

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัยเรื่อง (ภาษาไทย) การสร้างเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบฟิล์มบาง
ด้วยเทคนิคการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

(ภาษาอังกฤษ) Fabrication of Thin Film Protonic Ceramic Fuel Cells
Using Electrostatic Spray Deposition Technique

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รจนา พรประเสริฐสุข
ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัยเรื่อง (ภาษาไทย) การสร้างเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำไปรตอนแบบฟิล์มบาง
ด้วยเทคนิคการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

(ภาษาอังกฤษ) Fabrication of Thin Film Protonic Ceramic Fuel Cells
Using Electrostatic Spray Deposition Technique

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รจนา พิรประเสริฐสุข
ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก โครงการส่งเสริมการทำงานวิจัยเชิงลึกใน
สาขาวิชาที่มีศักยภาพสูง กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช หรือ CU-CLUSTER-FUND

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการขึ้นรูปอิเล็กทรอนิกส์แบบฟิล์มบางของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน 2 ชนิด คือ (1) $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_{3.8}$ และ (2) $BaY_{0.2}Ce_{0.4}Zr_{0.4}O_{3.8}$ ด้วยเทคนิคการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต ซึ่งเทคนิคดังกล่าวสามารถขึ้นรูปฟิล์มบางในระดับไมครอนได้รวดเร็ว และใช้เครื่องมือราคาถูก จากผลการทดลองการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตของสารละลายของสารตั้งต้นลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si พบว่าชนิดของสารตั้งต้น ชนิดและสัดส่วนตัวทำละลาย อุณหภูมิแผ่นรอง อัตราการไหลของสารละลาย และระยะทางระหว่างหัวฉีดถึงแผ่นรองล้วนเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มได้ เมื่อได้ตัวแปรที่เหมาะสมต่อการขึ้นรูปบนแผ่นรอง SiO_2/Si แล้ว ขั้นตอนต่อไปคือการทดลองขึ้นรูปฟิล์มบางของอิเล็กทรอนิกส์ทั้งสองชนิดลงบนแผ่นรองแอโนด

แผ่นรองแอโนดที่ใช้แบ่งออกเป็น 2 ชนิดขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ คือ (1) ผง NiO ผสม $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_{3.8}$ ในอัตราส่วน 60:40 โดยน้ำหนัก และ (2) ผง NiO ผสม $BaY_{0.2}Ce_{0.4}Zr_{0.4}O_{3.8}$ ในอัตราส่วน 60:40 โดยน้ำหนัก แต่เมื่อทดสอบขึ้นรูปอิเล็กทรอนิกส์ลงบนแอโนดดังกล่าวกลับพบปัญหาเนื่องจากแผ่นรองแอโนดมีรูพรุนขนาดใหญ่ ทำให้อิเล็กทรอนิกส์มีความหนาแน่นต่ำและมีรูพรุน ดังนั้นคณะผู้วิจัยจึงแก้ปัญหาโดยการขึ้นรูปชั้นแอโนดรูพรุนต่ำที่มีส่วนผสมของ NiO ที่ลดลงและเติม ZnO เพื่อเพิ่มความหนาแน่นของชั้นงาน จากนั้นอัดแผ่นรองแอโนดร่วมกับชั้นแอโนดรูพรุนต่ำแบบทิศทางเดียวก่อนทำการฉีดพ่นฝอยอิเล็กทรอนิกส์ และนำชิ้นงานทั้งหมดไปเผาผนึกพร้อมที่ $1500-1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ผลการทดลองที่ได้พบว่าสามารถขึ้นรูปอิเล็กทรอนิกส์ที่มีความหนาแน่นสูงและไม่รูพรุนได้

จากผลการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้แพลตินัมเพสต์เป็นแคโทดไปทดสอบการทำงานพบว่า เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้วัสดุแอโนด NiO ผสม $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_{3.8}$ และวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_{3.8}$ สามารถผลิตความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดได้ $8-24\text{ mW/cm}^2$ ในช่วงอุณหภูมิ $600-900\text{ }^{\circ}\text{C}$ และลดลงเหลือ $0.05-0.2\text{ mW/cm}^2$ ในช่วงอุณหภูมิ $400-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้วัสดุแอโนด NiO ผสม $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_{3.8}$ และวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_{3.8}$ ยังอยู่ระหว่างการทดสอบประสิทธิภาพ ผลที่ได้จะนำมาเปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้ $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_{3.8}$ เป็นอิเล็กทรอนิกส์

Abstract

The first part of this research focused on the effects of deposition parameters for (1) $\text{BaY}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{3.8}$ and (2) $\text{BaY}_{0.2}\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_{3.8}$ thin film protonic ceramic fuel cell (PCFC) electrolyte fabricated by electrostatic spray deposition (ESD) technique, which had advantages of easily control over micro-thick film morphology and inexpensive equipment. According the results of ESD on SiO_2/Si substrates, the choice of precursors, type and ratio of solvent mixture, applied voltage, substrate temperature, flow rate and nozzle-to-substrate distance were all crucial factors for the film microstructure and morphology. Once these parameters were optimized, the thin film deposition was further performed on the anode substrates.

Two types of anode substrates: (1) the mixture of NiO and $\text{BaY}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{3.8}$ at 60:40 by weight and (2) the mixture of NiO and $\text{BaY}_{0.2}\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_{3.8}$ at 60:40 by weight were prepared by uniaxial pressing. However, due to high porosity of the anode substrates, the ESD electrolytes on the anode substrates were not fully dense. Therefore, to solve this issue, an anode functional layer was added to the surface of the anode substrate to reduce the porosity and make the surface of anode substrate smoother. The anode functional layer composed of the smaller fraction of NiO:electrolyte ratio with addition of 1 wt% ZnO sintering aid to increase the bulk density. After the ESD deposition and the co-sintering process of all layers at 1500-1550 °C, the electrolyte layers became dense with no pin-hole.

Fuel cell testing was subsequently performed on single cells of PCFC using Pt paste as cathodes. The single cell using the mixture of NiO and $\text{BaY}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{3.8}$ as an anode and $\text{BaY}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{3.8}$ as an electrolyte could achieve the highest power densities of 8-24 mW/cm^2 at 600-900 °C, but the highest power densities were reduced to 0.05-0.2 mW/cm^2 at 400-500 °C. The performance test of the single cell using the mixture of NiO and $\text{BaY}_{0.2}\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_{3.8}$ as an anode and $\text{BaY}_{0.2}\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_{3.8}$ as an electrolyte was still an on-going work. The results will be subsequently compared to those using $\text{BaY}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{3.8}$ as an electrolyte.

สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ	2
บทคัดย่อ.....	3
Abstract.....	4
สารบัญ	5
สารบัญตาราง	7
สารบัญรูป.....	8
1 บทนำ	10
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย	10
1.2 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องและเอกสารอ้างอิง	11
1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการ	13
1.4 ขอบเขตการวิจัย	13
1.5 กรอบแนวคิดและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	13
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	14
2 วิธีดำเนินการวิจัย	15
2.1 สารเคมี อุปกรณ์และสถานที่ทำการวิจัย	15
2.2 แผนการดำเนินงานตลอดโครงการ.....	18
3 ผลการวิจัยและอภิปราย.....	20
3.1 ผลการขึ้นรูปวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ BYZ และ BYCZ บนแผ่นรอง SiO ₂ /Si	20
3.1.1 ผลการขึ้นรูป BYZ ลงบนแผ่นรอง SiO ₂ /Si	21
3.1.2 ผลการขึ้นรูป BYCZ ลงบนแผ่นรอง SiO ₂ /Si.....	23
3.2 ผลการขึ้นรูปวัสดุแอสโนด	31
3.3 ผลการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน	34
3.3.1 ผลการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้ BYZ เป็นอิเล็กโทรไลต์.....	34
3.3.2 ผลการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้ BYCZ เป็นอิเล็กโทรไลต์	35
3.4 ผลการทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน	36
3.4.1 ผลการทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้ BYZ เป็นอิเล็กโทรไลต์.....	36
3.4.2 ผลการทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้ BYCZ เป็นอิเล็กโทรไลต์	39
4 สรุปผลการทดลอง	39
5 ปัญหาและอุปสรรค.....	40
5.1 ปัญหาการขึ้นรูปฟิล์ม BYCZ เพื่อให้ได้เฟสที่ถูกต้อง	40
5.2 ปัญหาจากการขึ้นรูปฟิล์มลงบนแอสโนดที่มีรูพรุน	40

6	ข้อเสนอแนะเกี่ยวกับการวิจัยในชั้นถัดไปและประโยชน์ในทางประยุกต์ของผลงานวิจัยที่ได้	41
	บรรณานุกรม.....	41
	ภาคผนวก.....	42
	ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ.....	42
	ประวัตินักวิจัย.....	43

สารบัญตาราง

ตารางที่ 3.1	สรุปตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์ม BYZ โดยการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตในขั้นตอนแรก	21
ตารางที่ 3.2	สรุปตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์ม BYCZ โดยการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตในขั้นตอนแรกโดยใช้สารตั้งต้น $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ $YCl_3 \cdot 6H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4$ และ $Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot xH_2O$	23
ตารางที่ 3.3	สรุปตัวแปรที่เหมาะสมในการขึ้นรูปฟิล์ม BYCZ โดยการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตเมื่อใช้สารตั้งต้น $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ $YCl_3 \cdot 6H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4$ และ $Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot xH_2O$	26
ตารางที่ 3.4	สรุปตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์ม BYCZ โดยการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตในขั้นตอนแรกโดยใช้สารตั้งต้น $Ba(C_5H_7O_2)_2$ $Y(C_5H_7O_2)_3 \cdot 4H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4$ และ $Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot xH_2O$	27
ตารางที่ 3.5	สรุปตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์ม BYZ ลงบนแผ่นรองแอโนดโดยการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต	33
ตารางที่ 3.6	สรุปตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์ม BYCZ ลงบนแผ่นรองแอโนดโดยการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต	33

สารบัญรูป

รูปที่ 1.1	ส่วนประกอบต่างๆของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว โดยใช้ไฮโดรเจน และ ออกซิเจนเป็นตัวออกซิแดนท์.....	11
รูปที่ 1.2	อุปกรณ์การขึ้นรูปด้วยเทคนิคการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต.....	12
รูปที่ 2.1	อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการขึ้นรูปแอนโด (ข้าว) เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับบดมิลล์ (ข้าว) เตาอบแบบกลิ้ง.....	16
รูปที่ 2.2	X-ray diffractometer Bruker AXS Model D8 Discover, D-8 Advance.....	17
รูปที่ 2.3	เครื่องขึ้นรูปฟิล์มบางแบบพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต.....	17
รูปที่ 2.4	Fuel Cell Test Station เป็นการติดตั้งเมื่อใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง.....	18
รูปที่ 3.1	อุปกรณ์สำหรับขึ้นรูปฟิล์มด้วยวิธีฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต ประกอบด้วยส่วนของเครื่องฉีดสารละลาย หัวเข็ม เครื่องให้ความร้อนแก่แผ่นรอง และเครื่องจ่ายไฟแรงดันสูง.....	20
รูปที่ 3.2	โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยมีอุณหภูมิแผ่นรองต่างกัน (a) 200 °C (b) 250 °C (c) 350 °C.....	21
รูปที่ 3.3	โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยมีความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองต่างกัน (a) 10 kV (b) 12 kV (c) 15 kV.....	22
รูปที่ 3.4	โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยมีอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นต่างกัน (a) 1.4 มล./ชม. (b) 2.8 มล./ชม. (c) 4.2 มล./ชม.	23
รูปที่ 3.5	โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มหลังพ่นฝอยด้วยสารละลายของสารตั้งต้นที่อุณหภูมิแผ่นรองตั้งแต่ 200-350 องศาเซลเซียส.....	24
รูปที่ 3.6	โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มหลังฉีดพ่นด้วยสารละลายของสารตั้งต้นด้วยความต่างศักย์ 10-15 kV.....	24
รูปที่ 3.7	โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มหลังฉีดพ่นด้วยสารละลายของสารตั้งต้นด้วยอัตราการฉีดในช่วง 1.4-4.2 มล./ชม.	25
รูปที่ 3.8	โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มหลังฉีดพ่นด้วยสารละลายของสารตั้งต้นที่ระยะห่างระหว่างหัวเข็มและแผ่นรองในช่วง 4-8 ซม.	25
รูปที่ 3.9	ผล XRD ของสารตั้งต้นหลังเผาที่อุณหภูมิ 950-1350 °C.....	26
รูปที่ 3.10	ภาพ SEM ของฟิล์มหลังพ่นฝอยด้วยสารละลายของสารตั้งต้นที่อุณหภูมิแผ่นรองตั้งแต่ 200-350 องศาเซลเซียส.....	28
รูปที่ 3.11	ภาพ SEM ของฟิล์มหลังฉีดพ่นด้วยสารละลายของสารตั้งต้นด้วยความต่างศักย์ 10-15 kV.....	28

รูปที่ 3.12	ภาพ SEM ของฟิล์มหลังจืดพ่นด้วยสารละลายของสารตั้งต้นด้วยอัตราการจัดในช่วง 1.4-4.2 มล./ชม.....	29
รูปที่ 3.13	ภาพ SEM ของฟิล์มหลังจืดพ่นด้วยสารละลายของสารตั้งต้นที่ระยะห่างระหว่างหัวเข็มและแผ่นรองในช่วง 4-8 ซม.....	29
รูปที่ 3.14	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของผลิตภัณฑ์หลังเผาสารตั้งต้นที่อุณหภูมิ 1150 และ 1350 °C.....	30
รูปที่ 3.15	โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BYCZ บนแผ่นรอง SiO ₂ /Si หลังเผาที่ 1350 °C.....	30
รูปที่ 3.16	แผนภาพแสดงกระบวนการเตรียมผง BYZ สำหรับใช้ขึ้นรูปแอโนด.....	31
รูปที่ 3.17	แผนภาพแสดงกระบวนการเตรียมผง BYCZ สำหรับใช้ขึ้นรูปแอโนด.....	31
รูปที่ 3.18	แผนภาพแสดงกระบวนการขึ้นรูปแอโนดซึ่งเป็นของผสมระหว่าง (1) NiO+ BYCZ และ (2) NiO+ BYZ ในอัตราส่วน 60:40 โดยน้ำหนัก.....	32
รูปที่ 3.19	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของแอโนด NiO+ BYZ.....	32
รูปที่ 3.20	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของแอโนด NiO+ BYCZ.....	33
รูปที่ 3.21	โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BYZ ที่อุณหภูมิเผาผนึกร่วม (a) 1350 (b) 1450 และ (c) 1550 °C.....	34
รูปที่ 3.22	ภาพจำลองการเพิ่มขึ้นแอโนดรูพุนต่ำบนแผ่นรองแอโนด.....	35
รูปที่ 3.23	โครงสร้างจุลภาคแบบภาคตัดขวางของ (a) ชั้นแอโนดรูพุนต่ำ และ (b) ฟิล์มบางอิตเทรียมโคปแปเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปลงบนแผ่นรองที่มีความพรุนตัวต่ำ.....	35
รูปที่ 3.24	รูปภาพของ (ขวา) แผ่นรองแอโนดที่มีชั้นแอโนดรูพุนต่ำที่มีสัดส่วนของ NiO:BYCZ ตั้งแต่ 10:90 ถึง 50:50 และมีการเพิ่ม ZnO ในการลดรูพุนในชั้นดังกล่าว (ซ้าย) แผ่นรองแอโนดหลังจากจืดพ่นฝอยอิเล็กโทรไลต์ชนิด BYCZ และเผาผนึกร่วมที่ 1500 °C.....	36
รูปที่ 3.25	โครงสร้างจุลภาคของอิเล็กโทรไลต์ บนแผ่นรองแอโนดที่มีชั้นแอโนดรูพุนต่ำที่มีสัดส่วนของ NiO:BYCZ ที่ (a) 10:90 (b) 30:70 และ (c) 50:50 หลังเผาผนึกร่วมที่ 1500 °C.....	36
รูปที่ 3.26	ภาพจำลองเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว ที่ขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์จากการจืดพ่นลงบนแผ่นรองต่างชนิดกัน (a) แผ่นรองแอโนด (NBC) (b) ชั้นแอโนดรูพุนต่ำ (NBZ).....	37
รูปที่ 3.27	แผนภาพ I-V ของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ใช้ BYZ เป็นอิเล็กโทรไลต์ในช่วงอุณหภูมิ 600-900 °C.....	38
รูปที่ 3.28	แผนภาพ I-V ของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ใช้ BYZ เป็นอิเล็กโทรไลต์ในช่วงอุณหภูมิ 400-500 °C.....	38

1 บทนำ

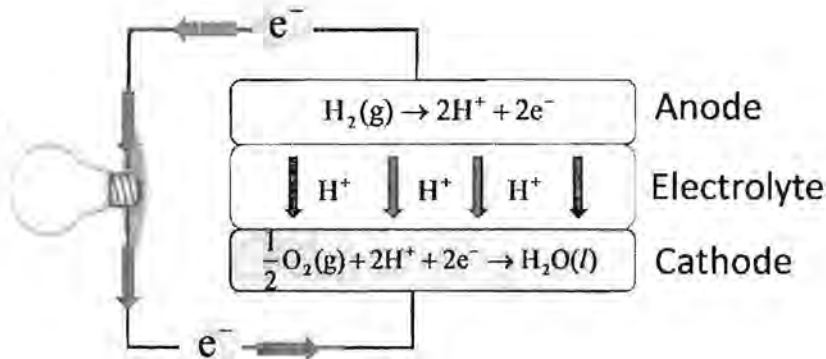
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

