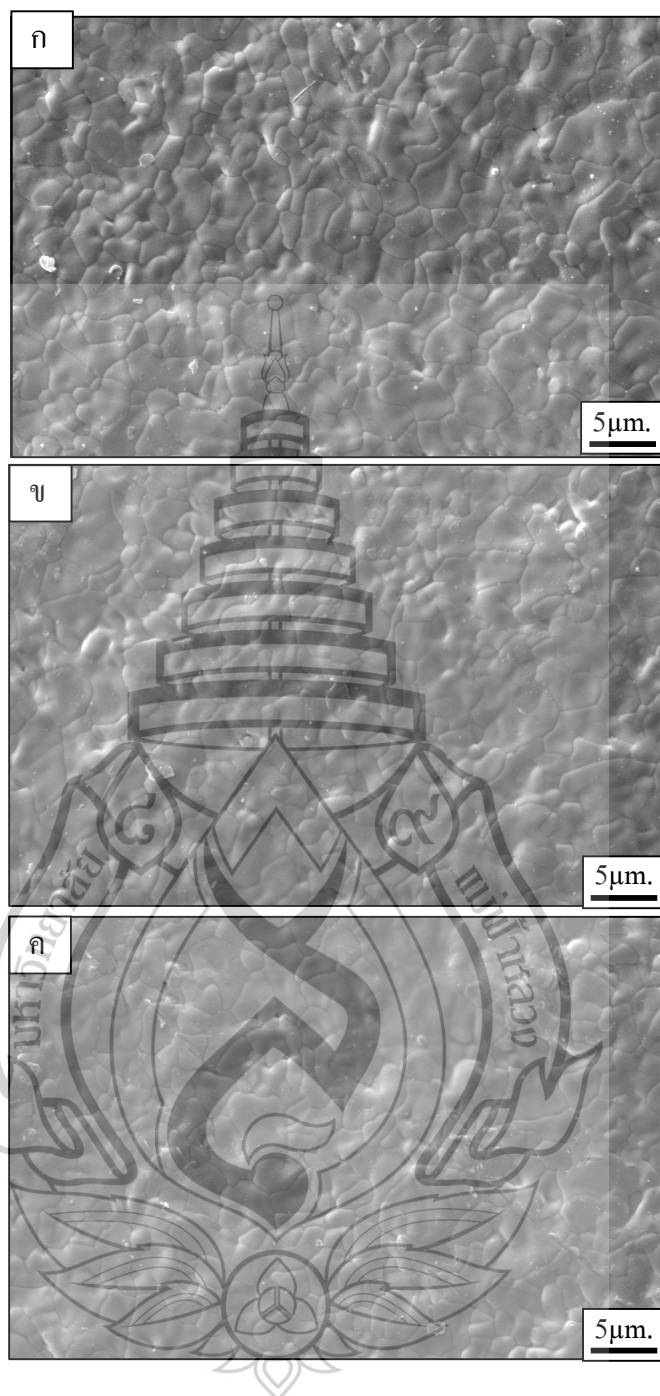


ภาพที่ 4.52 กราฟความต้านทานเชิงซ้อนของเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS ภายใต้ระบบแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

จากผลการศึกษาค่าประสิทธิภาพของเซลล์เดี่ยวที่ต่ำ เมื่อใช้ตัวรองรับ 60NO40NS เนื่องจากพบรูพรุนและรอยแตกในชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ ซึ่งสาเหตุของรูพรุนที่เกิดขึ้นมาจากการหดตัวทางความร้อนที่แตกต่างระหว่างชั้นอิเล็กโทรไลต์ และตัวรองรับ 60NO40NS (ตารางที่ 4.2) ดังนั้นจึงได้มีการลดอัตราการขึ้นอุณหภูมิการเผาอบผนึก และรีดักชันจาก 3 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็น 1 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นขึ้นงานถูกนำไปเผาอีดิคชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน โดยเซลล์ที่ใช้ตัวรองรับ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS หลังการลดอัตราการเผาดังกล่าว จะใช้สัญลักษณ์ 50NO50NS-r1, 55NO45NS-r1, และ 60NO40NS-r1 ตามลำดับ ผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของภาคตัดขวางสำหรับเซลล์ทั้ง 3 แบบ แสดงในภาพที่ 4.53 โดยพบว่าชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ บนตัวรองรับทั้ง 3 แบบมีความหนาประมาณ 6.18-6.59 ไมโครเมตร และแสดงลักษณะการผนึกกันอย่างหนาแน่น สามารถยืนยันลักษณะการผนึกของอนุภาค 8YSZ ในภาพที่ 4.54 จากผลการศึกษาดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่า ชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ และตัวรองรับ 60NO40NS มีการหดตัวอย่างช้าๆ รูพรุนจึงถูกกำจัดออกไป ทำให้เกิดการผนึกกันของชั้น 8YSZ อย่างสมบูรณ์ เช่นเดียวกันกับการลดอัตราการเพิ่มอุณหภูมิการเผาอีดิคชันทำให้ลดความเสี่ยงเนื่องจากความแตกต่างของค่าการขยายตัวทางความร้อนตัวรองรับและชั้น 8YSZ จึงสามารถแก้ปัญหาการแตกรานในชั้น 8YSZ ได้ และดูเหมือนว่าชั้น 8YSZ บนตัวรองรับทั้ง 3 แบบ หลังการปรับอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1 องศาเซลเซียสต่อนาที จะแสดงพฤติกรรมการผนึกได้ดีขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับอัตราการเพิ่มที่ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที ทั้งนี้เนื่องจากการอัตราการผนึกของอนุภาคช้าลง รูพรุนจึงสามารถเคลื่อนที่จากภายในเกรนผ่านออกมายังขอบเกรนอย่างสมบูรณ์

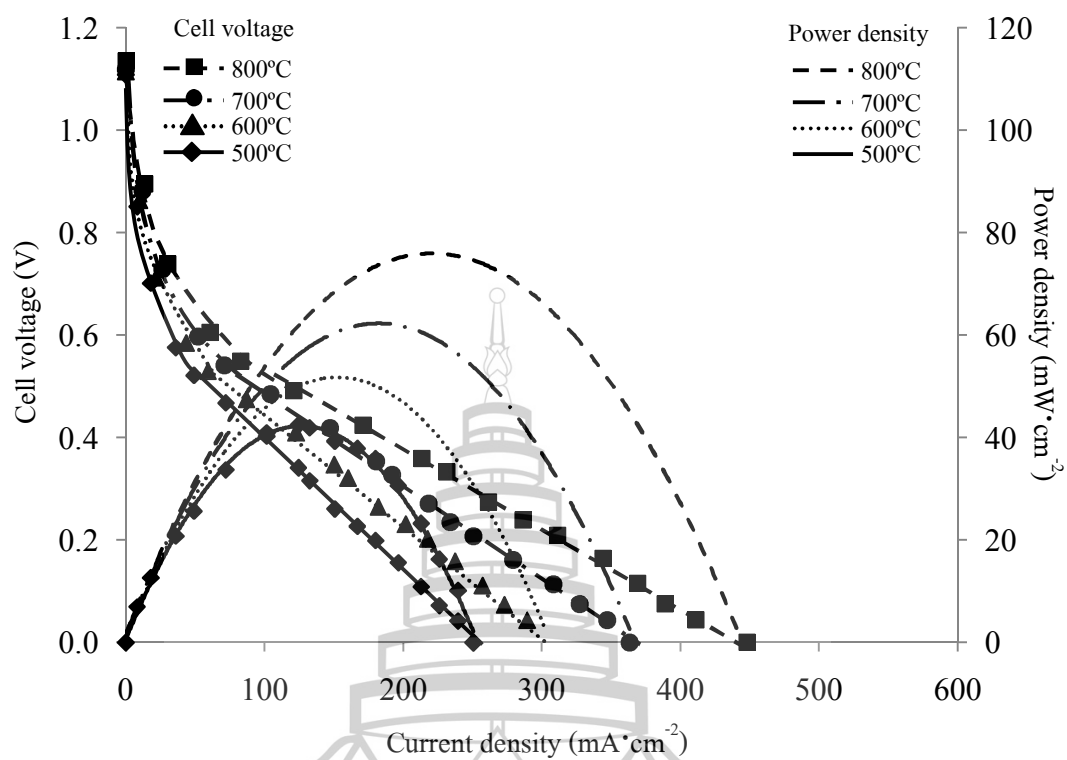


ภาพที่ 4.53 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคพื้นผิวแตกของชั้น 8YSZ หลังเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส และเพรีดักชันภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่ 800 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ตัวรองรับ (ก) 50NO50NS-r1 (ข) 55NO45NS-r1 และ (ค) 60NO40NS-r1

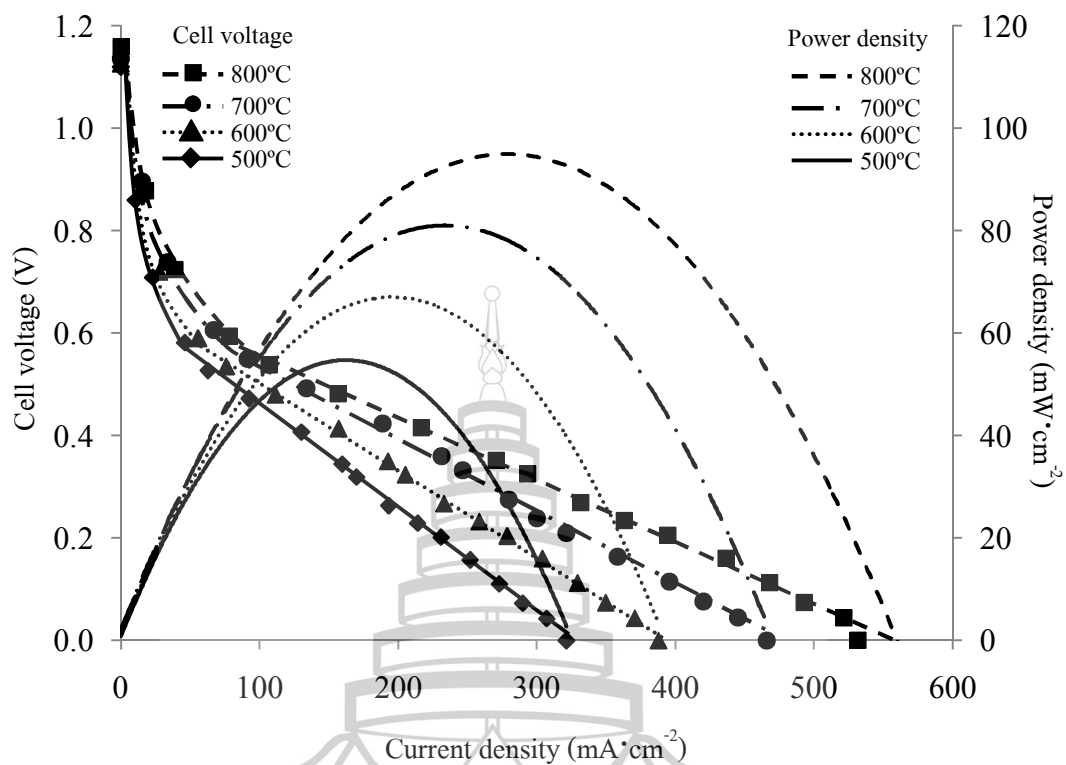


ภาพที่ 4.54 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคบนชั้น 8YSZ หลังเผาอบผนังที่ 1400 องศาเซลเซียส และเพารีดักชั้นภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่ 800 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ตัวรองรับ (ก) 50NO50NS-r1 (ข) 55NO45NS-r1 และ (ค) 60NO40NS-r1

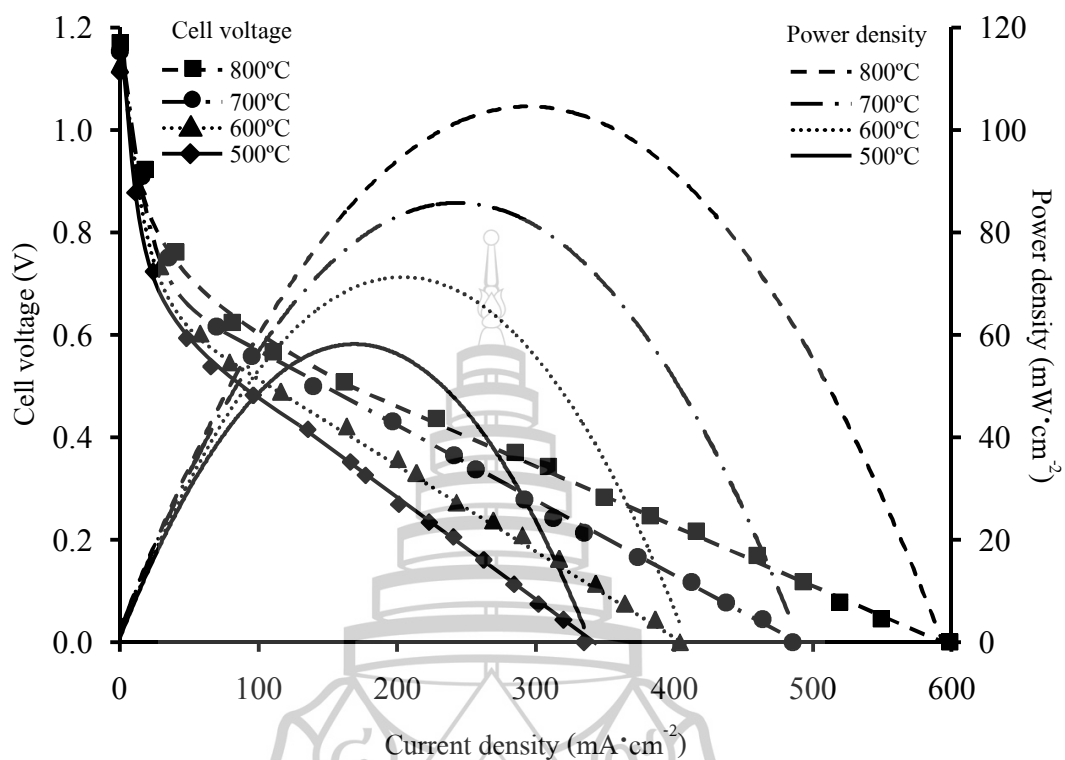
การศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์เดี่ยว 50NO50NS-r1, 55NO45NS-r1 และ 60NO40NS-r1 ในช่วงอุณหภูมิ 500-800 องศาเซลเซียส แสดงในภาพที่ 4.54 พบว่า เซลล์เดี่ยวทั้ง 3 แบบมีค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดประมาณ 1.14-1.17 โวลต์ ซึ่งใกล้เคียงกับค่าความต่างศักย์มาตรฐานของระบบแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน (1.23 โวลต์) ในขณะที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์เดี่ยว 50NO50NS-r1, 55NO45NS-r1 และ 60NO40NS-r1 ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 76.91, 95.55 และ 105.89 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ โดยประสิทธิภาพของเซลล์มีแนวโน้มลดลง เมื่ออุณหภูมิการใช้งานลดลง เนื่องจากความสามารถในการนำไอออนในชั้นของ 8YSZ เกิดได้ยากขึ้น เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์ที่ลดอัตราการเพิ่มอุณหภูมิการเผาอบ ผกัและรีดักชันจาก 3 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็น 1 องศาเซลเซียสต่อนาที จะเห็นได้ว่า อัตราการเพิ่มอุณหภูมิการเผาที่ลดลงมีผลทำให้เซลล์แสดงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น ผลดังกล่าวสอดคล้องกับลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชั้น 8YSZ ที่มีลักษณะการผกักันได้ดีขึ้น หลังจากลดอัตราการขึ้นอุณหภูมิการเผาเป็น 1 องศาเซลเซียสต่อนาที ทำให้การนำไอออนในชั้นอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น การสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าของโอห์มจึงลดลง โดยเฉพาะเซลล์ 60NO40NS-r1 สามารถแสดงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน เพราะการลดอัตราการเพิ่มอุณหภูมิการเผาสามารถแก้ปัญหาการเกิดของรูพรุนและการแตกรณบนชั้น 8YSZ สำหรับตัวรองรับ 60NO40NS-r1



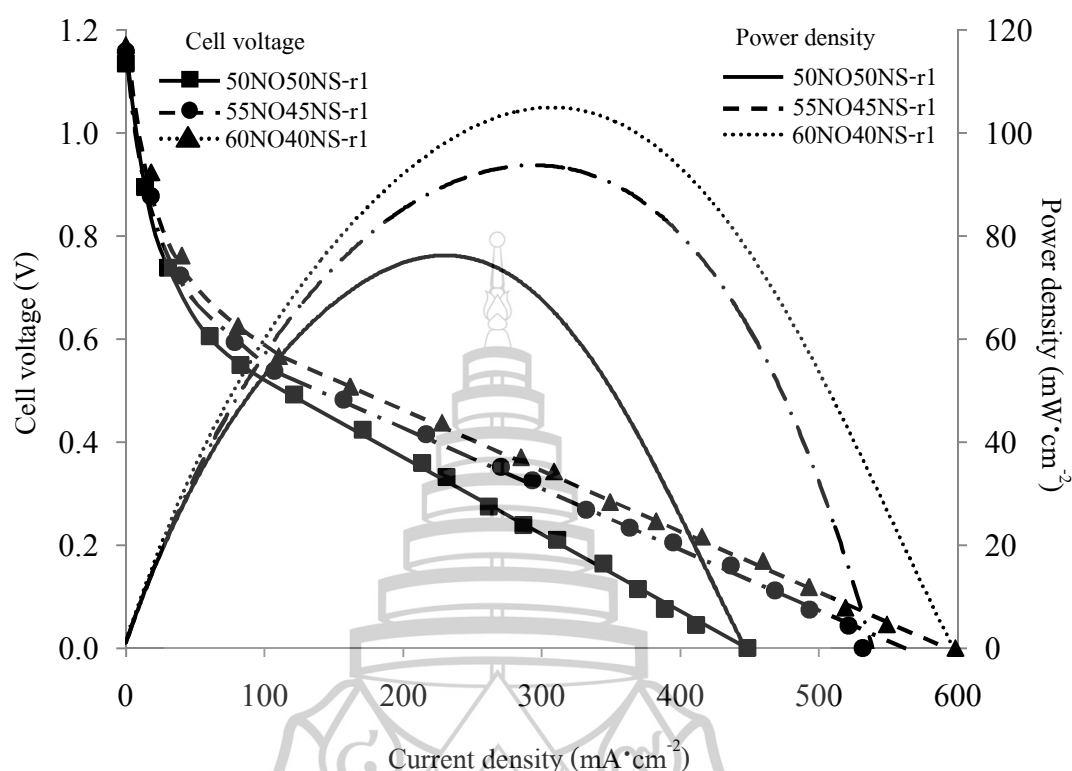
ภาพที่ 4.55 ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้ากับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของ เซลล์เดี่ยวที่มี 50NO50NS-r1 เป็นตัวรองรับ



ภาพที่ 4.56 ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้ากับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของ เซลล์เดี่ยวที่มี 55NO45NS-r1 เป็นตัวรองรับ



ภาพที่ 4.57 ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า กับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของ เซลล์เดี่ยวที่มี 60NO40NS-r1 เป็นตัวรองรับ