เซลล์เชื้อเพลิง คือ อุปกรณ์เปลี่ยนพลังงาน ที่สามารถใช้เปลี่ยนพลังงานเคมีของเชื้อเพลิง เช่น ไฮโดรเจน เมทานอล หรือ เอทานอล และ ออกซิเจนในอากาศเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยมีส่วนประกอบสำคัญคือ อิเล็กโทรด (แอโนดและแคโทด) และอิเล็กโทรไลต์ เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ชนิดของแข็ง (solid oxide fuel cell, SOFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่มีประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าที่สูง แต่มีข้อจำกัดคือการใช้อุณหภูมิที่สูงในการทำงาน (สูงกว่า 700 °C) ซึ่งเกิดจากการนำไอออนผ่านอิเล็กโทรไลต์ออกไซด์ที่หนาและมีความต้านทานสูง และความล่าช้าของปฏิกิริยาที่อิเล็กโทรด ดังนั้น การพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์จึงมีความจำเป็นที่ต้องศึกษาการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงแบบใหม่เพื่อแก้ปัญหาข้างต้น โดยเน้นการขึ้นรูปฟิล์มบางของอิเล็กโทรไลต์ และใช้วัสดุที่เหมาะสมสำหรับเป็นอิเล็กโทรไลต์และอิเล็กโทรด งานวิจัยนี้มีเป้าหมายในการปรับอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลงไปที่อุณหภูมิช่วงกลางประมาณ 400-700°C ดังนั้น เป้าหมายของงานวิจัยนี้จะเน้นการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน (protonic ceramic fuel cell, PCFC) ซึ่งใช้วัสดุออกไซด์นำโปรตอนมาแทนวัสดุออกไซด์ชนิดเดิมที่นำออกซิเจนไอออน โดยงานวิจัยนี้จะใช้วัสดุอิเล็กโทรไลต์นำโปรตอน 2 ชนิด คือ $Y-Ba(Ce,Zr)O_{3,8}$ และ $Y-BaZrO_{3,8}$ ที่ขึ้นรูปให้มีความหนาน้อยกว่า 2 ไมครอน เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแม้ที่อุณหภูมิระดับกลาง และขึ้นรูปแอโนดที่เป็นออกไซด์ผสมระหว่าง NiO และวัสดุอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้อุปกรณ์การขึ้นรูปที่มีราคาถูก

โดยทั่วไปแล้ว การขึ้นรูปชิ้นส่วนต่างๆของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน หรือ เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แบบแผ่นจะขึ้นรูปได้หลายวิธี อาทิเช่น Tape casting ซึ่งวิธีดังกล่าวสะดวก รวดเร็วและราคาถูกในการขึ้นรูปฟิล์ม แต่ทว่าไม่สามารถขึ้นรูปฟิล์มบางระดับต่ำกว่า 5 ไมครอนได้ การขึ้นรูปฟิล์มบางกว่า 5 ไมครอนจำเป็นต้องใช้เทคนิคสมัยใหม่ อาทิ เช่น RF sputtering, pulsed laser deposition (PLD) และ atomic layer deposition (ALD) ซึ่งเทคนิคดังกล่าวสามารถขึ้นรูปฟิล์มที่มีความหนาแน่นสูง ไม่มีรูพรุนและสามารถลดความหนาของฟิล์มลงได้ถึงระดับนาโนเมตร แต่ปัญหาสำคัญของเทคนิคข้างต้นคือ สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้มีราคาแพง อัตราการขึ้นรูปฟิล์มต่ำ และการใช้ระบบสุญญากาศระหว่างการขึ้นรูป ดังนั้น งานวิจัยนี้จะเลือกขึ้นรูปแอโนดด้วยวิธีอัดแบบทิศทางเดียวและขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนาน้อยกว่า 2 ไมครอนด้วยเทคนิคการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต ซึ่งใช้เครื่องมือและสารเคมีที่มีราคาถูก ทำงานได้ที่บรรยากาศปกติ และสามารถเปลี่ยนองค์ประกอบเคมีและโครงสร้างจุลภาคของวัสดุได้ง่าย ส่วนวัสดุแคโทดที่ใช้คือแพลตินัมเพสต์ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยวที่ได้จะนำไปทดสอบประสิทธิภาพและวัดค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 400-700 °C

1.2 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องและเอกสารอ้างอิง

เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน (PCFC) มีกระบวนการการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของเชื้อเพลิงและออกซิแดนซ์ ดังแสดงในรูปที่ 1.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีข้อดี คือ สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิระดับกลางประมาณ (400-700 °C) ซึ่งคาดว่าจะช่วยลดปัญหาน้ำท่วมเซลล์ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) และปัญหาอุณหภูมิการทำงานที่สูงเกินไปของ SOFC ได้

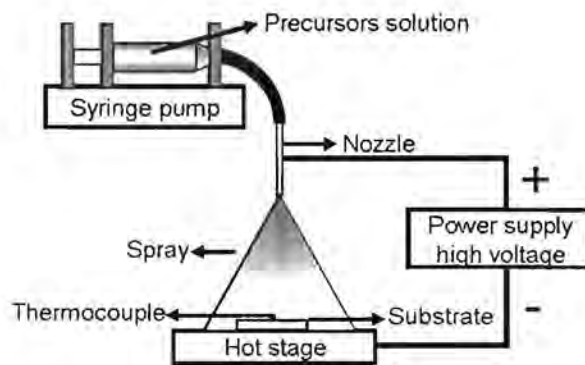


รูปที่ 1.1 ส่วนประกอบต่างๆของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว โดยใช้ไฮโดรเจน และ ออกซิเจนเป็นตัวออกซิแดนซ์

แต่อย่างไรก็ตาม PCFC ยังมีประสิทธิภาพการทำงานที่ค่อนข้างต่ำในช่วงอุณหภูมิข้างต้น งานวิจัยของ A. D'Epifanio และคณะ [1] ที่ขึ้นรูป PCFC โดยใช้ BYZ ที่ความหนา 0.6 มม. เป็นอิเล็กโทรไลต์ และ ใช้วัสดุแอโนด/แคโทด ดังต่อไปนี้ (1) PVPt (2) $Pt/La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (LSCF) และ (3) NiO-BYZ/LSCF จากงานวิจัยนี้ PCFC ที่ใช้ PVPt เป็นแคโทดและแอโนดให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุด รองลงมาคือ Pt/LSCF และ NiO-BYZ/LSCF ตามลำดับ โดยพลังงานไฟฟ้าสูงสุดที่ได้จาก PCFC อยู่ที่ประมาณ $1-7 \text{ mW/cm}^2$ ในช่วงอุณหภูมิ 500-700 °C ซึ่งถือว่าเป็นความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ต่ำมาก สาเหตุหลักส่วนหนึ่ง คือ การใช้อิเล็กโทรไลต์ที่หนาถึง 0.6 มม. ซึ่งทำให้มีความต้านทานไฟฟ้าสูง

จากการสืบค้นวรรณกรรม J. H. Shim และคณะ [2] ได้ขึ้นรูป PCFC โดยการขึ้นรูปฟิล์มบางของ BYZ เป็นอิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิค ALD และ PLD โดยใช้ Pt ที่เป็นรูพรุนที่ขึ้นรูปด้วยวิธี DC sputtering เป็นอิเล็กโทรด ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า PCFC สามารถทำงานได้แม้ในช่วงอุณหภูมิ 300-450 °C และมีความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงที่สุดอยู่ที่ 136 mW/cm^2 ที่อุณหภูมิ 450°C แต่ J. H. Shim และคณะ [2] พบว่า Pt รูพรุนที่ขึ้นรูปด้วยวิธี DC sputtering มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอย่างถาวรเมื่อทำงานที่อุณหภูมิสูง โดยเกิดการ coarsening ของ Pt ทำให้รูพรุนมีปริมาณน้อยลงเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาส่งผลให้เซลล์มีประสิทธิภาพการทำงานต่ำลง

งานวิจัยข้างต้นชี้ให้เห็นถึงความจำเป็นในการขึ้นรูปฟิล์มบางของอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสามารถช่วยเพิ่มพลังงานไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงได้อย่างน้อย 100 เท่าที่อุณหภูมิต่ำ ตัวอย่างของเทคนิคของการขึ้นรูปฟิล์มออกไซด์แบบบางที่ใช้ในงานวิจัยทั่วไป ได้แก่ RF Sputtering [3] PLD และ ALD [2] ซึ่งต้องขึ้นรูปในบรรยากาศสุญญากาศ ใช้อุปกรณ์และสารเคมีที่มีราคาแพง ซึ่งทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีต้นทุนการผลิตที่สูงเกินไป ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้เทคนิคการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตในการขึ้นรูปฟิล์มบาง เพราะเทคนิคนี้ใช้เพียงอุปกรณ์เพียง 3 ส่วนหลัก คือ (1) เครื่องจ่ายไฟฟ้าแรงสูง (High Voltage Power Supply) (2) เครื่องฉีดสารละลาย (Syringe Pump) และ (3) อุปกรณ์ให้ความร้อนบนแผ่นรอง (Heating Stage) ดังแสดงในรูปที่ 1.2 อุปกรณ์ดังกล่าวมีราคาถูก สามารถทำงานได้ที่บรรยากาศปกติ และสามารถควบคุมและเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบเคมี และ โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุได้ง่าย [4-5]



รูปที่ 1.2 อุปกรณ์การขึ้นรูปด้วยเทคนิคการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

นอกจากการเพิ่มประสิทธิภาพของ PCFC โดยการสร้างฟิล์มที่มีขนาดบางแล้ว การสรรหาวัสดุที่เหมาะสมเพื่อใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ใน PCFC ก็มีความสำคัญเช่นเดียวกัน งานวิจัยของ K. Katahira และ คณะ [6] และ E. Fabbri และ คณะ [7] พบว่า วัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด $Y-BaCeO_3$ มีค่าสภาพการนำโปรตอนได้สูงกว่า $Y-BaZrO_3$ โดยที่สภาพการนำโปรตอนของ $BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{3.6}$ และ $BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3.6}$ มีค่าลดลง เมื่อค่า x เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม $Y-BaCeO_3$ มีปัญหาในการทำงานในบรรยากาศที่มี CO_2 เพราะ $Y-BaCeO_3$ จะทำปฏิกิริยากับ CO_2 เกิดเป็น $BaCO_3$ ซึ่งส่งผลให้วัสดุนั้นมีค่าสภาพการนำโปรตอนที่ต่ำลง K. Katahira และ คณะ [6] และ Y. Guo และ คณะ [8] พบว่า $Y-BaCeO_3$ เมื่อผสมรวมกับ $Y-BaZrO_3$ จะมีความเสถียรในบรรยากาศที่มี CO_2 มากขึ้น โดยเมื่อ $BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{3.6}$ และ $BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3.6}$ มีค่า $x \geq 0.4$ จะเริ่มไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเฟสขึ้น นอกจากนี้ งานวิจัยของ J. Lv และ คณะ [9] ได้ทดสอบสภาพการนำโปรตอนของอิเล็กโทรไลต์ชนิด $BaCe_{0.45}Zr_{0.45}M_{0.1}O_{3.6}$ โดยที่ $M = In, Y, Gd$ และ Sm และ ผลการทดลองแสดงว่าการใช้ Y เป็นสารเจือจะทำให้วัสดุมีสภาพการนำโปรตอนสูงสุด

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้วัสดุอิเล็กโทรไลต์ 2 ชนิดคือ $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_{3.5}$ (BYZ) และ $BaY_{0.2}Ce_{0.4}Zr_{0.4}O_{3.5}$ (BYCZ) วัสดุแอโนดจะเตรียมจากการผสม NiO เข้ากับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ข้างต้น และ ขึ้นรูปเป็นแผ่นโดยการอัดแบบทิศทางเดียวกลายเป็นแผ่นรองแอโนด จากนั้น คณะผู้วิจัยจะนำแผ่นรองแอโนดที่ได้มาทำการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ลงบนผิวด้วยเทคนิคการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตให้มีความหนาน้อยกว่า 5 ไมครอน และใช้แพลตินัมเพสต์ทาบนผิวอีกด้านของอิเล็กโทรไลต์เป็นแคโทด เซลล์เชื้อเพลิงเซลล์เดี่ยวที่ได้จะนำไปทดสอบประสิทธิภาพการทำงานที่อุณหภูมิระดับกลาง (400-700 °C) โดยใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงและออกซิเจน หรืออากาศเป็นตัวออกซิแดนซ์

1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อขึ้นรูปแผ่นรองรูพรุนโดยใช้วัสดุ NiO- BYCZ และ NiO-BYZ ที่มีความแข็งแรงและช่วยเร่งปฏิกิริยาที่แอโนดได้ดี
2. เพื่อศึกษาปัจจัยในการขึ้นรูปแผ่น BYZ และ BYCZ อิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนาต่ำกว่า 5 μm ด้วยเทคนิคการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต
3. เพื่อศึกษาและทดสอบประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่มี NiO- BYCZ หรือ NiO-BYZ เป็นแอโนด BYCZ หรือ BYZ เป็นอิเล็กโทรไลต์ และ แพลตินัมเพสต์เป็นแคโทดในช่วงอุณหภูมิ 400-700 °C

1.4 ขอบเขตการวิจัย

งานวิจัยนี้จะเน้นการศึกษาการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน โดยเริ่มจากการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดโดยวิธีการอัดแบบทิศทางเดียว จากนั้นทำการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิคการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต โดยวัสดุแอโนดและอิเล็กโทรไลต์แบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ (1) วัสดุแอโนด NiO ผสม BYCZ และวัสดุอิเล็กโทรไลต์ BYCZ และ (2) วัสดุแอโนด NiO ผสม BYZ และวัสดุอิเล็กโทรไลต์ BYZ โดยชิ้นงานทั้งหมดใช้แพลตินัมเพสต์เป็นแคโทด จากนั้นเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ได้จะนำไปทดสอบวัดความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพการทำงานในช่วงอุณหภูมิ 400-700 °C

1.5 กรอบแนวคิดและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

การเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนสามารถทำได้ด้วยวิธีหลักๆดังต่อไปนี้ (1) ลดความต้านทานโปรตอนของอิเล็กโทรไลต์ และ (2) เพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อิเล็กโทรด สำหรับกรณีแรก จากสูตร

$R = \frac{l}{\sigma A}$ เราสามารถลดค่าความต้านทานโปรตอนของอิเล็กโทรไลต์ได้ โดยการเพิ่มค่า σ (สภาพการนำโปรตอน) และลดความหนาของอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะเพิ่มประสิทธิภาพของอิเล็กโทรไลต์จากทั้ง 2 วิธีข้างต้น คือ การเลือกวัสดุที่มีค่า σ ที่สูง และพยายามลดความหนาโดยใช้เทคนิคการฉีกแผ่นด้วยไฟฟ้าสถิตซึ่งสามารถขึ้นรูปฟิล์มที่มีความบางต่ำกว่า 5 ไมครอนได้ งานวิจัยนี้จะขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยวจากการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดที่เตรียมขึ้นจากการอัดแบบทิศทางเดียว และขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์บนแผ่นรองแอโนด นอกจากนี้ การเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาบนแคโทดและแอโนดโดยการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วดังกล่าวจึงมีส่วนสำคัญ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้แพลตินัมเฟสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคโทด และ Ni เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แอโนด โดยวัสดุทั้งสองชนิดได้มีการศึกษามาก่อนแล้วว่า เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของก๊าซและแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่ดัดบนขั้วไฟฟ้าทั้งสอง

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัยนี้คือองค์ความรู้ที่สามารถนำไปใช้พัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนให้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้นและลดอุณหภูมิการทำงาน of เซลล์เชื้อเพลิงลงในช่วงอุณหภูมิระดับกลาง โดยความรู้จากการพัฒนาเซลล์เดี่ยวนี้ สามารถนำไปใช้ต่อยอดในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงที่สามารถให้กำลังไฟฟ้าที่สูงขึ้น เพื่อเป็นโรงงานไฟฟ้า หรือ ใช้ในอุปกรณ์ไฟฟ้าต่างๆ ในอนาคต นอกจากนี้ โครงการวิจัยนี้ยังช่วยสร้างนักวิจัยปริญญาโทและปริญญาตรีรุ่นใหม่ให้เข้าใจการทำงาน การขึ้นรูปและการพัฒนาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนอีกด้วย

2 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ชนิด BYCZ และ BYZ ด้วยเทคนิคการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต
 - เตรียมอุปกรณ์และสารเคมีสำหรับการขึ้นรูป BYCZ และ BYZ
 - ศึกษาตัวแปรต่างๆที่ส่งผลต่อการขึ้นรูปดังกล่าว อาทิเช่น อุณหภูมิบนแผ่นรอง ชนิดของตัวทำละลาย โดยการทดลองขึ้นรูป BYCZ และ BYZ ลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si ก่อน
 - ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของอิเล็กโทรไลต์ว่ามีไม่รอยร้าว และมีความหนาต่ำกว่า 2 ไมครอน
2. เตรียมแผ่นรองแอโนดที่มีความแข็งแรงแต่มีรูพรุนสูง จาก NiO ผสม BYCZ และ NiO ผสม BYZ และขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ลงบนแผ่นรองแอโนดข้างต้น
 - เตรียม BYCZ และ BYZ ด้วยวิธี Solid state reaction ของผงออกไซด์ต่อไปนี้ BaCO_3 , CeO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 โดยคำนวณสัดส่วนให้ได้ตามองค์ประกอบเคมีของสารข้างต้น
 - ผสม NiO เข้ากับ BYCZ หรือ BYZ ในอัตราส่วน 60:40 โดยน้ำหนักด้วยวิธีบอลมิลล์
 - อัดผงออกไซด์ของ NiO ผสม BYCZ และ NiO ผสม BYZ แบบทิศทางเดียวเป็นแผ่นรองแอโนดที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.3 ซม. และมีความหนาประมาณ 1 มม.
 - ขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ลงบนแผ่นรองแอโนดด้วยเทคนิคการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตโดยใช้ตัวแปรที่ได้มาจากขั้นที่ 1
 - ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของแอโนดและอิเล็กโทรไลต์
3. ทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนโดยการใช้แพลตินัมเพสต์เป็นแคโทด
 - ทาแพลตินัมเพสต์ลงบนผิวอิเล็กโทรไลต์ในด้านตรงข้ามกับแผ่นรองแอโนด
 - ทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนโดยการวัด I-V ของเซลล์ในช่วงอุณหภูมิ 400-700 °C

สถานที่ที่จะใช้เป็นที่ทำการวิจัย คือ ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ และศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC)

2.1 สารเคมี อุปกรณ์และสถานที่ทำการวิจัย

1. สารเคมีที่ใช้

1.1 ผง BaCO_3 (MTI Cor.)