ภาพที่ 4.58 ความต่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า กับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของ เซลล์เดี่ยว 50NO50NS-r1, 55NO45NS-r1 และ 60NO40NS-r1 ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แอโนด อิเล็กโทรไลต์ และแคโทด เป็น Ni-8YSZ, 8YSZ และแพลตินัม ตามลำดับ บนตัวรองรับ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS ถูกอธิบายด้วยกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้า ซึ่งสามารถแสดงพฤติกรรมและบทบาทในแต่ละชั้นของเซลล์ด้วยการวิเคราะห์ผลของการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันกระตุ้น โพลาไรเซชันของโอห์ม และโพลาไรเซชันความเข้มข้น ซึ่งแสดงอิทธิพลเด่นในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ ปานกลาง และสูง ตามลำดับ (Singhal & Kendall, 2003; Hayre et al., 2006) โดยเริ่มจากเซลล์ที่ใช้ตัวรองรับ 60NO40NS ซึ่งแสดงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำสุดประมาณ 43.3 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ประสิทธิภาพที่ต่ำของเซลล์ดังกล่าวถูกอธิบายด้วยลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ หลังอบผนึกและเฟิร์ดักชัน โดยสังเกตพบรูพรุนและรอยแตกเกิดขึ้นบนชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ ดังนั้ดังกล่าวจะมีผลให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านชั้นอิเล็กโทรไลต์

ไปยังขั้วแอโนด (Zhao et al., 2008) ความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดของเซลล์ (0.82 โวลต์) จึงต่ำกว่าค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (1.23 โวลต์) อย่างชัดเจน นอกจากนี้รูพรุนและรอยแตกที่เกิดขึ้นยังขัดขวางการเคลื่อนที่ของออกซิเจนไอออนผ่านชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่ขั้วแอโนด ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ขั้วแอโนดจึงลดลง ทำให้เกิดการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันการกระตุ้นและโพลาริเซชันของโอห์มในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำจนถึงปานกลาง (Tucker, et al., 2008) ผลดังกล่าวสามารถยืนยันได้ว่า การเกิดขึ้นของรูพรุนหรือรอยแตกในชั้นอิเล็กโทรไลต์เป็นสาเหตุสำคัญในการลดประสิทธิภาพของเซลล์อย่างรวดเร็ว (Zhao et al., 2008) อย่างไรก็ตามพบว่ามีผลจากการปรับปรุงชั้น 8YSZ ให้มีการผนึกกันได้ดีขึ้น ทำให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดของเซลล์ 60NO40NS-r1 เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน (1.17 โวลต์) ผลดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่า การผนึกของชั้น 8YSZ ที่สูงขึ้น สามารถป้องกันการเคลื่อนที่มาเจอกันของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน นอกจากนี้ยังมีผลทำให้ประสิทธิภาพในการนำไอออนของชั้นอิเล็กโทรไลต์ ดีขึ้น จึงสามารถลดปัญหาการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของโอห์ม ดังนั้นเซลล์เดียวจึงให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น โดยได้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดประมาณ 105.60 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

ในส่วนของเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 50NO50NS และ 55NO45NS ซึ่งแสดงลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวอิเล็กโทรไลต์ที่มีการผนึกตัวของอนุภาคสูง จนแทบไม่พบรูพรุนเหลืออยู่ กับความหนาประมาณ 5 ไมโครเมตร จึงแสดงค่าความต่างศักย์วงจรเปิด (1.14-1.17 โวลต์) ใกล้เคียงกับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎี โดยค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 50NO50NS ให้ค่าประมาณ 70.2 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร วัดที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ในส่วนของเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 55NO45NS สามารถให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 94.5 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ความแตกต่างของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์ทั้งสองถูกอธิบายได้จากการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของโอห์มเป็นหลัก ทั้งนี้เนื่องจากผลของการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันการกระตุ้นโดยทั่วไปจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ความดัน ชนิดของวัสดุและปริมาณ TPB (Hayre et al., 2006; Song, Park, Lee & Kim, 2008) ในขณะที่เซลล์ทั้งสามมีลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค และปริมาณรูพรุนของชั้นแอโนด หลังการเผารัดชั้นที่ใกล้เคียงกันมาก นอกจากนั้นในส่วน of ชั้นแคโทดที่มีกระบวนการขึ้นรูปและใช้วัสดุที่เหมือนกันทำให้โพลาริเซชันการกระตุ้นไม่ใช่ปัจจัยหลักที่แสดงความแตกต่างของประสิทธิภาพเซลล์ทั้งสอง อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาผลการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสของตัวรองรับทั้งสามพบว่า ตัวรองรับ 50NO50NS มีค่าการนำไฟฟ้าประมาณ $1298.70 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ในขณะที่การนำไฟฟ้าของตัวรองรับ 55NO45NS มีค่าสูงกว่า (1393.21

$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) จึงเป็นผลให้เซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 60NO40NS เกิดการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาริเซชันของไอห้มน้อยกว่าเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 50NO50NS และ 55NO45NS และน่าจะเป็นสาเหตุหลักที่ใช้อธิบายประสิทธิภาพที่ดีกว่าสำหรับเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 60NO40NS เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์ดังกล่าวกับ 50NO50NS-r1 และ 55NO45NS-r1 พบว่า ทั้งเซลล์ 50NO50NS-r1 และ 55NO45NS-r1 ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงกว่าเซลล์ 50NO50NS และเซลล์ 55NO45NS-r1 ผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งพบว่า ชั้น 8YSZ ในเซลล์ 50NO50NS-r1 และ 55NO45NS-r1 มีการผนึกกันของอนุภาคได้ดีกว่า จึงมีผลให้การสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าของไอห้มน้อยกว่า

แม้ว่าเซลล์ 60NO40NS-r1 จะสามารถแสดงประสิทธิภาพได้ดีที่สุดสำหรับงานวิจัยนี้ อย่างไรก็ตามค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ได้ยังไม่สูงพอ เมื่อเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าจากงานวิจัยที่ใช้ตัวรองรับโลหะ FeCr โดยสามารถให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าประมาณ 350 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร แม้ว่าจะใช้วัสดุแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ชนิดเดียวกันกับงานวิจัยนี้ (Matus, Jonghe, Jacobson & Visco, 2005) สาเหตุหลักการลดลงของประสิทธิภาพเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 55NO45NS-r1 เกิดจากความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ลดลงอย่างชัดเจนในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ ซึ่งเป็นช่วงที่โพลาริเซชันการกระตุ้นจะแสดงอิทธิพลเด่น แต่เนื่องจากงานวิจัยนี้ใช้ Ni-8YSZ ในการสร้างชั้นแอโนด ซึ่งวัสดุดังกล่าวถูกยอมรับเกี่ยวกับสมบัติการเป็นตัวกระตุ้นที่ดี (Mukhopadhyay, Mukhopadhyay, Sharma & Basu, 2013) นอกจากนี้ปัจจัยของปริมาณรูพรุนในชั้นแอโนด (29.96 เปอร์เซ็นต์) ซึ่งใกล้เคียงเมื่อเทียบกับงานวิจัยของ Talebi et al. (2010) โดยรายงานปริมาณรูพรุนที่เหมาะสมในช่วง 30-33 เปอร์เซ็นต์ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาผลการศึกษาลักษณะการซึมผ่านของแก๊สสำหรับตัวรองรับ 60NO40NS-r1 ที่ค่อนข้างต่ำ (3.36×10^{-10} ตารางเซนติเมตร) เมื่อเทียบกับงานวิจัยของ Yang & Chen (2011) ซึ่งมีรายงานว่า ตัวรองรับชนิดโลหะควรมีค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของแก๊สในช่วง 1.92×10^{-8} - 1.99×10^{-8} ตารางเซนติเมตร ผลการซึมผ่านของแก๊สผ่านตัวรองรับ 60NO40NS-r1 ไปยังชั้นแอโนดได้ยาก สามารถแสดงนัยสำคัญว่า บริเวณชั้นแอโนดจะต้องมีความดันและความเข้มข้นของแก๊สน้อย ทำให้อัตราการแลกเปลี่ยนระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและน้ำหรือปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเพื่อเข้าสู่สมดุลในชั้นแอโนดเกิดได้น้อยตามมา จากการวิเคราะห์ดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าอย่างรวดเร็วจากโพลาริเซชันพลังงานกระตุ้น ในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ (Minh, 1995; Singhal & Kendall, 2003)

จากการศึกษาพบว่า NiO-NiAl₂O₄ สามารถแสดงสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางกลที่ดีในการเป็นตัวรองรับ โดยมีความเสถียรเมื่อเผาอบผนึกร่วมกับชั้นแอโนดอิเล็กโทรไลต์ และชั้นแคโทด นอกจากนั้น NiO-NiAl₂O₄ ยังมีต้นทุนของวัตถุดิบที่ถูกกว่าเมื่อเทียบกับ

ตัวรองรับชนิดแอโนดของ Ni-8YSZ หรือ Ni-GDC แม้ว่าเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ จากงานวิจัยนี้จะแสดงประสิทธิภาพของเซลล์ที่ไม่สูงมาก แต่ผลการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์ที่อธิบายข้างต้นทำให้มองเห็นสาเหตุของปัญหาที่เกิดขึ้น และแนวทางในการพัฒนาต่อไป ด้วยเหตุนี้จึงยืนยันได้ว่าวัสดุผสม $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจในการปรับปรุงเพื่อใช้เป็นตัวรองรับภายนอกสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งที่จะให้ประสิทธิภาพสูงขึ้นในอนาคต



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

การศึกษาสมบัติของอะลูมินาและวัสดุผสมนิกเกิล-นิกเกิลสปิเนล ($\text{Ni-NiAl}_2\text{O}_4$) เพื่อพิจารณาความเป็นไปได้ในการนำไปใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดของแข็ง และการศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์เดี่ยวที่ใช้ Ni-8YSZ เป็นชั้นแอโนด 8YSZ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ และโลหะแพลตตินัมเป็นชั้นแคโทด บนตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ ที่มีอัตราส่วนนิกเกิลออกไซด์เป็น 50, 55 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ขั้นตอนการเตรียมและการวัดประสิทธิภาพของเซลล์เดี่ยวดังกล่าวถูกค้นพบและสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1 การศึกษาสมบัติของอะลูมินาและวัสดุผสม $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$

ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ พบว่า อะลูมินา (Al_2O_3) มีโครงสร้างผลึกแบบบรอมไบฮีดรอล (rhombohedral) และ โครงสร้างผลึกดังกล่าวมีความเสถียรในช่วงอุณหภูมิการเผาอบที่ 1400-1600 องศาเซลเซียส โดยชิ้นงานอะลูมินาจะแสดงปริมาณรูพรุนที่เหมาะสมในช่วง 38.88-41.22 เปอร์เซ็นต์ หลังการเผาอบที่ 1400-1500 องศาเซลเซียส ในขณะที่มีความต้านแรงดัดที่สูงในช่วง 60.42-80.76 เมกะปาสคาล อย่างไรก็ตามเมื่อมีการเคลือบด้วยชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ พบว่า เกิดการแพร่ของนิกเกิลไอออนในชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ เข้าไปในตัวรองรับอะลูมินา หลังการเผาอบที่ 1400 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดสารประกอบทุติยภูมิของนิกเกิลสปิเนลที่บริเวณรอยต่อ โดยบริเวณดังกล่าวมีการพ่นกันของอนุภาคอย่างหนาแน่น ทำให้การไหลของแก๊สผ่านตัวรองรับไปยังชั้นแอโนดได้ยาก ดังนั้นอะลูมินาจึงไม่เหมาะสมในการเลือกใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

ผลการเตรียมวัสดุผสม $\text{Ni-NiAl}_2\text{O}_4$ โดยใช้อะลูมินาและนิกเกิลออกไซด์เป็นสารตั้งต้นพบว่า นิกเกิลไอออนสามารถเข้าไปแทนที่ในโครงสร้างของอะลูมินาอย่างสมบูรณ์ เกิดเป็นโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกของนิกเกิลสปิเนล หลังการเผาอบที่ 1350 องศาเซลเซียส ส่วนนิกเกิลออกไซด์ที่เหลือจะปฏิกิริยาแสดงโครงสร้างแบบบรอมไบฮีดรอล นอกจากนี้ยังพบว่า เฟสทั้งสองมีความเสถียร

ในช่วงอุณหภูมิการเผาอบที่ 1350-1600 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาปริมาณรูพรุนของวัสดุผสม $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ พบว่า การเผาอบที่อุณหภูมิสูงขึ้น มีผลทำให้ปริมาณรูพรุนลดลง ส่วนความต้านแรงดัดเพิ่มขึ้น เมื่อขึ้นงานหลังการเผาอบในอุณหภูมิถูกนำมาเผารีดักชันภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนพบว่า การเผารีดักชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มีผลทำให้นิกเกิลออกไซด์เปลี่ยนเป็นโลหะนิกเกิลอย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ยังพบว่า ปริมาณรูพรุนของชิ้นงานหลังการเผารีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส ค่าความต้านแรงดัดจึงลดลงเล็กน้อย

การศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางกลของตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ ที่อัตราส่วนนิกเกิลออกไซด์ 50, 55 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักโดยใช้สัญลักษณ์ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS ตามลำดับ หลังการเผาอบที่ 1400 องศาเซลเซียสและเผารีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน พบว่า การเพิ่มปริมาณนิกเกิลออกไซด์ในตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ มีผลทำให้ปริมาณรูพรุนมีแนวโน้มลดลง แต่พบว่าเกิดรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อพิจารณาผลของการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนพบว่า ตัวรองรับที่มีปริมาณรูพรุนเพิ่มขึ้นแต่กลับแสดงค่าการซึมผ่านของแก๊สลดลง เนื่องจากผลของขนาดรูพรุนที่ใหญ่ขึ้นมีผลต่อการซึมผ่านของแก๊สมากกว่าผลของปริมาณรูพรุนที่ลดลง การศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าของตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ ทั้ง 3 อัตราส่วน พบว่า ตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ ที่มีปริมาณนิกเกิลออกไซด์เพิ่มขึ้น จะแสดงสมบัติการนำไฟฟ้าสูงขึ้น เพราะเกิดเฟสของโลหะนิกเกิลที่แสดงสมบัติการนำไฟฟ้ามากขึ้นหลังการเผารีดักชัน ในขณะที่การเพิ่มปริมาณอัตราส่วนผสมของนิกเกิลออกไซด์ในตัวรองรับมากขึ้น ทำให้ความต้านแรงดัดของตัวรองรับลดลง เนื่องจากปริมาณเฟส NiAl_2O_4 ซึ่งมีความแข็งแรงสูงมีปริมาณลดลง

5.2 การสร้างเคลือบ Ni-8YSZ และ 8YSZ บนตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$

การขึ้นรูปชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ บนตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ ด้วยเทคนิคพิมพ์สกรีน (screen printing technique) พบว่า ปริมาณของแข็ง Ni-8YSZ ที่ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวกลางเทอร์พีนอล (terpineol) โดยใช้โพลิไวนิลบิวทียรัล (polyvinylbutyral [PVB]) เป็นสารยึดเหนี่ยว (binder) สามารถสร้างชั้นแอโนดของ Ni-8YSZ ที่เรียบสม่ำเสมอ และไม่เกิดรอยแตก ซึ่งลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชั้นเคลือบ Ni-8YSZ หลังการเผาอบที่ 800 องศาเซลเซียส และเผารีดักชันที่ 800 องศาเซลเซียสพบว่า ชั้นเคลือบมีความหนาประมาณ 5 ไมโครเมตร และมีปริมาณรูพรุนในช่วง 29.96-30.02 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ผลวิเคราะห์ชนิดธาตุด้วยเทคนิคเอ็กซเรย์แบบกระจายพลังงาน (energy dispersive x-ray [EDX]) แสดงให้เห็นว่า ธาตุนิกเกิล และเซอร์โคเนียม มีการกระจาย

ตัวอย่างสม่ำเสมอบนพื้นผิวเคลือบ Ni-8YSZ

ผลการเคลือบ 8YSZ ด้วยเทคนิค EPD บนชั้นเคลือบ Ni-8YSZ ที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ เป็นเวลา 20 วินาที โดยใช้ตัวรองรับ 50NO50NA, 55NO45NA และ 60NO40NA หลังการเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการขึ้นอุณหภูมิเป็น 3 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่า สามารถสร้างชั้นเคลือบอิเล็กโทรไลต์ 8YSZ ที่มีความหนาแน่นสูง ความหนาประมาณ 5 ไมโครเมตร บนชั้นเคลือบแอโนดของ Ni-8YSZ ที่ใช้ตัวรองรับ 50NO50NA และ 55NO45NA อย่างไรก็ตามพบว่า ผิวเคลือบ 8YSZ ที่ใช้ตัวรองรับ 60NO40NS พบรูพรุนและรอยแตกบนชั้นอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากความแตกต่างของการหดตัวและค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนระหว่างตัวรองรับ 60NO40NA และ 8YSZ ดังนั้นการลดอัตราการขึ้นอุณหภูมิเป็น 1 องศาเซลเซียสต่อนาที สามารถแก้ปัญหการแตกรานในชั้น 8YSZ สำหรับตัวรองรับ 60NO40NS

5.3 ประสิทธิภาพเซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Performance) ของเซลล์เดี่ยว (single cell) ที่ใช้ตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$

การทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เดี่ยวที่มีขั้วแอโนด อิเล็กโทรไลต์ และขั้วแคโทดเป็น Ni-8YSZ, 8YSZ และแพลตินัม ตามลำดับ ถูกสร้างบนตัวรองรับ 50NO50NS, 55NO45NS และ 60NO40NS หลังการเผาอบผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียส และเผาโร้ดชันด้วยอัตราการขึ้นอุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียสต่อนาทีพบว่า เซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 60NO40NS แสดงประสิทธิภาพต่ำสุด โดยให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าประมาณ 43.3 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เนื่องจากพบรูพรุนและรอยแตกเกิดขึ้นในชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ ในขณะที่ชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ มีการผนึกตัวได้ดีสำหรับเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 55NO45NS โดยสามารถแสดงค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดประมาณ 94.5 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการใช้ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ เป็นตัวรองรับ อย่างไรก็ตามเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 60NO40NS สามารถปรับปรุงปัญหาการแตกรานด้วยการลดอัตราการขึ้นอุณหภูมิในการเผาอบผนึกและเผาโร้ดชัน ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เดี่ยวที่ใช้ตัวรองรับ 60NO40NS แสดงค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงเป็น 105.89 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส แม้ว่าค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ได้ในงานวิจัยนี้จะยังค่อนข้างต่ำ เพราะเกิดการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันการกระตุ้นเนื่องจากการซึมผ่านของแก๊สผ่านตัวรองรับได้น้อย การเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ขั้วอิเล็กโทรดจึงเกิดได้น้อย และยังพบปัญหาการเกิดการสูญเสียความต่างศักย์ไฟฟ้าจากโพลาไรเซชันของโอห์มที่เกิดจากรูพรุนในชั้นอิเล็กโทรไลต์ของ 8YSZ อย่างไรก็ตาม

การปรับปรุงสาเหตุของปัญหาที่เกิดขึ้นจะทำให้ตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ แสดงประสิทธิภาพทั้งทางกลและทางไฟฟ้าได้มากขึ้น

5.4 ข้อเสนอแนะ

5.4.1 ในการพัฒนาวัสดุอะลูมินาไปใช้เป็นตัวรองรับในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งจำเป็นต้องเลือกวัสดุที่มีความเสถียรมาเคลือบระหว่างชั้นอะลูมินาและ Ni-8YSZ เพื่อป้องกันการเกิดสารประกอบทุติยภูมิของนิกเกิลสปีนเนล