- 1.2 ผง 8 mol% Ytria stabilized zirconia (MTI Cor.)
 - 1.3 ผง Y_2O_3 (<50 nm MTI Cor.)
 - 1.4 ผง NiO (Aldrich และ MTI Cor.)
 - 1.5 ผง $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (Aldrich)
 - 1.6 ผง $Ba(C_2H_3O_2)_2$ (Aldrich)
 - 1.7 ผง $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich)
 - 1.8 ผง $Y(C_2H_3O_2)_3 \cdot xH_2O$ (Aldrich)
 - 1.9 ผง $Zr(C_5H_7O_2)_4$ (Aldrich)
 - 1.10 ผง $Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot xH_2O$ (Aldrich)
 - 1.11 Isopropanol (QReC)
 - 1.12 De-ionized (DI) H_2O หรือ น้ำ DI
 - 1.13 Diethylene glycol butyl ether (Butyl carbitol) (Aldrich)
 - 1.14 Ag และ Pt pastes (Heraeus) (ได้รับอนุเคราะห์วัสดุจาก ดร. สุมิตรา จรสโรจน์กุล และ ดร. พิมพา ลิ้มทองกุล ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ)
 - 1.15 Ceramic seal (Ceramabond 522) (ได้รับอนุเคราะห์วัสดุจาก ดร. สุมิตรา จรสโรจน์กุล และ ดร. พิมพา ลิ้มทองกุล ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ)
2. อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนด คือ
 - 2.1 เครื่องบอลมิลล์ (รูปที่ 2.1 ซ้าย) (ใช้ขวด high-density polyethelene และลูกบดเซอร์โคเนียขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 หรือ 5 mm) (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาฯ)
 - 2.2 เครื่องอัดทิศทางเดียว (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาฯ)
 - 2.3 เตาเผาแบบกล่องและแบบท่อ (รูปที่ 2.1 ขวา) (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาฯ)



รูปที่ 2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนด (ซ้าย) เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับบอลมิลล์ (ขวา) เตาอบแบบกล่อง

3. เครื่องมือวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค คือ

Scanning Electron Microscopy (SEM) equipped Energy Dispersive X-ray Analyzer (EDX) (เครื่องรุ่น JSM-6480LV, JEOL ทำงานที่ 15-20 kV)

4. เครื่องมือวิเคราะห์เฟส คือ

X-ray diffractometer (XRD) (เครื่องรุ่น Bruker AXS Model D8 Discover, D-8 Advance รูปที่ 2.2)



รูปที่ 2.2 X-ray diffractometer Bruker AXS Model D8 Discover, D-8 Advance

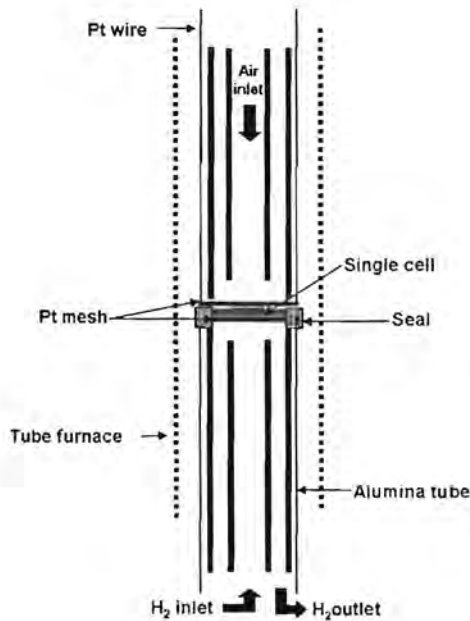
5. เครื่องมือสำหรับฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

เครื่องขึ้นรูปฟิล์มบางแบบพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตประกอบด้วย (1) บั๊มฉีดสารตั้งต้น (2) เครื่องจ่ายไฟแรงดันสูง และ (3) เครื่องให้ความร้อนกับแผ่นรอง แสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 เครื่องขึ้นรูปฟิล์มบางแบบพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

6. เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell test station) ประกอบด้วย 3 ส่วนสำคัญคือ (i) ส่วนเตาอบสำหรับให้ความร้อนกับเซลล์เชื้อเพลิง (Carbolite 2416) (ii) ถังก๊าซและเครื่องควบคุมความดันก๊าซ และ (iii) เครื่องวัดแรงดันไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์เชื้อเพลิง (electronic load, Chroma 63030 และ multimeter, Fluke 189) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 (คณะผู้วิจัยได้รับความอนุเคราะห์เครื่องมือจาก ดร. สุมิตรา จรสโรจน์กุล ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ)



รูปที่ 2.4 Fuel Cell Test Station เป็นการติดตั้งเมื่อใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง

2.2 แผนการดำเนินงานตลอดโครงการ

- **ขั้นที่ 1 เดือน 1-3** ออกแบบการทดลองและเตรียมการขึ้นรูปวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด BYZ และ BYCZ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน
 1. ออกแบบการทดลองจากการสืบค้นงานวิจัยเกี่ยวกับการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิคการฉีดยาผงด้วยไฟฟ้าสถิต
 2. เตรียมความพร้อมด้านสารเคมีและอุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูป BYZ และ BYCZ ด้วยเทคนิคการฉีดยาผงด้วยไฟฟ้าสถิต สำหรับแผ่นรองแอโนด เตรียมผง NIO BYCZ และ BYZ

- **ขั้นที่ 2 เดือน 4-9** ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการขึ้นรูปวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิด BYZ และ BYCZ ด้วยเทคนิคการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต
 1. ศึกษาตัวแปรต่างๆ อาทิเช่น อุณหภูมิแผ่นรอง ชนิดของตัวทำละลาย ระยะห่างระหว่างหัวเข็มถึงแผ่นรอง ที่มีผลต่อโครงสร้างของฟิล์มอิเล็กโทรไลต์ โดยมุ่งหวังให้ได้แผ่นอิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนาแน่นสูงและหนาไม่เกิน 2 ไมครอน บนแผ่นรอง SiO_2/Si

- **ขั้นที่ 3 เดือน 10** เตรียมแผ่นรองแอโนดโดยวิธีการอัดขึ้นรูปแบบทิศทางเดียว
 1. เตรียมผง BYZ และ BYCZ จากการแคลไซน์ผงออกไซด์ของ BaCO_3 , CeO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 ในสัดส่วนที่เหมาะสม
 2. ผสม NiO: BYZ หรือ BYCZ ในอัตราส่วน 60:40 โดยน้ำหนัก และนำผงที่ได้ผสมกับแป้ง 10% โดยน้ำหนัก
 3. ขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดโดยการอัดแบบทิศทางเดียวให้ได้แผ่นรองที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 1.3 มม. และความหนาประมาณ 1 มม. (น้ำหนักผงประมาณ 0.5 กรัม)
 4. ศึกษาโครงสร้างจุลภาคของแผ่นรอง

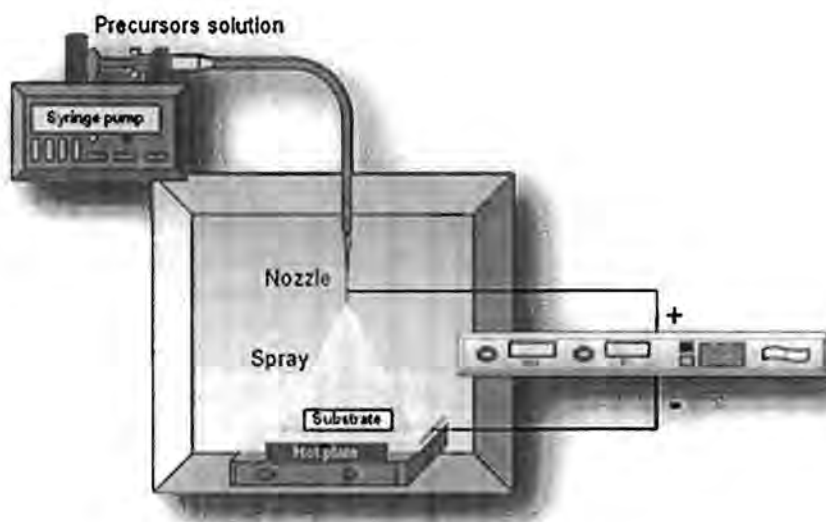
- **ขั้นที่ 4 เดือน 12-16** ขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิคการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรองแอโนดปรับปรุงคุณภาพของชิ้นงาน และใช้แพลตินัมเพสต์เป็นแคโทด
 1. ขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ชนิด BYCZ และ BYZ ด้วยเทคนิคการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรองที่สร้างขึ้นในขั้นที่ 3
 2. ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ที่ได้
 3. ปรับปรุงคุณภาพของชิ้นงานให้มีสมบัติตามต้องการเช่น อิเล็กโทรไลต์ต้องมีความหนาแน่นสูง ไม่มีรูพรุน
 4. ใช้แพลตินัมเพสต์เป็นแคโทดโดยการทาบหน้าอีกด้านหนึ่งของอิเล็กโทรไลต์

- **ขั้นที่ 5 เดือน 17-18** ทดสอบพลังงานไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน
 1. นำเซลล์เชื้อเพลิงเซลล์เดี่ยวที่ได้ทดสอบพลังงานไฟฟ้าโดยการวัดค่า I-V ของเซลล์เชื้อเพลิงในช่วงอุณหภูมิ 400-700 °C

3 ผลการวิจัยและอภิปราย

3.1 ผลการขึ้นรูปวัสดุอิเล็กโทรไลต์ BYZ และ BYCZ บนแผ่นรอง SiO₂/Si

คณะผู้วิจัยได้ออกแบบการทดลอง เตรียมอุปกรณ์ (รูปที่ 3.1) และสารเคมีสำหรับการขึ้นรูปฟิล์มบาง BYZ และ BYCZ ด้วยเทคนิคการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต และทำการทดลองขึ้นรูปฟิล์ม BYZ และ BYCZ ลงบนแผ่นรอง SiO₂/Si (แผ่นรอง Si ที่มีชั้น SiO₂ หนา 700 nm บนผิว) โดยใช้สารตั้งต้น BaCl₂·2H₂O, YCl₃·6H₂O และ Zr(C₅H₇O₂)₄ ในการขึ้นรูปฟิล์ม BYZ สำหรับฟิล์ม BYCZ จะขึ้นรูปโดยใช้สารตั้งต้น 2 ชุด คือ (1) BaCl₂·2H₂O YCl₃·6H₂O Zr(C₅H₇O₂)₄ และ Ce(C₅H₇O₂)₃·xH₂O และ (2) Ba(C₅H₇O₂)₂ Y(C₅H₇O₂)₃ Zr(C₅H₇O₂)₄ และ Ce(C₅H₇O₂)₃·xH₂O สารตั้งต้นดังกล่าวละลายในตัวทำละลายผสมของ butyl carbitol และน้ำ DI จากนั้นทำการศึกษาปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม ได้แก่ อัตราส่วนของตัวทำละลาย อุณหภูมิของแผ่นรองขณะฉีดพ่น ความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มและแผ่นรอง อัตราการฉีดของสารละลาย และระยะห่างระหว่างหัวเข็มและแผ่นรอง



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์สำหรับขึ้นรูปฟิล์มด้วยวิธีฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต ประกอบด้วยส่วนของเครื่องฉีดสารละลาย หัวเข็ม เครื่องให้ความร้อนแก่แผ่นรอง และเครื่องจ่ายไฟแรงดันสูง

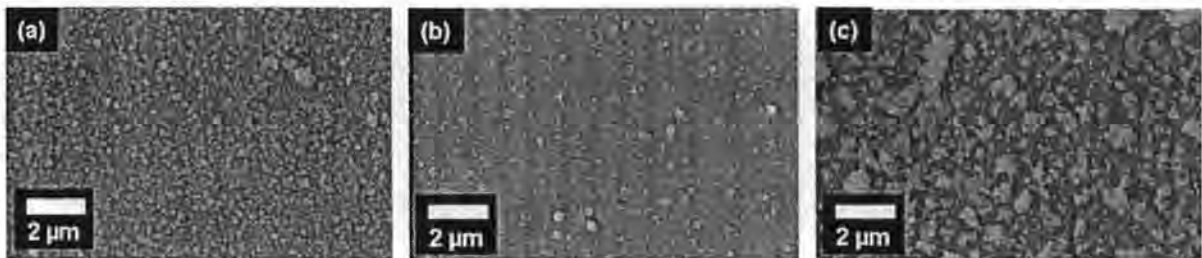
3.1.1 ผลการขึ้นรูป BYZ ลงบนแผ่นรอง SiO₂/Si

3.1.1.1 ผลของอุณหภูมิแผ่นรอง

การศึกษาผลของอุณหภูมิแผ่นรองต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BYZ จะเริ่มต้นจากการขึ้นรูปด้วยพารามิเตอร์แสดงในตารางที่ 3.1 โดยการเปลี่ยนอุณหภูมิของแผ่นรองในช่วง 200-350 °C ผลการทดลองที่ได้แสดงในรูปที่ 3.2 เนื่องจากที่อุณหภูมิแผ่นรองเท่ากับ 200 °C อุณหภูมิยังคงต่ำกว่าจุดเดือดของ butyl carbitol ซึ่งเท่ากับ 231 °C ทำให้อัตราการระเหยของตัวทำละลายต่ำ หยตของสารละลายที่ตกลงบนแผ่นรองยังคงมีตัวทำละลายผสมอยู่ในปริมาณมาก ทำให้ฟิล์มที่ได้ไม่มีความต่อเนื่อง (รูปที่ 3.2 a) เมื่ออุณหภูมิแผ่นรองเท่ากับ 250 °C ซึ่งสูงกว่าจุดเดือดของ butyl carbitol เล็กน้อย อัตราการระเหยของตัวทำละลายมีค่าเหมาะสม หยตของสารละลายตกลงบนแผ่นรองจะเกิดการแผ่กระจายตัวอย่างสมบูรณ์ ทำให้เกิดฟิล์มที่มีความต่อเนื่องและความหนาแน่นสูง (รูปที่ 3.2 b) และที่อุณหภูมิแผ่นรองเท่ากับ 350 °C ลักษณะฟิล์มที่ได้ประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็กรวมตัวกันเป็นกลุ่มและไม่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (รูปที่ 3.2 c) ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิดังกล่าวสูงกว่าจุดเดือดของ butyl carbitol มาก ทำให้อัตราการระเหยของตัวทำละลายค่อนข้างสูง ส่งผลให้หยตของสารละลายระเหยแห้งจนหมดก่อนที่จะตกลงบนแผ่นรอง ดังนั้น การศึกษาตัวแปรอื่นๆที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มต่อจากนี้ จะเลือกใช้อุณหภูมิแผ่นรองเท่ากับ 250 °C

ตารางที่ 3.1 สรุปตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์ม BYZ โดยการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตในขั้นตอนแรก

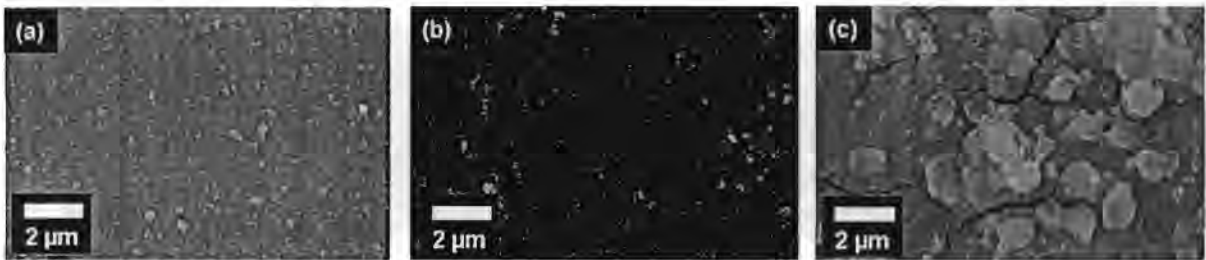
ชนิดและอัตราส่วนของตัวทำละลาย	Butyl carbitol :DI water = 1:1 โดยปริมาตร
อุณหภูมิแผ่นรอง	200 250 350 °C
ความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มและแผ่นรอง	10 กิโลโวลต์
อัตราการไหลของสารละลาย	2.8 มิลลิลิตร/ชั่วโมง
ระยะห่างระหว่างหัวเข็มและแผ่นรอง	6 ซม



รูปที่ 3.2 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยมีอุณหภูมิแผ่นรองต่างกัน (a) 200 °C (b) 250 °C (c) 350 °C

3.1.1.2 ผลของความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรอง

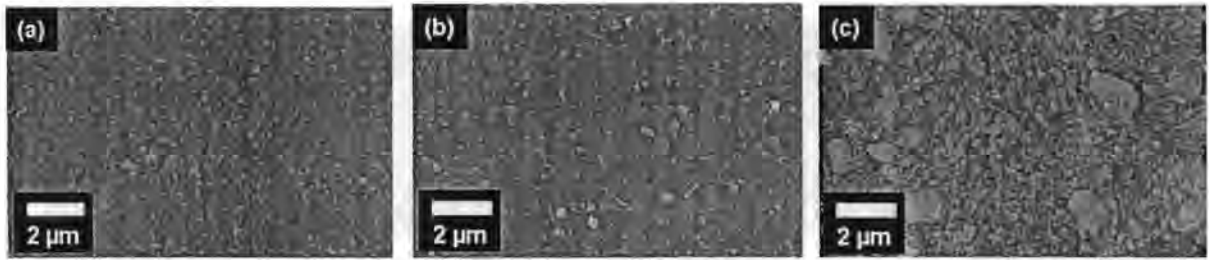
ผลของความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองต่อโครงสร้างจุลภาคของ BYZ แสดงในรูปที่ 3.3 เมื่อความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองต่ำกว่า 10 kV ความต่างศักย์ไม่เพียงพอที่จะทำให้สารละลายแตกตัวออกมาเป็นหยดของสารละลายขนาดเล็กได้ แต่เมื่อป้อนความต่างศักย์ให้อยู่ในช่วง 10-12 kV แรงทางไฟฟ้าทำให้หยดของสารละลายแตกตัวออกเป็นหยดของสารละลายขนาดเล็กและตกลงบนแผ่นรองด้วยระยะเวลาที่เหมาะสม ลักษณะฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นสูง ไม่มีรูพรุน แสดงในรูปที่ 3.3 a และ 3.3 b แต่เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองไปจนถึง 15 kV พบว่าฟิล์มเกิดรอยแตก และมีอนุภาคขนาดใหญ่สะสมอยู่บนพื้นผิว (รูป 4.6 c) ซึ่งการใช้ความต่างศักย์ที่สูงเกินไปจะทำให้เกิดแรงทางไฟฟ้าสูง ซึ่งเมื่อรวมเข้ากับแรงโน้มถ่วงจะทำให้หยดของสารละลายเคลื่อนที่ไปยังแผ่นรองอย่างรวดเร็ว ตัวทำละลายยังคงอยู่ในหยดของสารละลายขณะตกลงบนแผ่นรอง การระเหยของตัวทำละลายจึงเกิดขึ้นขณะสร้างฟิล์ม และทำให้เกิดความเค้นและรอยแตกในฟิล์ม ตามลำดับ



รูปที่ 3.3 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยมีความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองต่างกัน (a) 10 kV (b) 12 kV (c) 15 kV

3.1.1.3 ผลของอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้น

ผลของอัตราการไหลของสารละลายต่อโครงสร้างจุลภาคของ BYZ แสดงในรูปที่ 3.4 จากผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าเมื่ออัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นอยู่ในช่วง 1.4 ถึง 2.8 มล./ชม. ฟิล์มจะมีความหนาแน่นสูง และไม่มีรอยแตก ดังแสดงในรูปที่ 3.4 a และ 3.4 b แต่เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นไปจนถึง 4.2 มล./ชม. พบว่าฟิล์มไม่มีความสม่ำเสมอ และไม่เนื้อเดียวกัน (รูปที่ 3.4 c) เพราะฉะนั้นอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นที่เหมาะสมแก่การขึ้นรูปฟิล์มบางอิเล็กทรอนิกส์โดยการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตจึงอยู่ในช่วง 1.4 ถึง 2.8 มล./ชม



รูปที่ 3.4 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปโดยมีอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นต่างกัน (a) 1.4 มล./ชม. (b) 2.8 มล./ชม. (c) 4.2 มล./ชม.