5.4.2 สำหรับงานวิจัยที่ต้องการใช้ตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ กับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่มีอุณหภูมิการเผาอบผนึกสูงกว่า 1500 องศาเซลเซียส สามารถออกแบบการทดลองโดยเติมสารก่อรูพรุน (pore former) ในส่วนผสม ทำให้ชิ้นงานหลังเผาอบผนึกมีปริมาณรูพรุนเพิ่มขึ้น

5.4.3 การเพิ่มขนาดรูพรุนของตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ โดยการเติมวัสดุเพิ่มรูพรุน (pore former) เช่น แป้งข้าวโพด หรือ แกรไฟต์ จะช่วยให้ความสามารถในการซึมผ่านของแก๊สผ่านตัวรองรับดีขึ้น ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่เซลล์จะแสดงประสิทธิภาพของเซลล์สูงขึ้น

5.4.4 การศึกษาความเสถียรและประสิทธิภาพของเซลล์ที่มีตัวรองรับ $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$ โดยใช้แก๊สเชื้อเพลิงชนิดอื่น เช่น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สมีเทน หรือแก๊สในกลุ่มไฮโดรคาร์บอนเป็นแนวทางหนึ่งที่น่าสนใจ เพื่อความหลากหลายในการเลือกใช้แก๊สเชื้อเพลิง



รายการอ้างอิง

รายการอ้างอิง

- Aruna, S.T., Muthuraman, M. & Patil, K.C. (1998). Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, **111**, 45-51.
- Baba, N. B. & Davidson, A. (2011). Investigation of Ni-YSZ SOFC anode fabricated via electroless nickel co-deposition. **Procedia Engineering**, **23**, 474-478.
- Baek, S.W. & Bae, J. (2011). Anodic behavior of $8Y_2O_3$ - ZrO_2 /NiO cermet using an anode-supported electrode. **International Journal of Hydrogen Energy**, **36**, 689-705.
- Banos, R., Agugliaro, F. M., Montoya, F. G., Gil, C., Alcayde, A. & Gomez, J. (2011). Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **15**, 1753-1766.
- Bansal, N.P. (2007). **Advances in solid oxide fuel cell II**. Florida: American ceramics society.
- Basu, S. (2007). **Fuel Cell Science and Technology**. New Delhi: Anamaya Publishers.
- Besra, L., Liu, M. (2007). A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). **Progress in Materials Science**, **52**, 1-61.
- Biswas, S., Nithyanantham, T., Saraswathi, Thangavel. S.N. & Bandopadhyay, S. (2013). High-temperature mechanical properties of reduced NiO-8YSZ anode-supported bi-layer SOFC structures in ambient air and reducing environments. **Ceramics International**, **39**, 3103-3111.
- Bove, R. & Ubertini, S. (2008). **Modeling Solid oxide Fuel Cells**. Cleveland: Springer Science and Business Media.
- Braden et al., (2004). Development of Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells for Operation at 500-600°C. **ASM International**, **13**, 253-256.

- Brandner, M., Bram, M., Froitzheim, J., Buchkremer, H. P. & Stover, D. (2008). Electrically Conductive Diffusion barrier layers for Metal-Supported SOFC. **Solid State Ionics**, **179**, 1501-1504.
- Chao, J., Liu, J., Li, L. & Bai, Y. (2009). Electrochemical properties analysis of tubular NiO-YSZ anode-supported SOFCs fabricated by the phase-inversion method. **Journal of Membrane Science**, **341**, 233-237.
- Cheng, Y. Y. & Wei, W.C.J. (2006). Processing and characterization of ultra-thin yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolytic films for SOFC. **Solid State Ionics**, **177**, 351-357.
- Cho, H. J. & Choi, G. M. (2009). Fabrication and characterization of Ni-supported solid oxide fuel cell. **Solid State Ionics**, **180**, 792-795.
- Choy, K. L. (2003). Chemical vapour deposition of coatings. **Progress in Materials Science**, **48**, 57-170.
- Datta, A., Mukhopadhyay, J. & Bau, R.N. (2009). Combustion synthesis and characterization of LSCF-based materials as cathode of intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of the European Ceramic Society**, **29**, 2003-2011.
- Datta, P., Majewski, P. & Aldinger, F. (2009). LaGaO₃-based cermet for solid oxide fuel cell cathodes. **Journal of the European Ceramic Society**, **29**, 1469-1476.
- Droushiotis, N., Doraswami, U., Kanawka, K., Kelsall, G.H. & Li, K. (2009). Characterization of NiO-yttria stabilised zirconia (YSZ) hollow fibres for use as SOFC anodes. **Solid State Ionics**, **180**, 1091-1099.
- EG&G Technical Services, Inc. (2002). **Fuel cell Handbook**. West Virginia: National Energy Technology Laboratory.

- Fergus, J.W., Hui, R., Li, X., Wilkinson, D.P. & Zhang, J. (2009). **Solid oxide fuel cells, Materials, Properties and Performance**. New York: Taylor & Francis group, LCC.
- Fu, C., Sun, K., Zhang, N., Chen, X. & Zhou, D. (2007). Electrochemical characteristics of LSCF-SDC composite cathode for intermediate temperature SOFC. **Electrochimica Acta**, **52**, 4589-4594.
- Ge, X. et al. (2006). Screen-printed thin YSZ films used as electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, **159**, 1048-1050.
- Ghatee, M. & Irvine, J.T.S. (2010). Investigation of electrical and mechanical properties of tetragonal/cubic zirconia composite electrolytes prepared through stabilizer coating method. **International of hydrogen energy**, **35**, 9427-9433.
- Goldstein, J. et al. (2003). **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. New York: Kluwer Academic/Plenum.
- Gouerec, P., Poletto, L., Denizot, E., Coryezon, E.S. & Miners, J.H. (2004). The evolution of the performance of alkaline fuel cells with circulating electrolyte. **Journal of Power Sources**, **129**, 193–204.
- Hayre, R.O., Cha, S.W., Collela, W. & Printz, B.P. (2006). **Fuel cell fundamentals**. New York: John Wiley & son.
- Hoogers, G. (2003). **Fuel cell technology handbook**. New York: CRC PRESS LLC.
- Hosomi, T., Matsuda, M., Huang, M. & Goodenough, M. (2009). Electrophoretic deposition for fabrication of YSZ electrolyte film on non-conducting porous NiO–YSZ composite substrate for intermediate temperature SOFC. **Journal of the European Ceramic Society**, **27**, 173–178.

- Huang, J., Xie, F., Wang, C. & Mao, Z. (2012). Development of solid oxide fuel cell materials for intermediate-to-low temperature operation. **International journal of hydrogen energy**, **37**, 877-883.
- Huang, K. & Goodenough, J.B. (2009). **Solid oxide fuel technology principles, performance and operations**. Oxford: Wood head publishing limited.
- Ishida, T., Iguchi, F., Sato, K., Hashida, T. & Yugami, H. (2005). Fracture properties of $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{RO}_{1.5})_x$ ($\text{R} = \text{Y, Gd, and Sm; } x = 0.02-0.20$) ceramics. **Solid State Ionics**, **176**, 2417-2421.
- Ishihara, T. (2009). **Perovskite oxide for solid oxide fuel cells**. Cleveland: Springer science+Business media, LCC.
- Jia, L., Lu, Z., Huang, X., Liu, Z., Chen, K., Sha, X., Li, G. & Su, W. (2006). Preparation of YSZ film by EPD and its application in SOFCs. **Journal of Alloys and Compounds**, **424**, 299–303.
- Jin, C., Liu, J., Li, L. & Bai, Y. (2009). Electrochemical properties analysis of tubular NiO–YSZ anode-supported SOFCs fabricated by the phase-inversion method. **Journal of Membrane Science**, **341**, 233-237.
- Joo, J.H. & Choi, G.M. (2009). Micro-solid oxide fuel cell using thick film ceria. **Solid State Ionics**, **180**, 839-842.
- Kingery, D. W., Bowen, K. H. & Uhlmann, R. D. (1976). **Introduction to ceramics**. New York: John Wiley&Sons.
- Kwak, B. H., Youn H. K. & Chung, J. S. (2008). Ni and metal aluminate mixtures for solid oxide fuel cell anode supports. **Journal of Power Sources**, **185**, 633–640.

- Lee, C. & Bae, J. (2008). Fabrication and characterization of metal-supported solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, **176**, 62–69.
- Lee, S. Chu, C.L., Tsai, M. & Lee, J. (2010). High temperature oxidation behavior of interconnect coated with LSCF and LSM for solid oxide fuel cell by screen printing. **Applied Surface Science**, **256**, 1817–1824.
- Leng, Y., Chan, S.H. & Liu, Q. (2008). Development of LSCF–GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte. **International of hydrogen energy**, **33**, 3808–3817.
- Lui, R., Zhao, C., Li, J., Wang, S., Wen, Z. & Wen, T. (2010). Testing of a cathode fabricated by painting with a brush pen for anode-supported tubular solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, **195**, 541–545.
- Lui, Y., Hashimoto, S. I., Nishino, H., Takei, K., Mori, M., Suzuki, T. & Funahashi, Y. (2007). Fabrication and characterization of micro-tubular cathode-supported SOFC for intermediate temperature operation. **Journal of Power Sources**, **174**, 95–102.
- Majhi, S.M., Behura, S.K., Bhattacharjee, S., Singh, B.P., Chongdar, T.K., Gokhale, N.M. & Besra, L. (2011). Anode supported solid oxide fuel cells (SOFC) by electrophoretic deposition. **International of hydrogen energy**, **36**, 1–6.
- Marra, D. & Bosio, B. (2007). Process analysis of 1 MW MCFC plant. **International Journal of Hydrogen Energy**, **32**, 809–818.
- Matsuda, M., Hosomi, T., Murata, K., FuKui, T. & Miyake, M. (2007). Fabrication of bilayered YSZ/SDC electrolyte film by electrophoretic deposition for reduced-temperature operating anode-supported SOFC. **Journal of Power Sources**, **165**, 102–107.