3.1.2 ผลการขึ้นรูป BYCZ ลงบนแผ่นรอง SiO₂/Si

3.1.2.1 การขึ้นรูปโดยใช้สารตั้งต้น BaCl₂·2H₂O YCl₃·6H₂O Zr(C₅H₇O₂)₄ และ Ce(C₅H₇O₂)₃·xH₂O

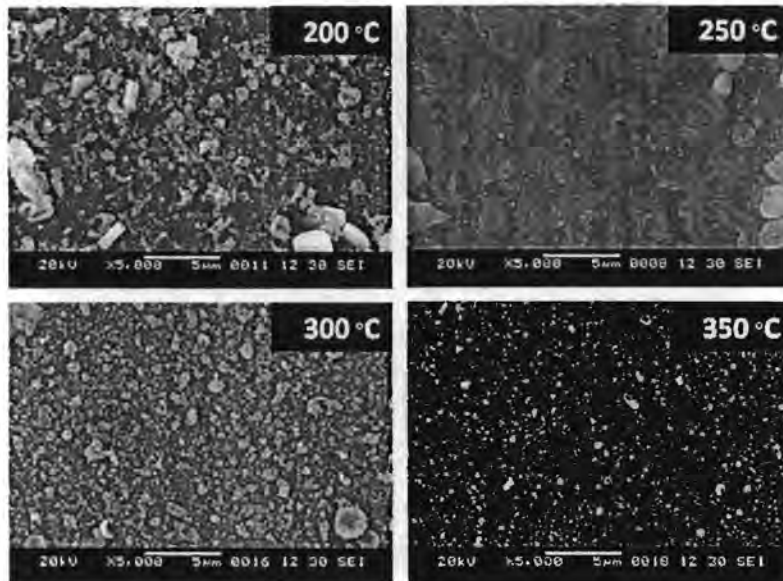
ก. ผลของอุณหภูมิของแผ่นรอง

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนของตัวทำละลาย butyl carbitol ต่อ น้ำ DI ที่ 2:1 โดยปริมาตรให้สารละลายที่มีความเสถียรมากที่สุด และไม่มีเกิดการตกตะกอนของสารตั้งต้น ในการทดลองนี้ อัตราฉีดสารละลาย ความต่างศักย์ และระยะห่างระหว่างแผ่นรองและหัวเข็มในขั้นตอนแรกแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สรุปลักษณะที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์ม BYCZ โดยการฉีดพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตในขั้นตอนแรกโดยใช้สารตั้งต้น BaCl₂·2H₂O YCl₃·6H₂O Zr(C₅H₇O₂)₄ และ Ce(C₅H₇O₂)₃·xH₂O

ชนิดและอัตราส่วนของตัวทำละลาย	Butyl carbitol :DI water = 2:1 โดยปริมาตร
อุณหภูมิแผ่นรอง	200 250 300 350 °C
ความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มและแผ่นรอง	10 กิโลโวลต์
อัตราการไหลของสารละลาย	2.8 มิลลิลิตร/ชั่วโมง
ระยะห่างระหว่างหัวเข็มและแผ่นรอง	6 ซม

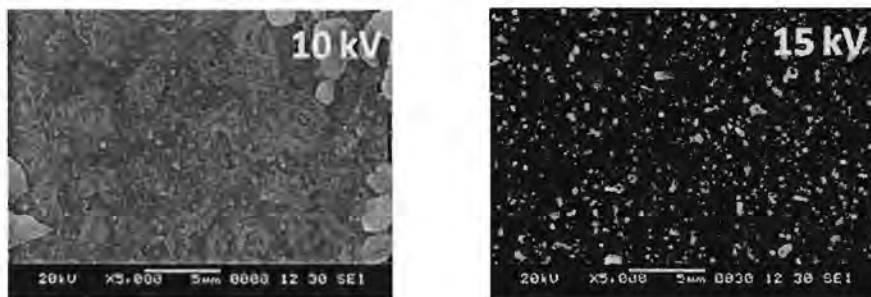
เมื่อปรับอุณหภูมิแผ่นรองในช่วง 200 -350 °C จะเห็นว่าโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลง ดังแสดงในรูปที่ 3.5 ที่อุณหภูมิ 200 °C ฟิล์มเกิดการจับตัวกันเป็นก้อนผลึกบนผิวแสดงว่าสารละลายอาจจะเปียกเกินไปเมื่อตกถึงแผ่นรอง ทำให้เกิดการแผ่กระจายที่ไม่สม่ำเสมอ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น การกระจายตัวของหยดสารละลายเกิดได้ดีขึ้น จึงได้ฟิล์มที่มีผิวเรียบมากขึ้น ดังนั้นอุณหภูมิที่ใช้ในขั้นต่อไปคือ 250 °C



รูปที่ 3.5 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มหลังพ่นฝอยด้วยสารละลายของสารตั้งต้นที่อุณหภูมิแผ่นรองตั้งแต่ 200-350 องศาเซลเซียส

ข ผลของความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรอง

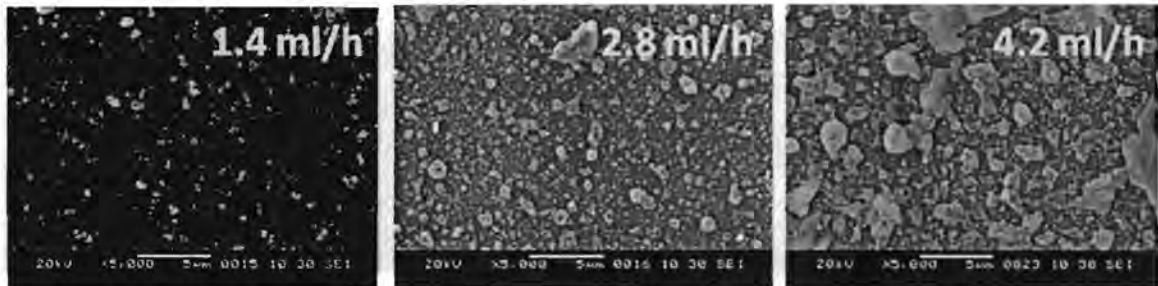
จากผลการทดลองการเปลี่ยนความต่างศักย์ในช่วง 10-15 kV (รูปที่ 3.6) พบว่าฟิล์มจะมีความสม่ำเสมอและผิวเรียบมากกว่าที่ 10 kV ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากอัตราการระเหยของสารละลายที่เหมาะสมทำให้เกิดการกระจายตัวของหยดสารละลายที่สม่ำเสมอ ที่ความต่างศักย์ 15 kV หยดสารละลายจะตกลงบนแผ่นรองในอัตราเร็วมากกว่าที่ความต่างศักย์ 10 kV ทำให้การระเหยเกิดขึ้นไม่ทันกับอัตราการการตกของหยดสารละลาย จึงเกิดการทับถมของหยดสารละลายขึ้นบนแผ่นฟิล์มทำให้ฟิล์มที่ได้มีผิวที่ขรุขระมากกว่า ดังนั้น ความต่างศักย์ที่ใช้ในขั้นต่อไปคือ 10 kV



รูปที่ 3.6 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มหลังฉีดพ่นด้วยสารละลายของสารตั้งต้นด้วยความต่างศักย์ 10-15 kV

ค ผลของอัตราการไหลของสารละลาย

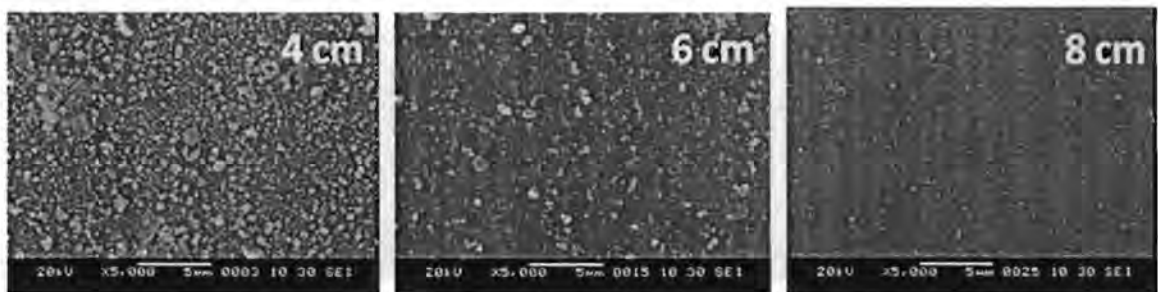
ผลของอัตราการไหลของสารละลายสอดคล้องกับผลของความต่างศักย์ในหัวข้อที่แล้ว คือ เมื่ออัตราการฉีดต่ำ 1.4 มล./ชม. จะทำให้หยดสารละลายกระจายตัวได้สม่ำเสมอว่าเมื่อเพิ่มอัตราการฉีดในช่วง 2.8-4.2 มล./ชม. (รูปที่ 3.7) ซึ่งที่อัตราการฉีดสูง หยดสารละลายจะไม่มีเวลาเพียงพอสำหรับการระเหยของตัวทำละลาย ทำให้หยดสารละลายก่อตัวสะสมบนผิวของแผ่นรอง ส่งผลให้ผิวของฟิล์มมีความขรุขระและมีอนุภาคของแข็งกระจายตัวบนผิว ดังนั้นอัตราการฉีดที่เหมาะสมคือ 1.4 มล./ชม.



รูปที่ 3.7 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มหลังฉีดพ่นด้วยสารละลายของสารตั้งต้นด้วยอัตราการฉีดในช่วง 1.4-4.2 มล./ชม.

ง ผลของระยะห่างระหว่างหัวเข็มและแผ่นรอง

เมื่อปรับระยะห่างระหว่างหัวเข็มและแผ่นรองในช่วง 4-8 ซม. จะพบว่าฟิล์มจะมีความเรียบและสม่ำเสมอมากที่สุดที่ระยะห่างเท่ากับ 8 ซม. (รูปที่ 3.8) เนื่องจากระยะห่างดังกล่าวช่วยให้อัตราการระเหยของหยดสารละลายมีค่าใกล้เคียงกับอัตราการเกิดฟิล์ม จึงไม่หลงเหลือเป็นผลึกของแข็งบนผิวของฟิล์มมากนักเมื่อเทียบกับในกรณีที่ระยะห่างอยู่ในช่วง 4-6 ซม. ตัวแปรที่เหมาะสมในการขึ้นรูป BYCZ ฟิล์มได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 3.3



รูปที่ 3.8 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มหลังฉีดพ่นด้วยสารละลายของสารตั้งต้นที่ระยะห่างระหว่างหัวเข็มและแผ่นรองในช่วง 4-8 ซม.

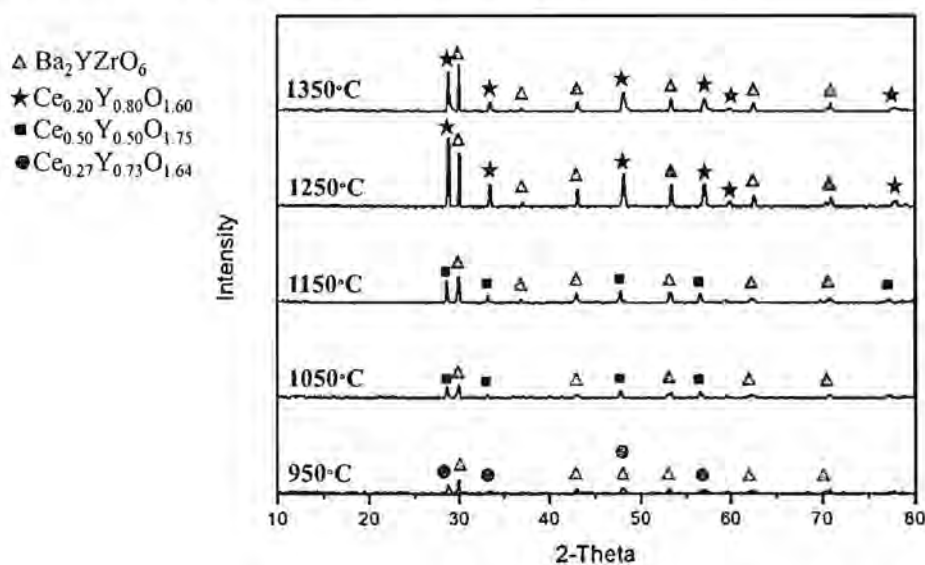
ตารางที่ 3.3 สรุปตัวแปรที่เหมาะสมในการขึ้นรูปฟิล์ม BYCZ โดยการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตเมื่อใช้สารตั้งต้น $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ $YCl_3 \cdot 6H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4$ และ $Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot xH_2O$

ชนิดและอัตราส่วนของตัวทำละลาย	Butyl carbitol :DI water = 2:1 โดยปริมาตร
อุณหภูมิแผ่นรอง	250 °C
ความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มและแผ่นรอง	10 กิโลโวลต์
อัตราการไหลของสารละลาย	1.4 มิลลิลิตร/ชั่วโมง
ระยะห่างระหว่างหัวเข็มและแผ่นรอง	8 ซม

จ วิเคราะห์เฟสของผลิตภัณฑ์หลังเผา

ผลวิเคราะห์เฟสของฟิล์มบางด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRD) ไม่พบเฟสซึ่ง คาดว่าเกิดจากฟิล์มที่มีความหนาไม่สม่ำเสมอหรือบางเกินไป ฟิล์มยังไม่มีโครงสร้างผลึกหรืออาจจะเกิดจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างฟิล์มและแผ่นรอง SiO_2/Si คณะผู้วิจัยจึงเปลี่ยนวิธีการวิเคราะห์เฟส โดยนำสารละลายที่ใช้ขึ้นรูปฟิล์มมาทำการระเหยตัวทำละลายออก เผาที่อุณหภูมิในช่วง 950-1350 °C เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่สมบูรณ์ของสารตั้งต้น ผลการวิเคราะห์เฟสของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค XRD รวบรวมไว้ในรูปที่ 3.9

จากรูปจะเห็นว่าเฟสของผลิตภัณฑ์ที่ได้ใกล้เคียงกันคือมีเฟสหลักเป็น Y โดป $BaZrO_3$ และ Y โดป CeO_2 ซึ่งสารตั้งต้นดังกล่าวอาจจะต้องใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า 1350 °C ในการเกิดเฟส BYCZ ในการทดลองขั้นต่อไปจึงเปลี่ยนชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ เพื่อให้สามารถเกิดเฟส BYCZ ในช่วงอุณหภูมิของการทดลองนี้



รูปที่ 3.9 ผล XRD ของสารตั้งต้นหลังเผาที่อุณหภูมิ 950-1350 °C

3.1.2.2 การขึ้นรูปโดยใช้สารตั้งต้น $Ba(C_5H_7O_2)_2$, $Y(C_5H_7O_2)_3 \cdot 4H_2O$, $Zr(C_5H_7O_2)_4$ และ $Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot xH_2O$