- Matula, G., Jardiel, T., Jimenez, R., Levenfeld, B. & Varez, A. (2008). Microstructure, mechanical and electrical properties of Ni-YSZ anode supported solid oxide fuel cells. **Archives of Materials Science and Engineering**, **32**, 21-25.
- Matus, Y.B. et al. (2005). Metal-supported solid oxide fuel cell membranes for rapid thermal cycling. **Solid State Ionics**, **176**, 443-449.
- Mench, M.M., (2008). **Fuel engines**. Cannada: John weley and Sons Publication.
- Meng, G., Song, H., Dong, Q. & Peng, D. (2004). Application of novel aerosol-assisted chemical vapor deposition techniques for SOFC thin films. **Solid State Ionics**, **175**, 29-34.
- Minh, N.Q. (1995). **Science and technology of ceramic fuel cells**. Amsterdam: Elsevier science B.V., U.S.A.
- Molin, S., Gazda, M. & Jasinski, P. (2010). High temperature oxidation of porous alloys for solid oxide fuel cell applications. **Solid State Ionics**, **181**, 1214–1220.
- Molin, S., Kusz, B., Gazda, M. & Jasinski, P. (2008). Evaluation of porous 430L stainless steel for SOFC operation at intermediate temperatures. **Journal of power sources**, **181**, 31-37.
- Molin, S., Kusz, B., Gazda, M. & Jasinski, P. (2009). Evaluation of 316 L porous stainless steel for SOFC support. **Journal of the European Ceramic Society**, **29**, 757–762.
- Muroyama, H., Nakase, R., Matsui, T. & Eguchi, K. (2010). Ethanol steam reforming over Ni-based spinel oxide. **International of hydrogen energy**, **35**, 1575-1581.
- Nehrir, M.H., Wang, C. (2009). **Modeling and control of fuel cells**. New jersey: Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc.

- Niewolak, L., Wessel, E., Singheiser, L. & Quadackers, W.J. (2010). Potential suitability of ferritic and austenitic steels as interconnect materials for solid oxide fuel cells operating at 600°C. **Journal of Power Sources**, **195**, 7600-7608.
- Othman, M. H. D., Droushiotis, N., Wu, Z., Kanawka, K., Kelsall, G. & Li, K. (2010). Electrolyte thickness control and its effect on electrolyte/anode dual-layer hollow fibres for micro-tubular solid oxide fuel cells. **Journal of Membrane Science**, **365**, 382–388.
- Pal, L., Joyce, M.K. & Fleming, P.D. (2006). Peer-reviewed paper physics: a sample method for calculation of the permeability coefficient of porous media. **Tappi journal**, **5**, 10-16.
- Rajeswari, K., Suresh, M. B., Hareesh, U.S., Rao, Y.S., Das, D. & Johnson, R. (2011). Studies on ionic conductivity of stabilized zirconia ceramics (8YSZ) densified through conventional and non-conventional sintering methodologies. **Ceramics International**, **37**, 3557–3564.
- Rambabu, B., Ghosh, S., Zhao, W., Jena, H. (2006). Innovative processing of dense LSGM electrolytes for IT-SOFC's. **Journal of Power Sources**, **159**, 21-28.
- Ricote, S., Bonanos, N., Wang, H.J. & Haugsrud, R. (2011). Conductivity, transport number measurements and hydration thermodynamics of $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Y}_{0.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-a}$. **Solid State Ionics**, **185**, 11-17.
- Sahli, N., Petit, C., Roger, A.C., Kiennemann, A., Libs, S. & Bettahar, M.M. (2006). Ni catalysts from NiAl_2O_4 spinel for CO_2 reforming of methane. **Catalysis Today**, **113**, 187-193.
- Sahu, A.K., Ghosh, A., Suri, A.K. (2009). Characterization of porous lanthanum strontium manganite (LSM) and development of yttria stabilized zirconia (YSZ) coating. **Ceramics International**, **35**, 2493-2497.

Sammes, N., Smirnova, A. & Vasylyew, O. (2005). **Dordrecht: Fuel Cell Technologies: State and Perspectives.** Netherland:Springer.

Santillan, M.J., Caneiro, A. Quaranta, N. & Boccaccini, A.R. (2009). Electrophoretic deposition of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ cathodes on $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ substrates for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC). **Journal of the European Ceramic Society**, **29**, 1125-1132.

Shackelford, J. F. & Doremus, R. H. (2008). **Ceramic and Glass Materials, Structure, Properties and Processing.** New York: Springer Science & Business Media, LLC.

Shafiee, S. & Topal, E. (2008). An econometrics view of worldwide fossil fuel consumption and the role of US. **Energy policy**, **36**, 775-786.

Shekhawat, D., Spivey, J.J. & Berry, D.A. (2011). **Fuel cells: Technologies for fuel processing.** Amsterdam: Elsevier B.V.

Shiratori, Y., Tietz, F., Buchkremer, H.P. & Stover, D. (2003). YSZ-MgO composite electrolyte with adjusted thermal expansion coefficient to other SOFC components. **Solid State Ionics**, **164**, 27-33.

Simwonis, D., Tietz, F. & Stover, D. (2000). Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, **132**, 241-251.

Singhal, S. C. & Kendall, K. (2003). **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications.** Oxford: Elsevier Ltd.

Singheiser, L. Huczkowski, P., Makus&, T. & Quadackers, W.J. (2010). High Temperature Corrosion Issues for Metallic Materials in Solid Oxide Fuel Cells. **Shreir's Corrosion**, **1**, 482-517.

- Song, J.H., Park, S.I., Lee, J.H. & Kim, H.S. (2008). Fabrication characteristics of an anode-supported thin film electrolyte fabricated by the tape casting method for IT-SOFC. **journal of materials processing technology**, **198**, 414–418.
- Stambouli, A. B. & Traversa, E. (2002). Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **6**, 433–455.
- Talebi, T., Mohsen, H. & Raissi B. (2010.) Effect of sintering temperature on the microstructure, roughness and electrochemical impedance of electrophoretically deposited YSZ electrolyte for SOFCs. **International of hydrogen energy**, **35**, 9420-9426.
- Tietz, F., Buchkremer, H.P. & Stover, D. (2002). Review article Components manufacturing for solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, **152**, 153, 373-381.
- Tucker, M. C., Lau, G. Y., Jacobson, C. P., DeJonghe, L. C. & Visco, S. J. (2007). Performance of metal-supported SOFCs with infiltrated electrodes. **Journal of Power Sources**, **171**, 477-482.
- Vasquez, L.O. (2007). **Fuel cell research trends**. New York: Nova Science Publisher.
- Waldbillig, D. & Kesle, O. (2011). Effect of suspension plasma spraying process parameters on YSZ coating microstructure and permeability. **Surface & Coatings Technology**, **205**, 5483–5492.
- Wanga, L., Wanga, Y., Suna, X.G., Hea, J.Q., Pana, Z.Y. & Wang, C.H. (2012). Microstructure and indentation mechanical properties of plasma sprayed nano-bimodal and conventional ZrO_2 8 wt% Y_2O_3 thermal barrier coatings. **Vacuum**, **86**, 1174-1185.
- Zhang, X., Ohara, S., Okawa, H., Maric, R. & Fukui, T. (2000). Interactions of a $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ electrolyte with Fe_2O_3 , Co_2O_3 and NiO anode materials. **Solid State Ionics**, **139**, 145–152.

- Zhao, et al. (2008). Optimization on technical parameters for fabrication of SDC film by screen-printing used as electrolyte in IT-SOFC. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, **69**, 2019-2024.
- Zhen, Y.D., Tok, A.I.Y., Jiang, S.P. & Boey, F.Y.C. (2008). Fabrication and performance of gadolinia-doped ceria-based intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, **178**, 69-74.
- Zhu, W.Z. & Deevi, S.C. (2003). A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. **Materials Science and Engineering**, **A362**, 228-239.
- Zou, Y., Zou, W, Sunarso, J., Liang, F. & Shao, Z. (2011). Electrophoretic deposition of YSZ thin-film electrolyte for SOFCs utilizing electrostatic-steric stabilized suspensions obtained via high energy ball milling. **International of hydrogen energy**, **36**, 9195-9204.



ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ข้อมูลโครงสร้างผลึกของอะลูมินา นิกเกิลออกไซด์ และนิกเกิลสปิแนล
ทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

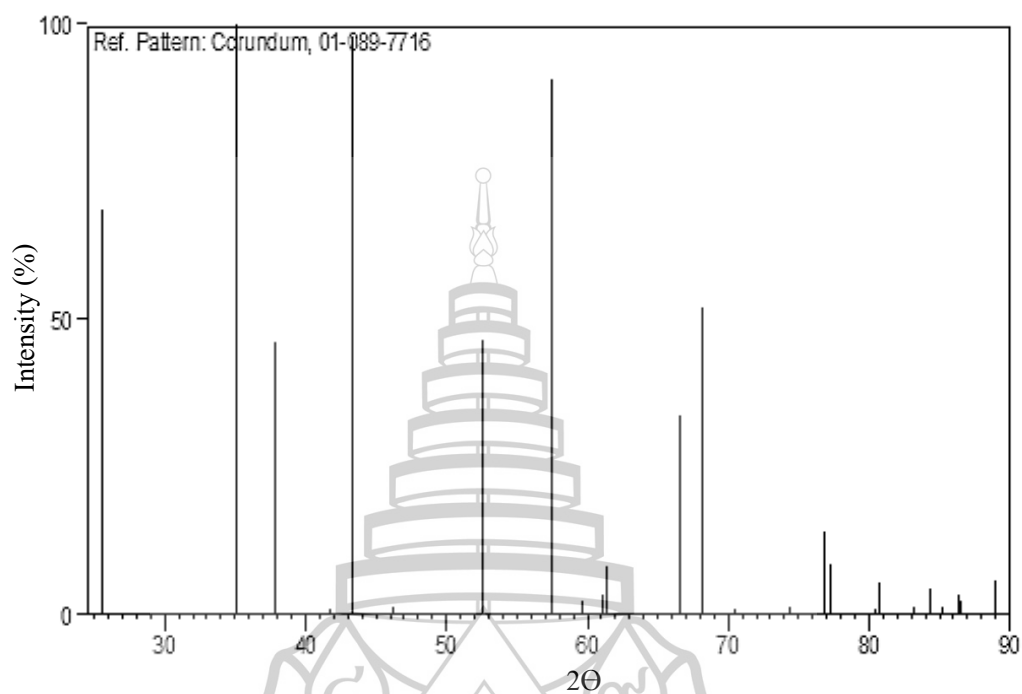
รูปแบบโครงสร้างผลึกของอะลูมินา โดยอ้างอิงข้อมูลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในโปรแกรม X'Pert High Score Plus