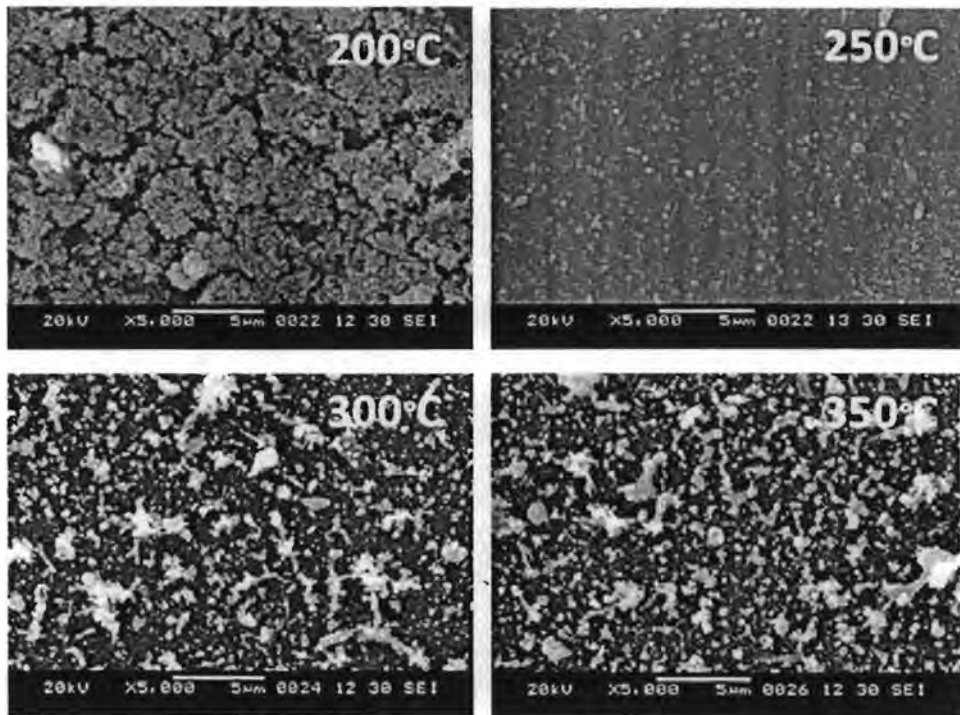
การละลายของสารตั้งต้นชุดนี้ไม่เสถียรในตัวทำละลายผสมระหว่างน้ำ DI และ butyl carbitol ในสัดส่วน 1:2 โดยปริมาตร แต่พบว่าสารละลายเสถียรในตัวทำละลายผสมระหว่างน้ำ DI และ butyl carbitol ในสัดส่วน 2:3 โดยปริมาตร จากนั้นจึงทำการทดลองฉีดพ่นฝอยสารละลายดังกล่าวลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม

ก ผลของอุณหภูมิแผ่นรอง

การศึกษามวลของอุณหภูมิแผ่นรองต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มทำโดยการฉีดพ่นฝอยสารละลายตามพารามิเตอร์ในตารางที่ 3.2 โดยมีการเปลี่ยนอุณหภูมิแผ่นรองในช่วง $200-350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ผลการทดลองที่ได้แสดงในรูปที่ 3.10 จากรูปจะเห็นว่าฟิล์มมีความสม่ำเสมอและเรียบที่สุดที่อุณหภูมิแผ่นรอง $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งอุณหภูมิดังกล่าวสูงกว่าจุดเดือดของ butyl carbitol เล็กน้อย ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับผลการทดลองในหัวข้อ 3.1.2.1 ซึ่งแม้ว่าใช้สารตั้งต้นที่ต่างกัน อุณหภูมิที่เหมาะสมยังคงเป็น $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ อยู่ ดังนั้นการทดลองในขั้นต่อไปจะใช้อุณหภูมิแผ่นรองที่ $250\text{ }^{\circ}\text{C}$

ตารางที่ 3.4 สรุปตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์ม BYCZ โดยการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตในขั้นตอนแรกโดยใช้สารตั้งต้น $Ba(C_5H_7O_2)_2$, $Y(C_5H_7O_2)_3 \cdot 4H_2O$, $Zr(C_5H_7O_2)_4$ และ $Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot xH_2O$

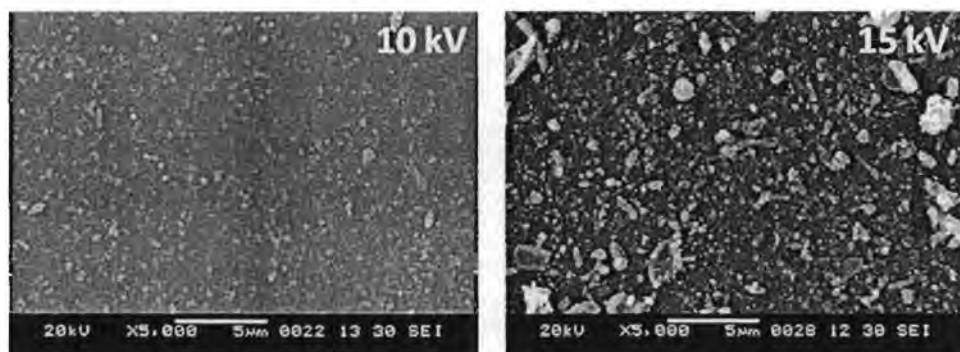
ชนิดและอัตราส่วนของตัวทำละลาย	Butyl carbitol :DI water = 3:2 โดยปริมาตร
อุณหภูมิแผ่นรอง	200 250 300 350 $^{\circ}\text{C}$
ความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มและแผ่นรอง	10 กิโลโวลต์
อัตราการไหลของสารละลาย	2.8 มิลลิลิตร/ชั่วโมง
ระยะห่างระหว่างหัวเข็มและแผ่นรอง	6 ซม



รูปที่ 3.10 ภาพ SEM ของฟิล์มหลังพ่นฝอยด้วยสารละลายของสารตั้งต้นที่อุณหภูมิแผ่นรองตั้งแต่ 200-350 องศาเซลเซียส

ข ผลของความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรอง

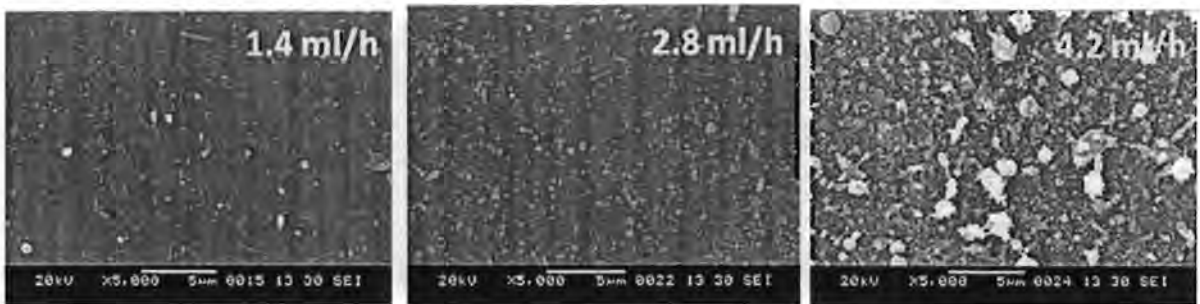
ความต่างศักย์มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มเช่นเดียวกับในหัวข้อ 3.1.2.1 ซึ่งสำหรับสารตั้งต้นชนิดนี้ ความต่างศักย์ที่เหมาะสมจะอยู่ที่ 10 kV เนื่องจากเมื่อเพิ่มความต่างศักย์เป็น 15 kV จะเริ่มมีผลลึกรวมตัวเกาะอยู่บนผิวของฟิล์ม (รูปที่ 3.11) ซึ่งคาดว่าเกิดจากอัตราการตกของหยดสารละลายที่สูงกว่าอัตราการระเหยของตัวทำละลายทำให้หยดสารละลายกระจายตัวไม่สม่ำเสมอและรวมตัวอยู่บนผิว



รูปที่ 3.11 ภาพ SEM ของฟิล์มหลังฉีดพ่นด้วยสารละลายของสารตั้งต้นด้วยความต่างศักย์ 10-15 kV

ค ผลของอัตราการไหลของสารละลาย

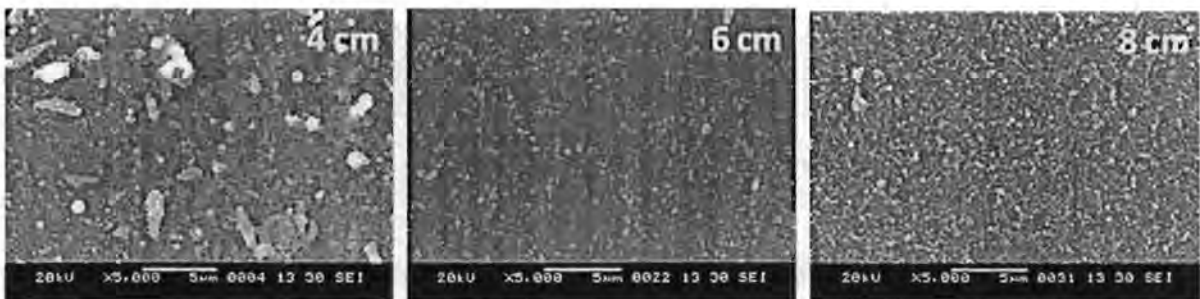
อัตราการไหลของสารละลายส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคเช่นกัน จากรูปที่ 3.12 จะเห็นว่าเมื่ออัตราการไหลของสารละลายสูงกว่า 2.8 มล./ชม. ผิวของฟิล์มที่ได้จะมีความขรุขระเพราะด้วยอัตราการฉีดที่สูงเกินไปจะทำให้อัตราการระเหยของสารละลายเกิดขึ้นไม่สมดุลกับอัตราการเกิดฟิล์ม และทำให้เกิดการทับถมของสารตั้งต้นบนผิวฟิล์ม ในขณะที่อัตราการไหลของสารละลายในช่วง 1.4-2.8 มล./ชม. จะให้ฟิล์มที่มีผิวเรียบกว่าและมีการสะสมของสารตั้งต้นบนผิวเพียงเล็กน้อย



รูปที่ 3.12 ภาพ SEM ของฟิล์มหลังฉีดพ่นด้วยสารละลายของสารตั้งต้นด้วยอัตราการฉีดในช่วง 1.4-4.2 มล./ชม.

ง ผลของระยะห่างระหว่างปลายเข็มและแผ่นรอง

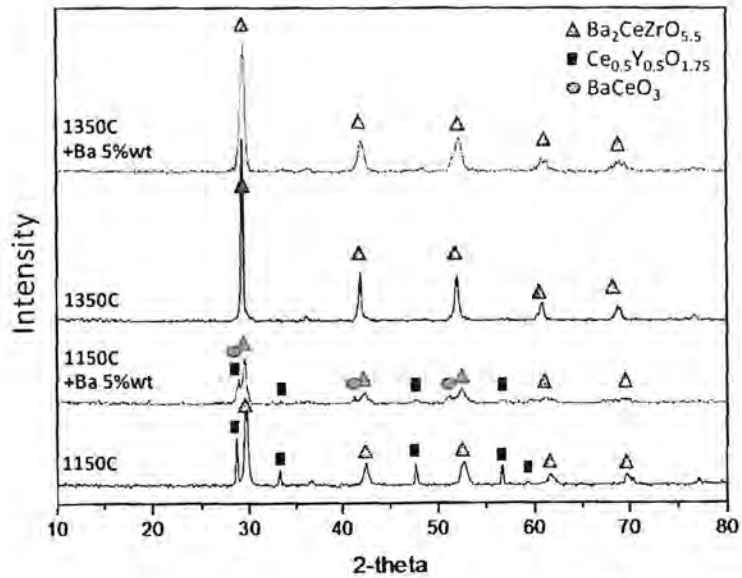
จากรูปที่ 3.13 แสดงโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มหลังการฉีดสารละลายที่ระยะห่างระหว่างปลายเข็มและแผ่นรอง ในช่วง 4-8 ซม. จากรูปจะเห็นว่าที่ระยะห่าง 6 ซม. ฟิล์มจะมีผิวเรียบที่สุดและมีการทับถมของสารตั้งต้นเกิดผลึกบนผิวน้อยที่สุด ซึ่งระยะห่างดังกล่าวมีผลต่ออัตราเร่งการตกของหยดสารละลายลงสู่แผ่นรอง ที่ระยะห่างต่ำอัตราเร่งของหยดสารละลายจะสูงขึ้น ดังนั้นที่ระยะห่าง 4 ซม. สารละลายจึงตกทับถมเร็วกว่าอัตราการระเหยของตัวทำละลายจึงเกิดผลึกบนผิวเป็นจำนวนมาก ในขณะที่ที่ระยะห่างมากขึ้นการทับถมของผลึกสารตั้งต้นจะน้อยลง แต่เมื่อระยะห่างมากเกินไป จะทำให้สารละลายที่ตกบนแผ่นรองแห้งเกินไป เกิดการกระจายตัวไม่ดีและมีการเกิดผลึกบนผิว



รูปที่ 3.13 ภาพ SEM ของฟิล์มหลังฉีดพ่นด้วยสารละลายของสารตั้งต้นที่ระยะห่างระหว่างหัวเข็มและแผ่นรองในช่วง 4-8 ซม.

จ เฟสของผลิตภัณฑ์หลังเผา

เมื่อเผาสารตั้งต้น $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, $\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ และ $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ที่อุณหภูมิในช่วง 1150-1350 °C ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าสามารถได้เฟส $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ที่อุณหภูมิเผา 1350 °C ดังแสดงในรูปที่ 3.14 นอกจากนี้เพื่อชดเชยการสูญเสีย BaO คณะผู้วิจัยได้ทำการเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นที่มี Ba เป็นส่วนประกอบไปประมาณ 5 % โดยน้ำหนัก ซึ่งผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่าเฟสของชิ้นงานทั้งที่เพิ่มและไม่เพิ่ม Ba มีเฟสที่เหมือนกัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงจะยังไม่มีการปรับเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นที่มี Ba เป็นส่วนประกอบ



รูปที่ 3.14 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของผลิตภัณฑ์หลังเผาสารตั้งต้นที่อุณหภูมิ 1150 และ 1350 °C

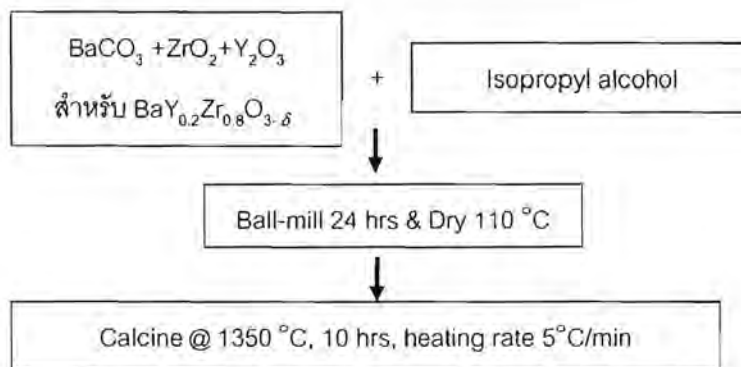
โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BYCZ บนแผ่นรอง SiO_2/Si หลังเผาที่ 1350 °C ในรูปที่ 3.15 แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่มีความหนาแน่นสูงและมีความหนาสม่ำเสมอทั้งแผ่น



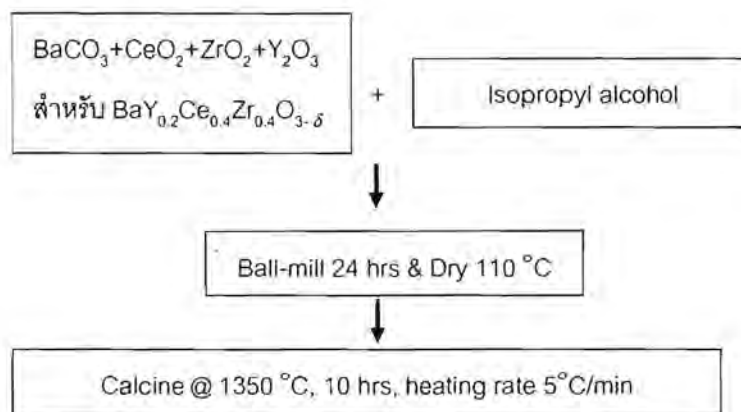
รูปที่ 3.15 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BYCZ บนแผ่นรอง SiO_2/Si หลังเผาที่ 1350 °C

3.2 ผลการขึ้นรูปวัสดุแอโนด

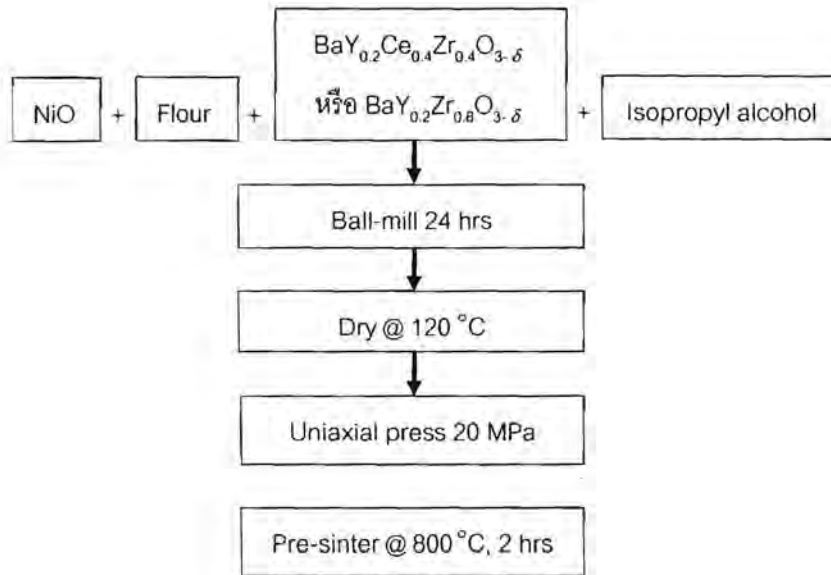
คณะผู้วิจัยได้ทำการเตรียมผง BYCZ และ BYZ สำหรับขึ้นรูปแอโนดจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งของ BaCO_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 และเพิ่ม CeO_2 สำหรับ BYCZ ตามขั้นตอนในรูปที่ 3.16 และ 3.17 จากนั้นนำผงที่ได้มาทำการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนด NiO ผสม BYZ และ NiO ผสม BYCZ ในอัตราส่วน 60:40 โดยน้ำหนัก ตามขั้นตอนในรูปที่ 3.18



รูปที่ 3.16 แผนภาพแสดงกระบวนการการเตรียมผง BYZ สำหรับใช้ขึ้นรูปแอโนด

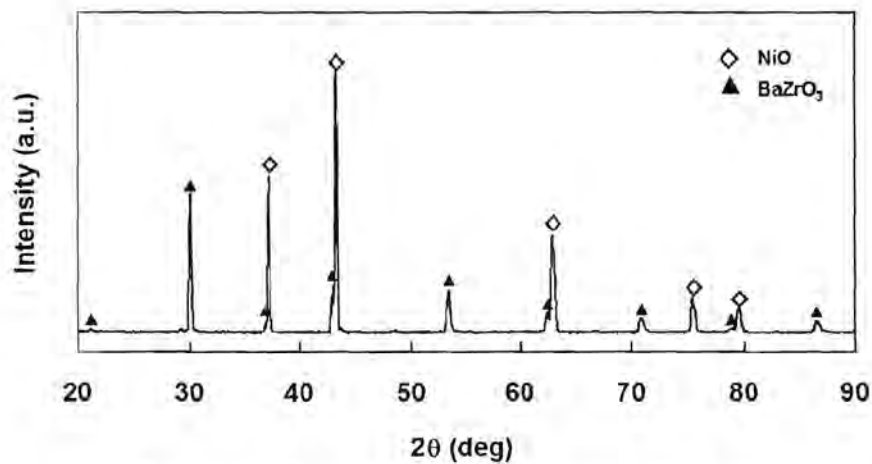


รูปที่ 3.17 แผนภาพแสดงกระบวนการการเตรียมผง BYCZ สำหรับใช้ขึ้นรูปแอโนด

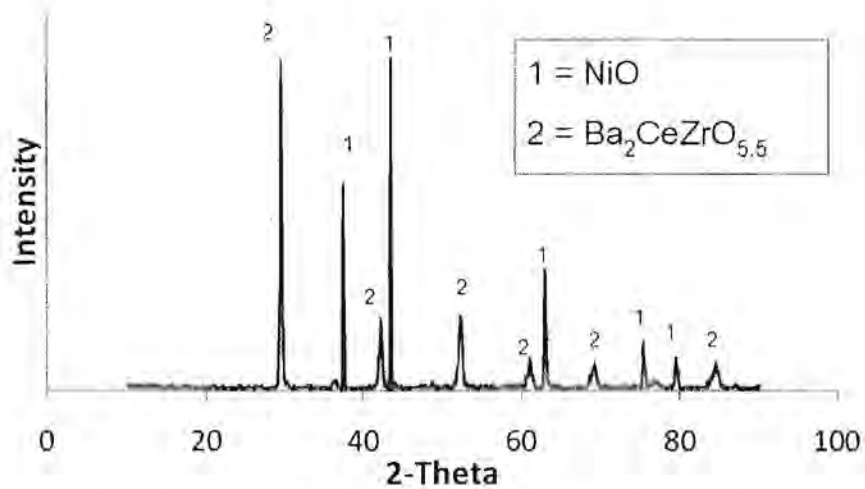


รูปที่ 3.18 แผนภาพแสดงกระบวนการการขึ้นรูปแอโนดซึ่งเป็นของผสมระหว่าง (1) NiO+ BYCZ และ (2) NiO+ BYZ ในอัตราส่วน 60:40 โดยน้ำหนัก

หลังจากขึ้นรูปแอโนดแล้ว นำแผ่นรองแอโนดไปวิเคราะห์หาเฟสด้วยเทคนิค XRD ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าวัสดุแอโนดมีเฟสของ NiO และ BaZrO₃ (รูปที่ 3.19) และ NiO และ BYCZ (รูปที่ 3.20)



รูปที่ 3.19 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของแอโนด NiO+ BYZ



รูปที่ 3.20 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของแอโนด NiO+ BYCZ

จากนั้นนำแผ่นรองดังกล่าวมาใช้ในการฉีดพ่นฝอยสารละลายตามตัวแปรในตารางที่ 3.5-3.6 เพื่อขึ้นรูปเป็น เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนต่อไป

ตารางที่ 3.5 สรุปลักษณะที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์ม BYZ ลงบนแผ่นรองแอโนดโดยการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

ชนิดและอัตราส่วนของตัวทำละลาย	Butyl carbitol :DI water = 1:1 โดยปริมาตร
อุณหภูมิแผ่นรอง	250 °C
ความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มและแผ่นรอง	10 กิโลโวลต์
อัตราการไหลของสารละลาย	2.8 มิลลิลิตร/ชั่วโมง
ระยะห่างระหว่างหัวเข็มและแผ่นรอง	6 ซม

ตารางที่ 3.6 สรุปลักษณะที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์ม BYCZ ลงบนแผ่นรองแอโนดโดยการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต

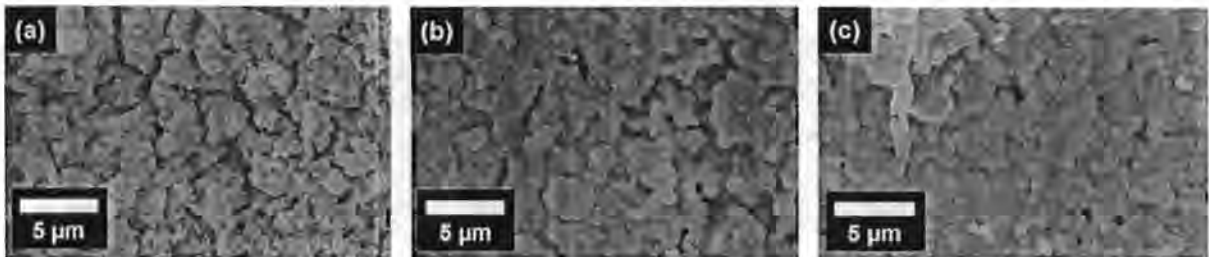
ชนิดและอัตราส่วนของตัวทำละลาย	Butyl carbitol :DI water = 2:1 โดยปริมาตร
อุณหภูมิแผ่นรอง	250 °C
ความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มและแผ่นรอง	10 กิโลโวลต์
อัตราการไหลของสารละลาย	2.8 มิลลิลิตร/ชั่วโมง
ระยะห่างระหว่างหัวเข็มและแผ่นรอง	6 ซม

3.3 ผลการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน

3.3.1 ผลการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้ BYZ เป็นอิเล็กโทรไลต์

3.3.1.1 การเผาผนึกร่วมระหว่างแอโนดและอิเล็กโทรไลต์

การเผาผนึกร่วมระหว่างแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ช่วยทำให้ฟิล์มมีความหนาแน่นสูงขึ้น เนื่องจากการหดตัวของชั้นแอโนดจะช่วยทำให้เกิดการหดตัวมากขึ้นในชั้นอิเล็กโทรไลต์ด้วย ซึ่งจากรูปที่ 3.21 จะเห็นว่าฟิล์มมีความหนาแน่นสูงมากขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาผนึกร่วมจาก 1350 °C เป็น 1550 °C แต่อย่างไรก็ตาม ชั้นอิเล็กโทรไลต์ยังคงมีรูพรุนปรากฏอยู่บางส่วน ซึ่งอาจจะทำให้เกิดการรั่วไหลของเชื้อเพลิงได้ ดังนั้น คณะผู้วิจัยจึงได้พยายามลดรูพรุนดังกล่าวโดยการเพิ่มชั้นแอโนดรูพรุนต่ำดังมีรายละเอียดในหัวข้อถัดไป



รูปที่ 3.21 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BYZ ที่อุณหภูมิเผาผนึกร่วม (a) 1350 (b) 1450 และ (c) 1550 °C

3.3.1.2 เผาผนึกร่วมและเพิ่มชั้นแอโนดรูพรุนต่ำ

ชั้นแอโนดรูพรุนต่ำ จะประกอบด้วยผง BYZ ในปริมาณที่สูง (Ni:BYZ:ZnO = 5:94:1 % โดยน้ำหนัก (NBZ)) การเติม ZnO ปริมาณ 1 % โดยน้ำหนักจะช่วยลดอุณหภูมิการเผาผนึกและเพิ่มความหนาแน่นของชั้นดังกล่าว โดยอัตราส่วนโดยน้ำหนักของแอโนดชั้นแรกต่อแอโนดชั้นรูพรุนต่ำเท่ากับ 55:45 ตามลำดับ (รูปที่ 3.22) จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และทำการซึดพ่นสารละลายสำหรับขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ลงบนแผ่นรองแอโนดตามตัวแปรดังแสดงในตารางที่ 3.5 จากนั้นนำไปเผาผนึกร่วมในช่วงอุณหภูมิ 1550 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

เมื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาคแบบภาคตัดขวาง พบว่าฟิล์มมีความหนาแน่นสูง และไม่มีรูพรุน (รูปที่ 3.23b) ซึ่งเกิดจากแอโนดชั้นรูพรุนต่ำค่อนข้างมีความหนาแน่นสูง ถึงแม้จะมีรูพรุน แต่เป็นรูพรุนปิด (รูปที่ 3.23a) ทำให้หยดของสารละลายไม่สามารถซึมเข้าไปในรูพรุนของแอโนดได้ หยดของสารละลายจึงเกิดการแผ่กระจายได้สมบูรณ์มากขึ้น ประกอบกับการหดตัวร่วมกันของแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ระหว่างการเผาผนึกร่วม ส่งผลให้อิเล็กโทรไลต์เกิดการเชื่อมต่อกันของเกรน ทำให้ได้ฟิล์มอิเล็กโทรไลต์มีความหนาแน่นสูงและไม่มีรูพรุน

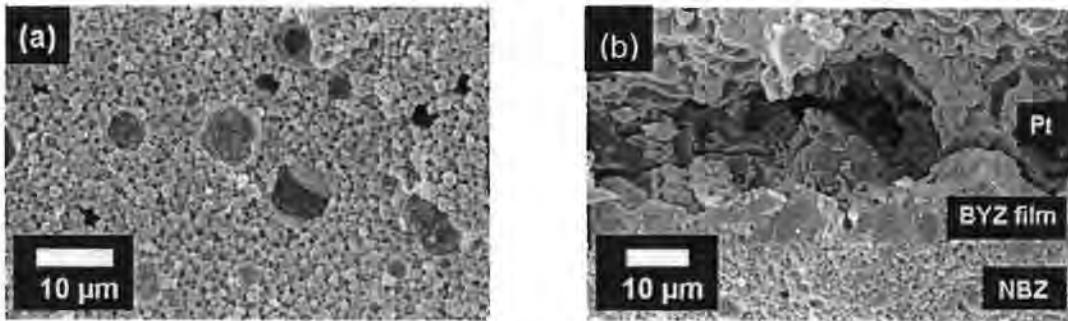
Ni:BYZ:ZnO (NBZ) = 6:94:1 wt %

45 wt %

Ni:BYZ:ZnO: Corn flour (NBC) = 70:20:10 wt %

55 wt %

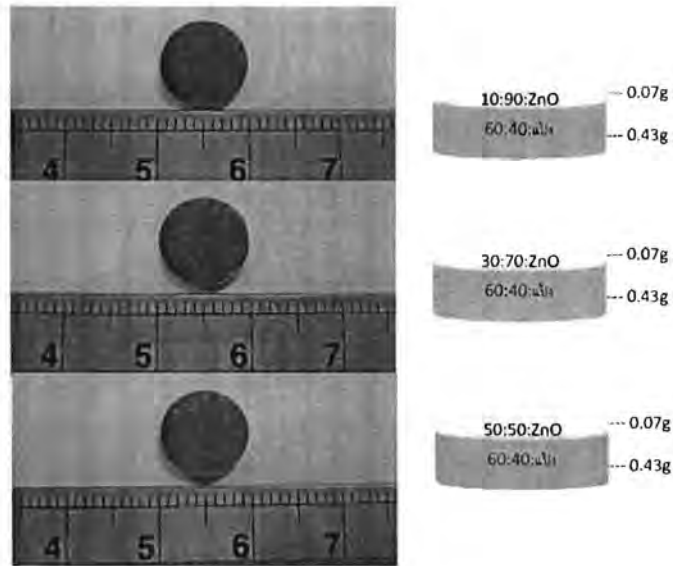
รูปที่ 3.22 ภาพจำลองการเพิ่มขึ้นแอนโนทรูพุนต่ำบนแผ่นรองแอนโนด



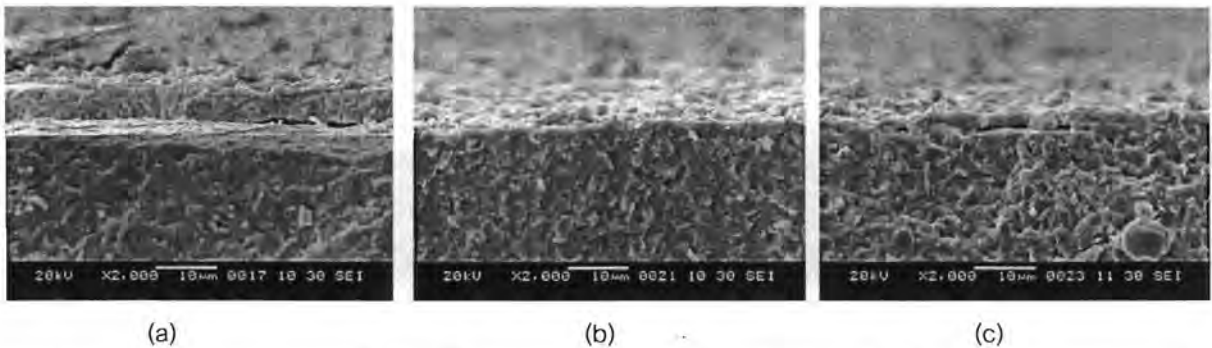
รูปที่ 3.23 โครงสร้างจุลภาคแบบภาคตัดขวางของ (a) ชั้นแอนโนทรูพุนต่ำ และ (b) ฟิล์มบางอิตเทรียมโดปแบเรียมเซอร์โคเนตที่ขึ้นรูปลงบนแผ่นรองที่มีความพรุนตัวต่ำ

3.3.2 ผลการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้ BYCZ เป็นอิเล็กโทรไลต์

จากการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้ BYCZ เป็นอิเล็กโทรไลต์ในหัวข้อ 3.3.1 จะพบว่าการเผาผนึกร่วมและการเพิ่มขึ้นแอนโนทรูพุนต่ำจะช่วยลดทรูพุนในชั้นอิเล็กโทรไลต์ได้ ดังนั้น ในการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้ BYCZ เป็นอิเล็กโทรไลต์จึงใช้เทคนิคเดียวกัน แต่ปรับชั้นแอนโนทรูพุนต่ำให้มีความเข้มข้นของ NiO ในชั้นแอนโนทรูพุนต่ำให้เพิ่มขึ้นสูงกว่าในหัวข้อ 3.3.1 โดยได้ทำการขึ้นรูปแผ่นรองแอนโนดด้วยสัดส่วนของ NiO:BYCZ ที่ 60:40 โดยน้ำหนักและเติมแป้งเพิ่มอีก 10 % โดยน้ำหนัก น้ำหนักรวมของผงออกไซด์และแป้งทั้งหมดเท่ากับ 0.43 กรัม และขึ้นรูปชั้นแอนโนทรูพุนต่ำอีก 0.07 กรัม โดยมีสัดส่วนของ NiO:BYCZ ในช่วง 10:90 30:70 และ 50:50 โดยน้ำหนัก และเพิ่มผง ZnO ในปริมาณ 1% โดยน้ำหนักเพื่อเพิ่มความหนาแน่นของชั้นดังกล่าว (รูปที่ 3.24 ขวา) จากนั้นอัดผงออกไซด์แบบทิศทางเดียวทั้งสองชั้นพร้อมกัน และเผาที่อุณหภูมิ 800 °C และใช้แผ่นรองดังกล่าวขึ้นรูป BYCZ อิเล็กโทรไลต์ โดยการฉีดยึดด้วยไฟฟ้าสถิต ด้วยตัวแปรที่เหมาะสมดังแสดงในตารางที่ 3.6 และเผาผนึกที่ 1500 °C ขึ้นงานและโครงสร้างจุลภาคของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ได้แสดงในรูปที่ 3.24-3.25 ซึ่งจากผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าอิเล็กโทรไลต์มีความหนาแน่นสูงและพร้อมใช้ทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ 3.24 รูปภาพของ (ขวา) แผ่นรองแอโนดที่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่ำที่มีสัดส่วนของ NiO:BYCZ ตั้งแต่ 10:90 ถึง 50:50 และมีการเพิ่ม ZnO ในการลดรูพรุนในชั้นดังกล่าว (ซ้าย) แผ่นรองแอโนดหลังจากฉีดพ่นฝอยอิเล็กโทรไลต์ชนิด BYCZ และเผาผนึกพร้อมที่ 1500 °C



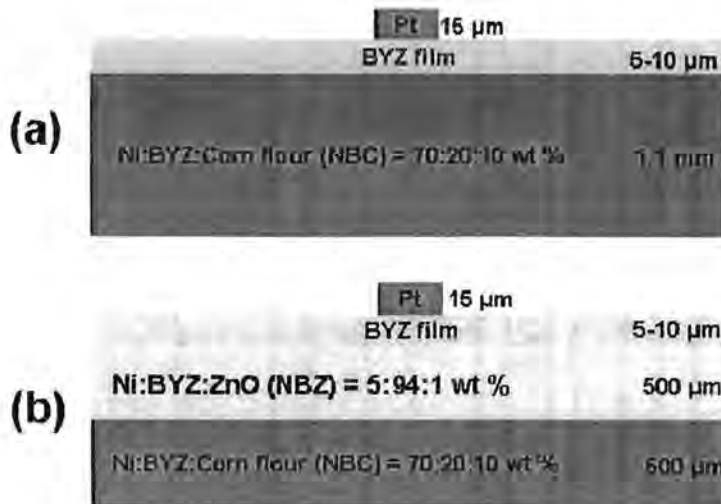
รูปที่ 3.25 โครงสร้างจุลภาคของอิเล็กโทรไลต์ บนแผ่นรองแอโนดที่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่ำที่มีสัดส่วนของ NiO:BYCZ ที่ (a) 10:90 (b) 30:70 และ (c) 50:50 หลังเผาผนึกพร้อมที่ 1500 °C

3.4 ผลการทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน

3.4.1 ผลการทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้ BYZ เป็นอิเล็กโทรไลต์

เมื่อทำการขึ้นรูปชั่วคราวโดยการทำแพลตินัมเฟสต์ลงบนฟิล์มอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งฟิล์มอิเล็กโทรไลต์ขึ้นรูปจากการฉีดพ่นสารละลายลงบนแผ่นรอง 2 ชนิดด้วยกัน ได้แก่

1. แผ่นรองแอโนด (NBC) (รูปที่ 3.26 a)
2. แผ่นรองแอโนดที่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่ำ (NBZ) (รูปที่ 3.26 b)