Name and formula

Reference code:	01-089-7716
Mineral name:	Corundum
ICSD name:	Aluminum Oxide
Empirical formula:	Al ₂ O ₃
Chemical formula:	Al ₂ O ₃

Crystallographic parameters

Crystal system:	Rhombohedral
Space group:	R-3c
Space group number:	167
a (Å):	4.7585
b (Å):	4.7585
c (Å):	12.9900
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000
Calculated density (g/cm ³):	3.99

Stick Pattern

ภาพที่ ก1 รูปแบบโครงสร้างผลึกของอะลูมินา

รูปแบบโครงสร้างผลึกของนิเกิลออกไซด์ โดยอ้างอิงข้อมูลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในโปรแกรม X'Pert High Score Plus

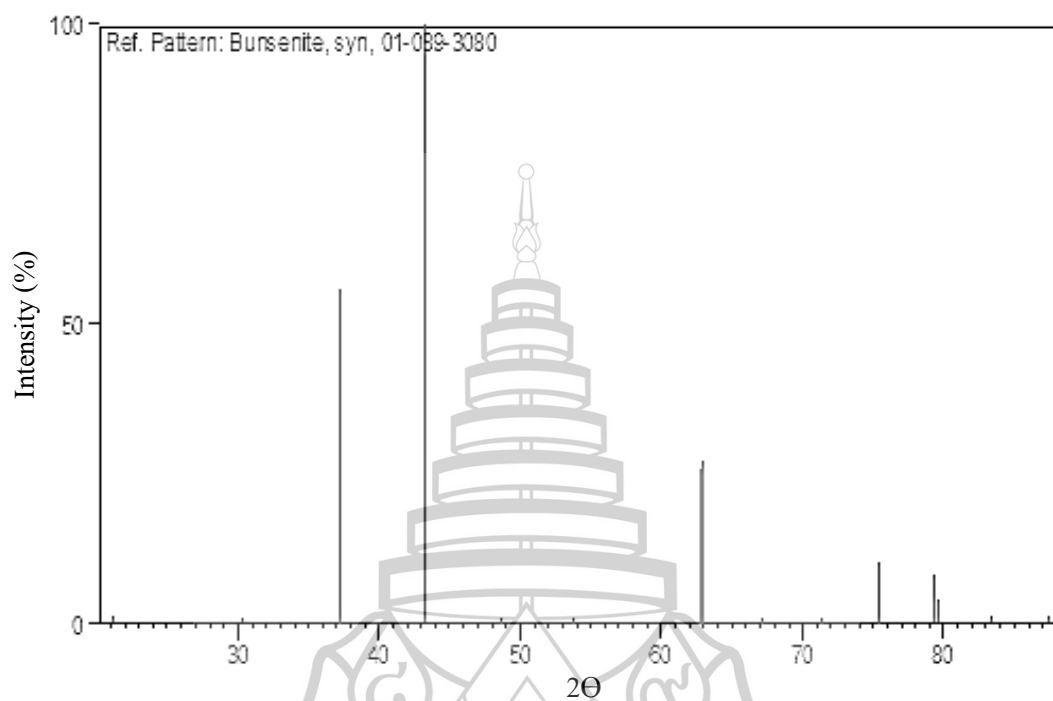
Name and formula

Reference code:	01-089-3080
Mineral name:	Bunsenite, syn
ICSD name:	Nickel Oxide
Empirical formula:	NiO
Chemical formula:	NiO

Crystallographic parameters

Crystal system:	Rhombohedral
Space group:	R-3m
Space group number:	166
a (Å)	5.9108
b (Å):	5.9108
c (Å):	7.2259
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000
Calculated density (g/cm ³):	6.81

Stick Pattern



ภาพที่ ก2 รูปแบบโครงสร้างผลึกของนิเกิลออกไซด์

รูปแบบโครงสร้างผลึกของนิเกิลสปิเนล โดยอ้างอิงข้อมูลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในโปรแกรม X'Pert High Score Plus

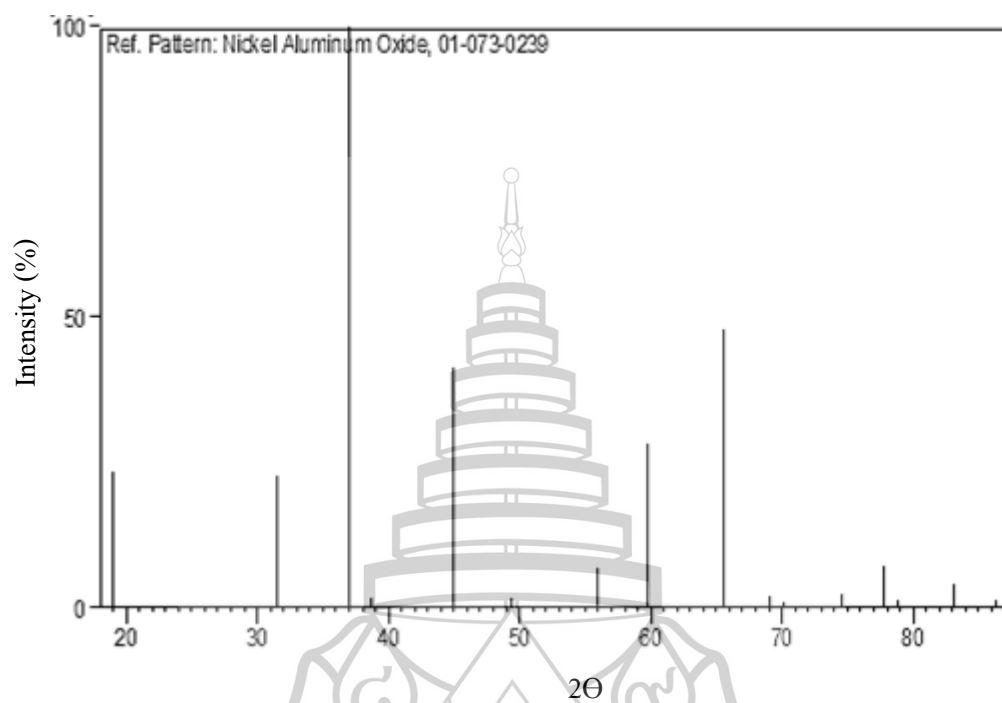
Name and formula

Reference code:	01-073-0239
ICSD name:	Nickel Aluminum Oxide
Empirical formula:	Al_2NiO_4
Chemical formula:	NiAl_2O_4

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fd-3m
Space group number:	227
a (Å):	8.0450
b (Å):	8.0450
c (Å):	8.0450
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm^3):	4.51

Stick Pattern



ภาพที่ ก3 รูปแบบโครงสร้างผลึกของนิเกิลสปีเนล

ภาคผนวก ข

ข้อมูลปริมาณรุกรุน และค่าความต้านแรงดัดของตัวรองรับอะลูมินา และตัวรองรับนิกเกิล-นิกเกิลสปินเนล หลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ ก1 ปริมาณรุกรุนและความต้านแรงดัดของตัวรองรับอะลูมินาหลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ

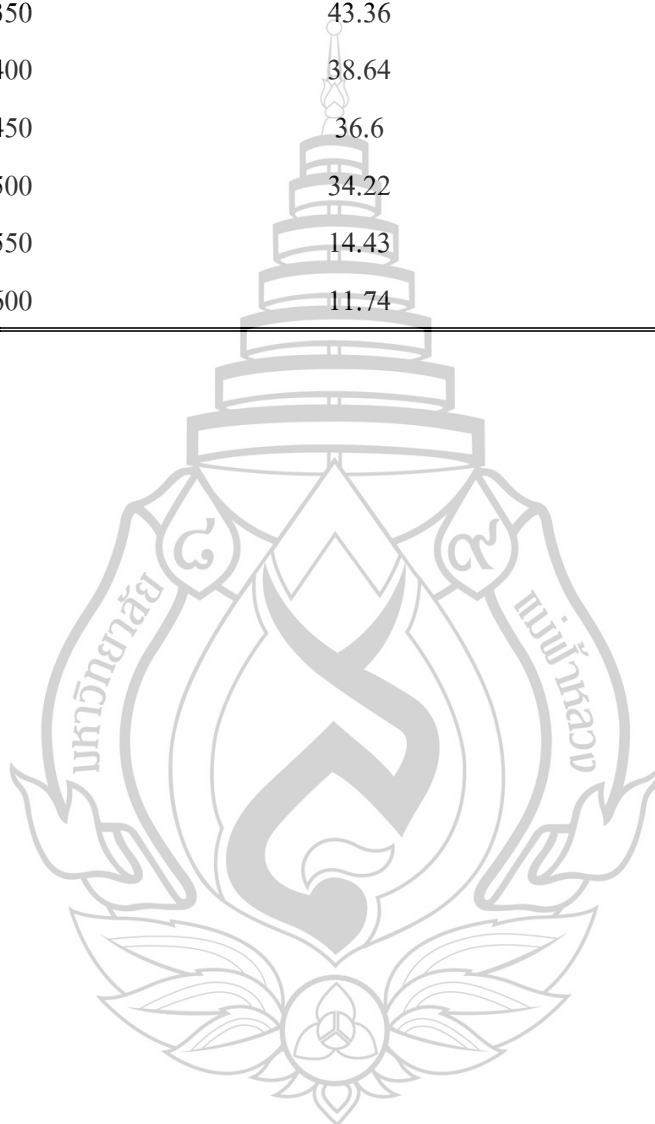
อุณหภูมิเผาอบผนึก (°C)	ปริมาณรุกรุน (%)	ความต้านแรงดัด (MPa)
1400	41.2164	60.42254
1500	38.3286	80.76391
1600	22.6482	130.9214