รูปที่ 3.26 ภาพจำลองเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว ที่ขึ้นรูปอิเล็กทรอนิกส์โทรไลต์จากการฉีดพ่นลงบนแผ่นรองต่างชนิดกัน (a) แผ่นรองแอนโนด (NBC) (b) ชั้นแอนโนดรูพรุนต่ำ (NBZ)

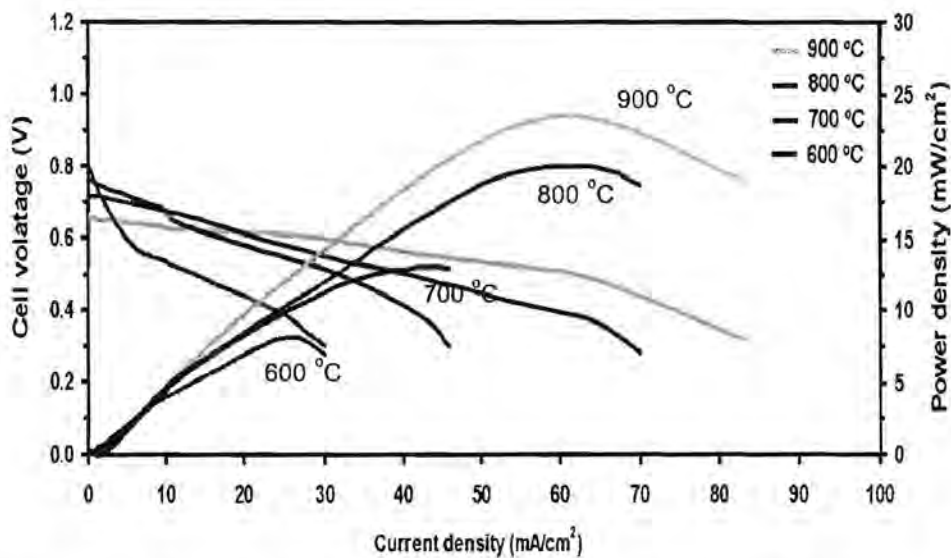
3.4.1.1 เซลล์ที่ขึ้นรูปอิเล็กทรอนิกส์โทรไลต์จากการฉีดพ่นฝอยลงบนแผ่นรองแอนโนด

พบว่าความต่างศักย์ของเซลล์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ 600 °C ซึ่งปฏิกิริยารีดักชันบนแอนโนดทำให้ NiO เปลี่ยนเป็น Ni โดยความต่างศักย์ของเซลล์เพิ่มขึ้นจนถึง 0.65 V และลดลงอย่างรวดเร็วเหลือ 0.1 V ซึ่งปัญหาที่เกิดขึ้นพบว่าเกิดจากการลัดวงจรระหว่างขั้วแอนโนดและขั้วแคโทด ซึ่งเกิดจากแพลตินัมเพสต์ไหลซึมผ่านรูพรุนขนาดเล็กของอิเล็กทรอนิกส์โทรไลต์จนเข้าไปยังแผ่นรองแอนโนด

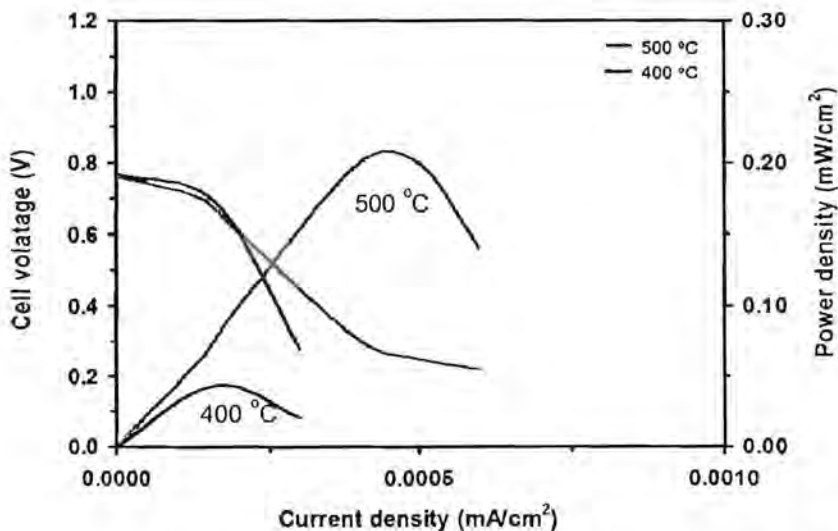
3.4.1.2 เซลล์ที่ขึ้นรูปอิเล็กทรอนิกส์โทรไลต์จากการฉีดพ่นฝอยลงบนแผ่นรองแอนโนดที่มีชั้นแอนโนดรูพรุนต่ำ

เมื่อนำเซลล์ที่มีชั้นแอนโนดรูพรุนต่ำไปทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าในช่วง 400-900 °C พบว่าความต่างศักย์วงจรเปิดของเซลล์ค่อนข้างคงที่อยู่ในช่วง 0.7-0.8 V แสดงให้เห็นว่า เซลล์เชื้อเพลิงเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ค่อนข้างสมบูรณ์ และไม่เกิดการลัดวงจรภายในเซลล์ ซึ่งแสดงว่าชั้นแอนโนดรูพรุนต่ำสามารถป้องกันการเกิดรูรั่วและการลัดวงจรภายในเซลล์ได้ เนื่องจากชั้นอิเล็กทรอนิกส์โทรไลต์ที่มีความหนาแน่นสูง แต่อย่างไรก็ตาม ความต่างศักย์วงจรเปิดของเซลล์ยังคงน้อยกว่าความต่างศักย์มันกลับ (1.2 V) แสดงให้เห็นว่ายังคงเกิดปัญหาการรั่วไหลของก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจน หรือเกิดปัญหาจากการที่ก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจนไม่สามารถเข้าถึงตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างทั่วถึง นอกจากนี้ยังพบว่าประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์ค่อนข้างต่ำ โดยกำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์อยู่ที่ช่วง 8-24 mW/cm² ในช่วงอุณหภูมิ 600-900 °C ดังแสดงในแผนภาพ I-V (รูปที่ 3.27) เมื่อพิจารณาลักษณะแผนภาพ พบว่าเกิดจากความต้านทานภายในที่สูงขึ้นของอิเล็กทรอนิกส์โทรไลต์และอิเล็กทรอนิกส์โทรด ซึ่งคาดว่าความต้านทานที่เพิ่มขึ้นมาจากการเพิ่มชั้นแอนโนดรูพรุนต่ำที่มีความหนา

ถึง 500 μm นอกจากนี้ ยังพบว่ากรณีที่แผ่นรองแอโนดมีความพรุนตัวค่อนข้างต่ำ (14.27 %) ทำให้มีปริมาณก๊าซไฮโดรเจนไหลเข้าไปทำปฏิกิริยาได้น้อยลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์ต่ำ ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์ลดลงมาที่ 0.05-0.2 mW/cm^2 ในช่วงอุณหภูมิ 400-500 $^{\circ}\text{C}$ (รูปที่ 3.28) ซึ่งเกิดจากแพลตินัมเกิดการแยกชั้นออกจากอิเล็กโทรไลต์ในระหว่างการลดอุณหภูมิ การแยกตัวของแคโทดทำให้เกิดความล่าช้าในการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตั้งต้นบนแคโทด ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะแผนภาพ I-V ในรูปที่ 3.28 ที่มีการลดความต่างศักย์อย่างรวดเร็วในช่วงประมาณ 0.15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$



รูปที่ 3.27 แผนภาพ I-V ของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ใช้ BYZ เป็นอิเล็กโทรไลต์ในช่วงอุณหภูมิ 600-900 $^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 3.28 แผนภาพ I-V ของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ใช้ BYZ เป็นอิเล็กโทรไลต์ในช่วงอุณหภูมิ 400-500 $^{\circ}\text{C}$

3.4.2 ผลการทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้ BYCZ เป็นอิเล็กโทรไลต์

การขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้ BYCZ เป็นอิเล็กโทรไลต์มีปัญหาการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ให้ได้เฟสที่ถูกต้องและมีความหนาแน่นสูง ซึ่งต้องแก้ไขปัญหาดังกล่าวด้วยวิธีการต่างๆ อาทิเช่น การสรรหาสารตั้งต้นชนิดใหม่มาทดแทน การเพิ่มชั้นแอโนดรูพรุนต่ำ และการหาอุณหภูมิการเผาผนึกที่รวมที่เหมาะสม เป็นต้น แต่ในที่สุด คณะผู้วิจัยสามารถเตรียมเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ BYCZ เป็นอิเล็กโทรไลต์เพื่อพร้อมทดสอบได้สำเร็จเรียบร้อยแล้ว ซึ่งคาดว่าด้วยความหนาแน่นของแผ่นแอโนดรูพรุนต่ำที่ลดลง และการใช้ BYCZ ซึ่งมีสภาพการนำโปรตอนสูงกว่า BYZ จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงได้ การทดสอบการทำงานของเซลล์ยังอยู่ระหว่างการดำเนินงาน ผลการทดสอบที่ได้จะนำมาเปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ BYZ เป็นอิเล็กโทรไลต์ในหัวข้อ 3.4.1 ต่อไป

4 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนโดยการฉีดพ่นฝอยด้วยเทคนิคการฉีดพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตโดยใช้วัสดุแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ 2 ชนิดคือ (1) วัสดุแอโนด NiO+BYZ (60:40 โดยน้ำหนัก) และวัสดุอิเล็กโทรไลต์ BYZ และ (2) วัสดุแอโนด NiO+ BYCZ (60:40 โดยน้ำหนัก) และวัสดุอิเล็กโทรไลต์ BYCZ งานวิจัยชิ้นแรกเป็นการศึกษาหาตัวแปรที่เหมาะสมในการขึ้นรูปฟิล์มบางของ BYZ และ BYCZ ลงบนแผ่นรอง SiO₂/Si ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าตัวแปรที่เหมาะสมสำหรับขึ้นรูปฟิล์มบางของ BYZ คือ การใช้สารตั้งต้น BaCl₂·2H₂O, YCl₃·6H₂O และ Zr(C₅H₇O₂)₄ ผสมในตัวทำละลายผสมระหว่าง butyl carbitol และน้ำ DI ในอัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร อุณหภูมิแผ่นรอง 250 °C ความต่างศักย์ 10 กิโลโวลต์ อัตราการไหลของสารละลาย 1.4-2.8 มล./ชม. และระยะห่างระหว่างหัวเข็มและแผ่นรองเท่ากับ 6 ซม. และสำหรับ BYCZ คือ การใช้สารตั้งต้น Ba(C₅H₇O₂)₂, Y(C₅H₇O₂)₃, Zr(C₅H₇O₂)₄ และ Ce(C₅H₇O₂)₃·xH₂O ผสมในตัวทำละลายผสมระหว่างน้ำ DI และ butyl carbitol ในอัตราส่วน 1:2 โดยปริมาตร อุณหภูมิแผ่นรอง 250 °C ความต่างศักย์ 10 กิโลโวลต์ อัตราการไหลของสารละลาย 2.8 มล./ชม. และระยะห่างระหว่างหัวเข็มและแผ่นรองเท่ากับ 6 ซม.

ผลการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ข้างต้นลงแผ่นรองแอโนดที่เตรียมโดยการอัดผงออกไซด์ผสม 2 ชนิดคือ (1) ผง NiO ผสม BYZ และ (2) ผง NiO ผสม BYCZ ในอัตราส่วน 60:40 โดยน้ำหนักแบบทิศทางเดียวพบว่า แผ่นรองดังกล่าวมีรูพรุนขนาดใหญ่เกินไปสำหรับการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนาแน่นสูง จึงได้ทำการขึ้นรูปแอโนดชั้นรูพรุนต่ำที่มีส่วนผสมของ NiO น้อยลงและเพิ่ม ZnO 1% โดยน้ำหนักเพื่อเพิ่มความหนาแน่นและลดอุณหภูมิการเผาของชั้นแอโนดรูพรุนต่ำ เมื่อทำการเผาผนึกของทั้งแผ่นรองแอโนด ชั้นแอโนดรูพรุนต่ำและอิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิ 1500-1550 °C พบว่าได้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนาแน่นสูง พร้อมใช้งาน

จากนั้นทำการขึ้นรูปแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนโดยการทาแพลตินัมเพสต์ลงบนชิ้นงาน ผลการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้วัสดุแอโนด NiO ผสม BYZ และวัสดุอิเล็กโทรไลต์ BYZ พบว่าสามารถผลิตความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดได้ 8-24 mW/cm² ในช่วงอุณหภูมิ 600-900 °C ซึ่งถือว่าเป็นค่อนข้างต่ำ เนื่องจากความต้านทานของเซลล์ที่มีการเพิ่มขึ้นแอโนดรูพรุนต่ำที่มีความหนาถึง 500 μm นอกจากนี้ยังพบว่าการที่แผ่นรองแอโนดมีความพรุนตัวค่อนข้างต่ำ (14.27 %) ทำให้มีปริมาณก๊าซไฮโดรเจนไหลเข้าไปทำปฏิกิริยาได้น้อยลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์ต่ำและลดลงเหลือ 0.05-0.2 mW/cm² ในช่วงอุณหภูมิ 400-500 °C สำหรับผลการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้วัสดุแอโนด NiO ผสม BYCZ และวัสดุอิเล็กโทรไลต์ BYCZ ยังอยู่ระหว่างการดำเนินงาน ผลที่ได้จะนำมาเปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ BYZ เป็นอิเล็กโทรไลต์ต่อไป

5 ปัญหาและอุปสรรค

5.1 ปัญหาการขึ้นรูปฟิล์ม BYCZ เพื่อให้ได้เฟสที่ถูกต้อง

สำหรับฟิล์ม BYZ เฟสที่ได้ค่อนข้างเสถียรและไม่เกิดการแยกเฟสขึ้น แต่ฟิล์ม BYCZ มีความเสถียรน้อยกว่าทำให้เกิดการแยกเฟสเป็น (Ce,Zr)O₂ และ BaCeO₃ ได้ง่ายกว่า นอกจากนี้การใช้สารตั้งต้นต่างชนิดกันก่อให้เกิดเฟส BYCZ ที่ไม่เหมือนกัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงต้องทดลองเปลี่ยนสารตั้งต้น ซึ่งผลที่ได้พบว่าสารตั้งต้น Ba(C₅H₇O₂)₂ Y(C₅H₇O₂)₃ Zr(C₅H₇O₂)₄ และ Ce(C₅H₇O₂)₃·xH₂O ก่อให้เกิดเฟสของ BYCZ ในสัดส่วนที่สูงกว่าที่อุณหภูมิเผาเท่ากัน

5.2 ปัญหาจากการขึ้นรูปฟิล์มลงบนแอโนดที่มีรูพรุน

การขึ้นรูปฟิล์มบน SiO₂/Si ไม่มีปัญหาการเกิดรอยร้าวบนแผ่นฟิล์มเนื่องจากแผ่นรองมีความเรียบสม่ำเสมอ การกระจายตัวของหยดสารละลายจึงเกิดขึ้นสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่น แต่ทว่าเมื่อเปลี่ยนแผ่นรองเป็นแอโนดที่มีรูพรุนและมีผิวหยาบ การกระจายตัวของหยดสารละลายจึงเกิดขึ้นอย่างไม่สม่ำเสมอทำให้ฟิล์มบางส่วนโตเร็วกว่าการเกิดรอยร้าวบนแผ่นฟิล์มจึงเกิดขึ้นได้ง่าย ดังนั้นคณะผู้วิจัยจึงพยายามแก้ไขปัญหาลายวิธี อาทิเช่น การเคลือบสารนำไฟฟ้าลงบนฟิล์มก่อนพ่นผอย การใช้พอลิเมอร์อุดรูพรุนของแอโนด การเพิ่มขึ้นแอโนดฟังก์ชันนอล การเผาแบบผืนกร่วม เป็นต้น ซึ่งผลการทดลองสรุปว่าการเพิ่มขึ้นแอโนดรูพรุนต่ำร่วมกับการเผาผืนกร่วมช่วยให้เกิดฟิล์มที่ไม่มีรูร้าวได้

6 ข้อเสนอแนะเกี่ยวกับการวิจัยในขั้นถัดไปและประโยชน์ในทางประยุกต์ ของผลงานวิจัยที่ได้

การวิจัยในขั้นถัดไปควรพยายามหาวิธีปรับปรุงชั้นแอโนดรูพรุนต่ำให้มีความต้านทานน้อยลง โดยอาจจะปรับให้ชั้นดังกล่าวให้บางลงโดยการเปลี่ยนวิธีขึ้นรูปจากการอัดผงออกไซด์เป็นการฉีดพ่นฝอยแทน นอกจากนี้ยังควรพยายามพัฒนาหาวัดชนิดใหม่เพื่อใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ซึ่งอาจจะเป็นการเปลี่ยนสารเจือ หรือลดความหนาของอิเล็กโทรไลต์ลงอีก ซึ่งการลดความหนานั้นสามารถทำได้ด้วยการพัฒนาชั้นรูพรุนต่ำให้มีรูพรุนขนาดเล็กและสม่ำเสมอมากขึ้น

ความรู้ที่ได้รับในงานวิจัยนี้สามารถนำไปใช้พัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนให้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น โดยการพยายามลดข้อผิดพลาดและปัญหาที่พบในงานวิจัยนี้ และสามารถนำองค์ความรู้ที่ได้ไปใช้ต่อยอดในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงแบบหลายเซลล์ให้สามารถผลิตกำลังไฟฟ้าที่สูงขึ้น เพื่อใช้ในโรงงานไฟฟ้า หรืออุปกรณ์ไฟฟ้าชนิดต่างๆ ในอนาคต นอกจากนี้ โครงการวิจัยนี้ได้ช่วยสร้างนักวิจัยปริญญาโทรุ่นใหม่อีก 2 คนให้เข้าใจการทำงานและการพัฒนาคุณภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนนี้ด้วย

บรรณานุกรม

- [1] A. D'Epifanio, E. Fabbri, E. Di Bartolomeo, S. Licoccia and E. Traversa, *Fuel Cells*, 1, 69-76 (2008).
- [2] J. H. Shim, J. S. Park, J. An, T. M. Gür, S. Kang, F. B. Prinz, *Chem. Mater.*, 21, 3290-3296 (2009).
- [3] O. Kosasang, K. Somroop, P. Chindaudom and R. Pornprasertsuk, *ECS Trans.*, 19, 145-151 (2009).
- [4] E. M. Kelder, O. C. J. Nijs and J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 68, 5-7 (1994).
- [5] Z.C. Wang and K.B. Kim, *Mater. Lett.*, 62, 425-428 (2008).
- [6] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 138, 91-98 (2000).
- [7] E. Fabbri, A.D. Epifanio, E.D. Bartolomeo, S. Licoccia, E. Traversa, *Solid State Ionics*, 179, 558-564 (2008).
- [8] Y. Guo, Y. Lin, R. Ran, Z. Shao, *J. Power sources*, 193, 400-407 (2009).
- [9] J. Lv, L. Wang, D. Lei, H. Guo and R. V. Kumar, *J. Alloys and Compounds*, 467, 376-382 (2009).