ตารางที่ ก2 ปริมาณรุกรุนและความต้านแรงดัดของตัวรองรับนิกเกิลออกไซด์-นิกเกิลสปินเนล หลังการเผาอบผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิเผาอบผนึก (°C)	ปริมาณรุกรุน (%)	ความต้านแรงดัด (MPa)
1350	35.25	65.64
1400	32.14	74.78
1450	30.46	82.92
1500	28.54	88.71
1550	12.29	97.35
1600	10.07	112.22

ตารางที่ ก3 ปริมาณรูพรุนและความต้านแรงดัดของตัวรองรับนิกเกิล-นิกเกิลสปีนเนล หลังการเผา
อบพูนที่อุณหภูมิต่างๆ แล้วเผาที่ 800 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิการเผาอบพูน (°C)	ปริมาณรูพรุน (%)	ความต้านแรงดัด (MPa)
1350	43.36	56.08
1400	38.64	70.59
1450	36.6	80.23
1500	34.22	86.75
1550	14.43	94.38
1600	11.74	110.64



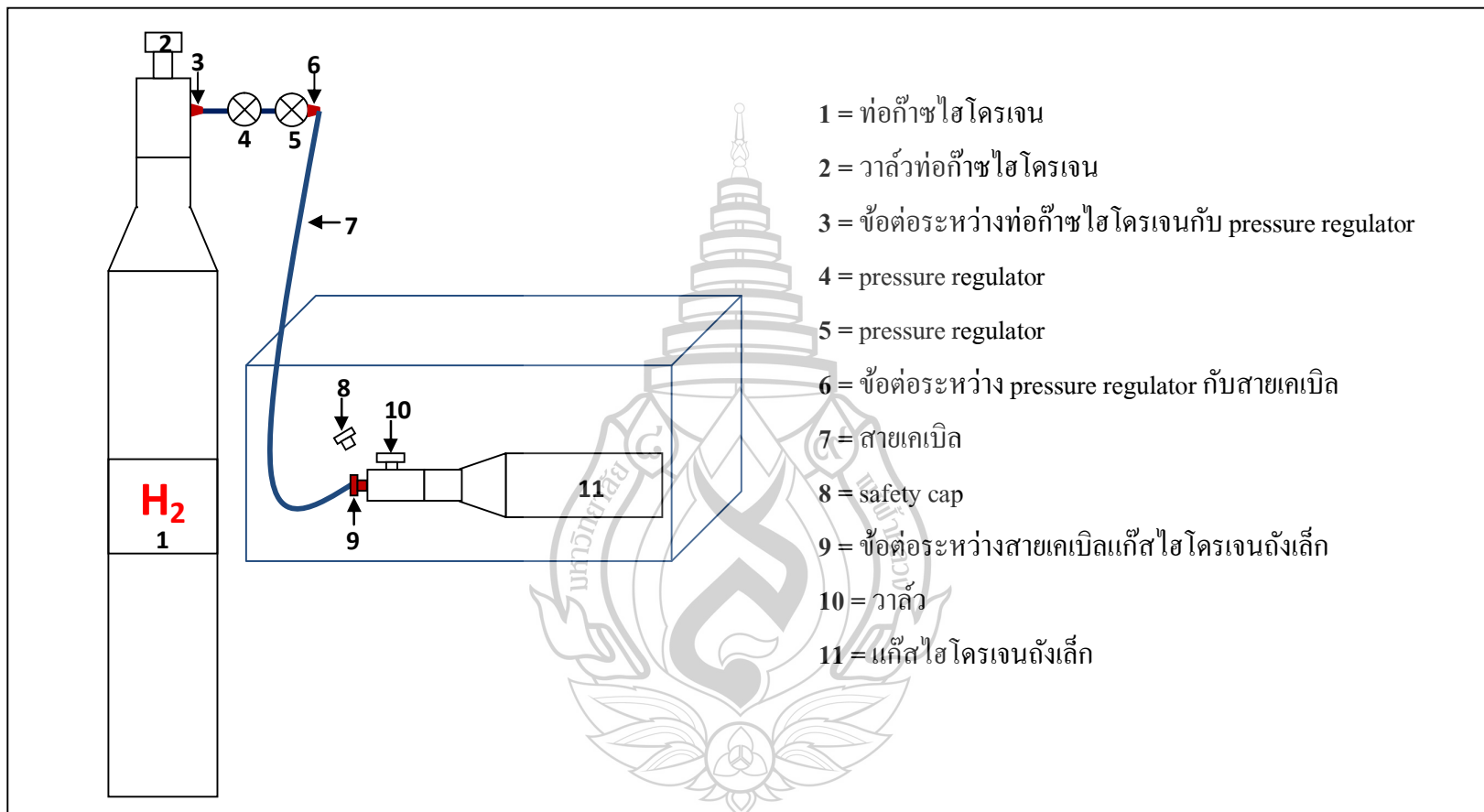
ภาคผนวก ก

ขั้นตอนการตรวจสอบในการอัดแก๊สไฮโดรเจนจากถังใหญ่มาถังเล็ก

ตาราง ก1 ขั้นตอนการตรวจสอบในการปฏิบัติสำหรับอัดแก๊สไฮโดรเจนจากถังใหญ่มาถังเล็ก

ก่อนการอัดแก๊สไฮโดรเจน	
1. การยึดข้อต่อ pressure regulator กับท่อแก๊สไฮโดรเจน	การปฏิบัติ
1.1 หมุนเกลียวข้อต่อ (3) และเช็คว่าข้อต่อมีการเชื่อมต่อที่แน่น	
2. การยึดข้อต่อของสายเคเบิล (7) กับ pressure regulator	
2.1 ข้อต่อ (6) มีการเชื่อมต่อที่แน่น	
2.2 หมุนปิดวาล์ว (5) บน pressure regulator (ทวนเข็ม) และอ่านค่าได้เท่ากับ 0	
3. การวางแก๊สไฮโดรเจนถังเล็กในถังน้ำ	
3.1 เตรียมถังใส่น้ำ	
3.2 วางถังในแนวราบ	
3.3 เช็คน้ำมากพอ (ระดับน้ำสูงกว่าแก๊สไฮโดรเจนถังเล็ก)	
3.4 เช็ควงอุณหภูมิโดยรอบ (ambient temperature < 40 °C)	
3.5 ปิดวาล์ว (10) ที่แก๊สไฮโดรเจนถังเล็ก (ตามเข็ม)	
3.6 เปิดหัว safety cap (8)	
3.7 เช็ควงน้ำที่รอยต่อระหว่างสายเคเบิลกับแก๊สไฮโดรเจนถังเล็ก	
3.8 ยึด (9) อีกด้านของสายเคเบิลกับแก๊สไฮโดรเจนถังเล็ก	
3.9 วาง hydride canister (11) ในแนวราบ	
3.10 ปิดวาล์ว (10) ที่แก๊สไฮโดรเจนถังเล็ก (ทวนเข็ม)	
3.11 เช็ควงอุณหภูมิของน้ำ < 40 °C	

ระหว่างการอัดแก๊สไฮโดรเจน	
4. เช็ทข้อต่อและวาล์วทุกจุดอีกครั้ง	การปฏิบัติ
4.1 ข้อต่อ (3,6,9) มีการเชื่อมต่อที่แน่น	
4.2 วาล์ว (4,5,10) ทุกตัวปิดหมดแล้ว	
5.การเปิดวาล์วเพื่ออัดแก๊สไฮโดรเจน	
5.1 เปิดวาล์ว (2) ที่หัวท่อแก๊สไฮโดรเจน(ทวนเข็ม) ค่าความดันของ pressure regulator (4) ด้านที่ติดกับท่อแก๊สไฮโดรเจนควรอยู่ในช่วง 7.5 bar < ค่าที่อ่านได้ < 10 bar	
5.2 เปิดวาล์ว (5) pressure regulator (ตามเข็ม) ใช้ความดันที่ 5 bar	
5.2 จับเวลาในการอัดแก๊สไฮโดรเจนประมาณ 4 ชั่วโมง	
6. เช็ทว่าการอัดแก๊สไฮโดรเจนสมบูรณ์	
6.1 ปิดวาล์ว (10) pressure regulator (ทวนเข็ม) จนอ่านค่าได้เท่ากับ 0	
6.2 ค่าความดันคงที่เท่ากับ 0 (แสดงว่าการอัดสมบูรณ์)	
หลังการอัดแก๊สไฮโดรเจน	
7. การปิดวาล์ว	การปฏิบัติ
7.1 ปิดวาล์ว (2) ท่อแก๊สไฮโดรเจน (ตามเข็ม)	
7.2 ปิดวาล์ว (10) hydride canister (ตามเข็ม)	
7.3 ปิดวาล์ว (5) pressure regulator (ทวนเข็ม)	
7.4 จะมีความดันต่ำเหลือในสายเคเบิล เปิดข้อต่อ (6) ระหว่างสายเคเบิลกับ pressure regulator จน pressure regulator อ่านค่าได้เท่ากับ 0	



ภาพที่ ค1 การอัดแก๊สไฮโดรเจนจากถังใหญ่เข้าถังเล็ก



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นายอนุวัฒน์ ศรีสุวรรณ
วัน เดือน ปีเกิด	4 กรกฎาคม 2525
สถานที่อยู่ปัจจุบัน	56 หมู่ที่ 3 ตำบลทุ่งด้อม อำเภอสันป่าตอง จังหวัดเชียงใหม่ 50120
ประวัติการศึกษา	
2551	ปริญญาโท วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต วัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง
2548	ปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต วัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