ภาคผนวก

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ลงในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

Kittchai Somroop, Rojana Pornprasertsuk and Supatra Jinawath, "Fabrication of Y_2O_3 -doped $BaZrO_3$ thin films by electrostatic spray deposition", Thin Solid Films, 519 (2011) 6408-6412.



Fabrication of Y_2O_3 -doped $BaZrO_3$ thin films by electrostatic spray deposition

Kittichai Somroop^{a,b}, Rojana Pornprasertsuk^{a,b,*}, Supatra Jinawath^{a,b}

^a Research Unit of Advanced Ceramics, Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^b Center for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 January 2011

Received in revised form 19 April 2011

Accepted 19 April 2011

Available online 28 April 2011

Keywords:

Electrostatic spray deposition

Barium zirconate

Proton conducting oxide

Thin film

Protonic ceramic fuel cell

Solid oxide fuel cell

Perovskite oxide

Electrolyte

ABSTRACT

Electrostatic spray deposition (ESD) technique was used to fabricate dense Y_2O_3 -doped $BaZrO_3$ (BYZ) thin films, which have been extensively studied for the protonic ceramic fuel cell electrolyte. Effects of the ESD process parameters (i.e. substrate temperature, type of precursor, flow rate and applied voltage) on the microstructure of as-deposited films were studied. The uniform as-deposited films were obtained using a mixture of zirconium acetylacetonate, barium chloride dihydrate and yttrium chloride hexahydrate precursors in a solvent mixture of butyl carbitol and deionized water at a volume ratio of 50:50. The optimum deposition parameters were obtained at the substrate temperature of 250 °C with the applied voltage and flow rate in a range of 10–12 kV and 1.4–2.8 ml/h, respectively. The as-deposited films were subsequently annealed at 1350 °C for 10 h to ensure the complete chemical reactions of the precursors. X-ray diffraction patterns reveal the perovskite structures of the annealed BYZ films (deposited on yttria stabilized zirconia substrates) with only traces of Y_2O_3 phase, which could arise from the loss of BaO at high annealing temperatures.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Y_2O_3 -doped $BaZrO_3$ (BYZ) is a common electrolyte material used in protonic ceramic fuel cells (PCFCs) due to its high bulk proton conductivity and high chemical stability in fuel cell atmospheres [1]. To improve the fuel cell performance, thin film electrolytes were generally employed to reduce the ohmic loss during the fuel cell operation. Several techniques have been used to fabricate BYZ proton conducting thin films such as sputtering, pulsed laser deposition, chemical solution deposition [2] and electrostatic spray deposition (ESD) [3]. ESD involves the atomization of a precursor solution by electrostatic field to an aerosol, which is then directed to a heated substrate where a thin film is deposited [4]. This technique has several advantages such as its simple equipment set-up, high deposition rate, ambient atmosphere operation and easy control over the film composition and morphology [5].

Recently, ESD technique has been applied for fabrication of solid oxide fuel cell electrolytes, such as $BaCeO_3$ [6] and Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 (YSZ) [5–9]. In this study, the electrostatic spray deposition (ESD) technique was employed to fabricate BYZ thin film electrolyte. Thus, the purpose of this work was to optimize ESD conditions for the fabrication of dense BYZ thin films by controlling the type of precursor, type of solvent, substrate temperature, applied voltage

and flow rate. Phases and microstructures of BYZ thin films were subsequently analyzed and reported.

2. Experimental procedure

BYZ thin films were deposited onto $5 \times 5 \text{ mm}^2$ SiO_2/Si wafers (700 nm of SiO_2 layer on the Si surface) and polycrystalline YSZ substrates using the ESD set-up as illustrated in Fig. 1. Two types of the precursors were used: (i) nano-powders of barium carbonate ($BaCO_3$, MTI Corporation) and 8 mol% YSZ (Inframmat) (for $BaZr_{0.8}Y_{0.16}O_{3-\delta}$ film) and (ii) the mixtures of zirconium acetylacetonate (Aldrich), barium chloride dihydrate (Aldrich) and yttrium chloride hexahydrate (Aldrich) (for $BaZr_{0.8}Y_{0.20}O_{3-\delta}$ film). The precursor solutions were prepared with stoichiometric amount of the above precursors dissolved in the mixture of solvents at various volume ratios (Table 1) and performed the stability test by investigating the sedimentation of the precursors after 24 h without stirring. The total concentration of salts in the solution/suspension was kept constant at 0.1 M in all experiments. The details of solvents and precursors used in this study were summarized in Table 1.

After attaining the stable precursor solution, the ESD depositions were systematically performed to study the effect of each ESD parameters on the as-deposited thin film microstructures. All ESD parameters used in each parameter study were summarized in Table 2. After the film deposition, the annealing process was performed in air at 1050–1350 °C for 10 h to complete the chemical reactions of the precursors. The microstructures of the as-deposited and annealed BYZ thin films were investigated using scanning

* Corresponding author at: Research Unit of Advanced Ceramics, Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand. Tel.: +66 2 218 5547; fax: +66 2 218 5561.

E-mail address: rojana.p@chula.ac.th (R. Pornprasertsuk).

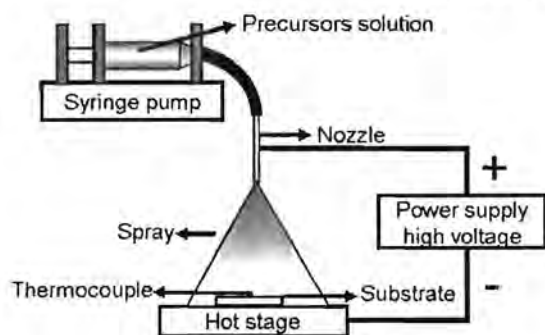


Fig. 1. A schematic diagram of the electrostatic spray deposition (ESD) system.

electron microscope (SEM, JEOL model JSM-6480LV operating at 15–20 kV), and phases of the annealed films were examined by a low-angle X-ray diffraction technique (XRD, Rigaku TTRAX III employing Cu K α radiation ($\lambda = 0.154$ nm) operating at 50 kV and 300 mA).

3. Result and discussion

3.1. Influence of precursor solutions/suspension

The stability of suspension/solution was observed from the sedimentations of colloidal particles after 24 h without stirring. The precursor of chlorides and acetylacetonate in a solvent mixture of deionized water and butyl carbitol at a volume ratio of 50:50 (S50:50) showed the most stable solution among all solutions and suspension listed in Table 1. Effects of the solvent mixtures on the stability of suspension/solution were summarized in Table 3.

To study the effect of precursors on the quality of the as-deposited film, P50:50 and S50:50 were used for the thin film deposition on SiO₂/Si wafers (Condition 1, Table 2). The results showed that the as-deposited film from P50:50 suspension was very porous (Fig. 2a), while the film from S50:50 was dense and crack-free (Fig. 2b). The porous film of P50:50 may arise from the suspension instability and the agglomeration of nano-powders. On the contrary, the dense film from S50:50 was obtained due to the high solubility of the precursors and high stability of the solution, which in turn resulting in more homogenous and finer droplets during electro spraying [8].

3.2. Influence of substrate temperature

The substrate temperature is one of the most crucial parameters for ESD technique because it can effectively control the solvent evaporation rate [7]. In this study, S50:50 was deposited on SiO₂/Si wafers at the substrate temperatures in a range of 200–350 °C (Condition 2, Table 2). At 200 °C, since the deposited droplets were still rich in solvent, the non-uniform film with some surface agglomerates was

Table 1
Precursor solution/suspension and ratio of solvent mixtures (DI water = deionized water).

Solution/suspension	Precursor solutions	Solvents	Volume ratio
P50:50	BaCO ₃ + 8 mol% YSZ	Ethanol + butyl carbitol	50:50
S0:100	BaCl ₂ 2H ₂ O + YCl ₃ 6H ₂ O + Zr(C ₅ H ₇ O ₂) ₄	DI water + butyl carbitol	0:100
S20:80	BaCl ₂ 2H ₂ O + YCl ₃ 6H ₂ O + Zr(C ₅ H ₇ O ₂) ₄	DI water + butyl carbitol	20:80
S50:50	BaCl ₂ 2H ₂ O + YCl ₃ 6H ₂ O + Zr(C ₅ H ₇ O ₂) ₄	DI water + butyl carbitol	50:50
S80:20	BaCl ₂ 2H ₂ O + YCl ₃ 6H ₂ O + Zr(C ₅ H ₇ O ₂) ₄	DI water + butyl carbitol	80:20

Table 2
Summary of ESD parameters used in this study.

Parameters	Conditions				
	1	2	3	4	5
Flow rate (ml/h)	2.8	2.8	2.8	1.4–4.2	2.8
A nozzle-to-substrate distance (cm)	6	6	6	6	6
Applied voltage (kV)	10	10	10–15	10	10
Substrate temperature (°C)	250	200–350	250	250	250
Deposition time (min)	60	60	60	60	60–120

Table 3
Influence of solvent mixtures on the stability of suspension/solutions and microstructures of as-deposited BYZ films.

Solution/Suspension	Stability of suspension/solution	Microstructure of BYZ films
P50:50	Unstable	Porous film
S0:100	Unstable	–
S20:80	Stable (slight amount of sedimentation)	Dense film with incorporated particles
S50:50	Stable	Dense film
S80:20	Unstable	–

formed. As a result, the as-deposited film was not fully dense and had a rough surface (Fig. 3a). At 250 °C, which was above the boiling point of butyl carbitol (231 °C), the complete solvent evaporation occurred before the droplets reached the substrate. Hence, the dense and crack-free film with only slight amount of surface agglomerates was obtained (Fig. 3b). However, at 350 °C, due to very high evaporation rate of the solvent, droplets were too dry and closely drawn, causing the agglomeration of particles and inhomogeneous film growth as shown in Fig. 3c.

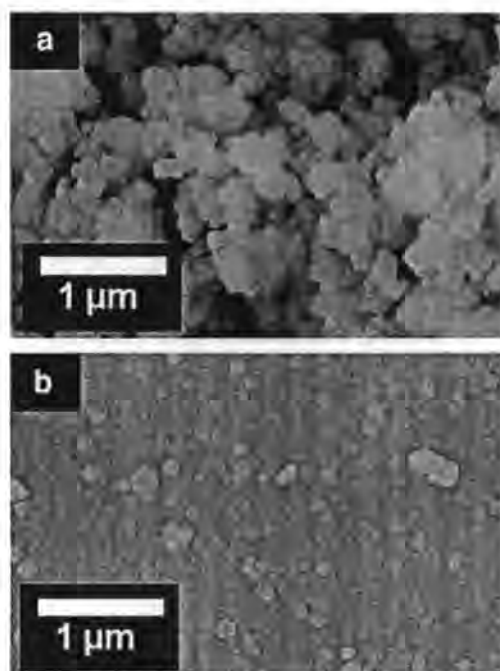


Fig. 2. SEM images of as-deposited films on SiO₂/Si wafers using (a) P50:50 and (b) S50:50 using Condition 1 in Table 2.

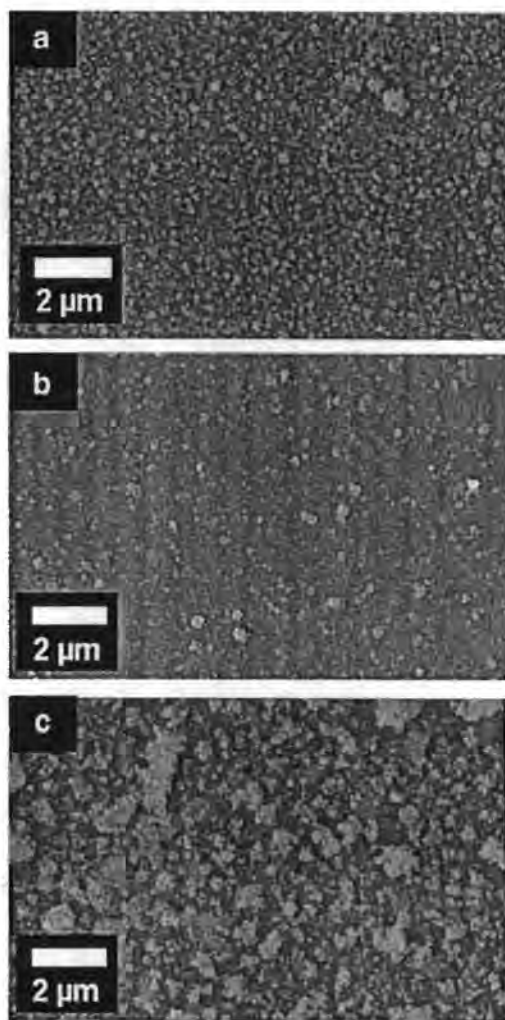


Fig. 3. Microstructures of as-deposited thin films at the substrate temperatures of (a) 200 °C (b) 250 °C (c) 350 °C using Condition 2 in Table 2.

3.3. Influence of applied voltage

To study the influence of applied voltage on the microstructure of as-deposited films, S50:50 was electro sprayed on SiO₂/Si wafers by varying the applied voltage in a range of 10–15 kV (Condition 3, Table 2). At the applied voltage of 10–12 kV, BYZ films were dense and crack-free (Fig. 4a). The increase in the deposition rate was observed with increasing applied voltage. However, once the applied voltage reached 15 kV, the deposition rate may be higher than the solvent evaporation rate, thus the droplets were still rich in solvents when reaching the substrate. Film cracks occurred probably due to the evaporation of the solvent during the film formation (Fig. 4b).

3.4. Influence of the flow rate of precursor solution

The precursor solution flow rate controls the droplet diameter (d), as predicted by Eq. (1):

$$d \propto \epsilon_r^{1/6} (Q/\kappa)^{1/3} \quad (1)$$

where ϵ_r is the relative electrical permittivity of the solution, Q is the precursor solution flow rate, and κ is the electrical conductivity of the solution [7]. With a large droplet diameter, the solvent evaporation

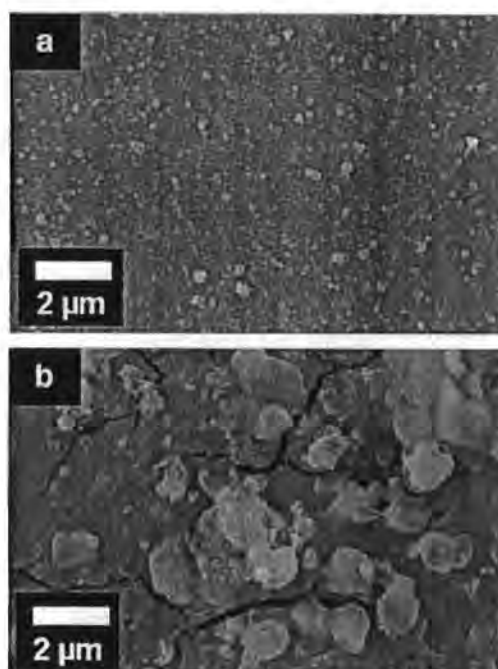


Fig. 4. Microstructures of as-deposited thin films on SiO₂/Si wafers at the applied voltage of (a) 10 kV and (b) 15 kV using Condition 3 in Table 2.

rate may be substantially decreased causing more remaining solvent in each droplet. To obtain high quality film, the solvent in each droplet must have sufficient evaporation time such that the optimal drying is guaranteed during the film formation. Therefore, ESD was performed on SiO₂/Si wafers by adjusting the flow rates between 1.4 and 4.2 ml/h (Condition 4, Table 2). The as-deposited films were dense and crack-free when the flow rates were varied between 1.4 and 2.8 ml/h (Fig. 5a–b), while non-uniform films with large surface agglomerates were observed at a high flow rate of 4.2 ml/h (Fig. 5c). Thus, the optimum flow rate should be in a range of 1.4–2.8 ml/h.

3.5. Deposition rate and phase analysis of BYZ thin films

Fig. 6 shows cross-sectional images of BYZ films deposited using Condition 5 in Table 2 followed by heat treatment at 1050 °C for 10 h. At the deposition time of 60 min, the annealed film did not fully cover the substrate (Fig. 6a) which could arise from mass losses during the chemical reactions of precursors. However, as the deposition time increased, the additional deposited film covered the unfilled area creating a dense and uniform layer. The dense film with a thickness of about 1.2 μm (excluding the surface agglomerates) was obtained after 2-hour deposition (Fig. 6b) with an average deposition rate of 3.3 Å/s. The particle sizes of the as-deposited films were ranged from 50 to 100 nm, while after annealing at 1050 °C for 10 h, the particle sizes were increased to 250–300 nm (Fig. 6c).

XRD analysis was subsequently performed on the BYZ thin films annealed at 1050–1350 °C for 10 h. XRD results of the annealed films on SiO₂/Si wafers revealed the mixed phases of BaCO₃, BaCl₂ and YSZ (Fig. 7a). Perovskite BaZrO₃ phase was also present in some XRD results. The smaller fraction of remaining BaCl₂ phase was observed with increasing annealing temperature due to more complete chemical reaction process, while higher fraction of YSZ was shown at higher annealing temperature probably due to the higher loss of BaO [10]. To improve the film stability and uniformity, BYZ films were also deposited on polycrystalline YSZ substrates with the same deposition conditions followed by calcining at 1350 °C for 10 h. The

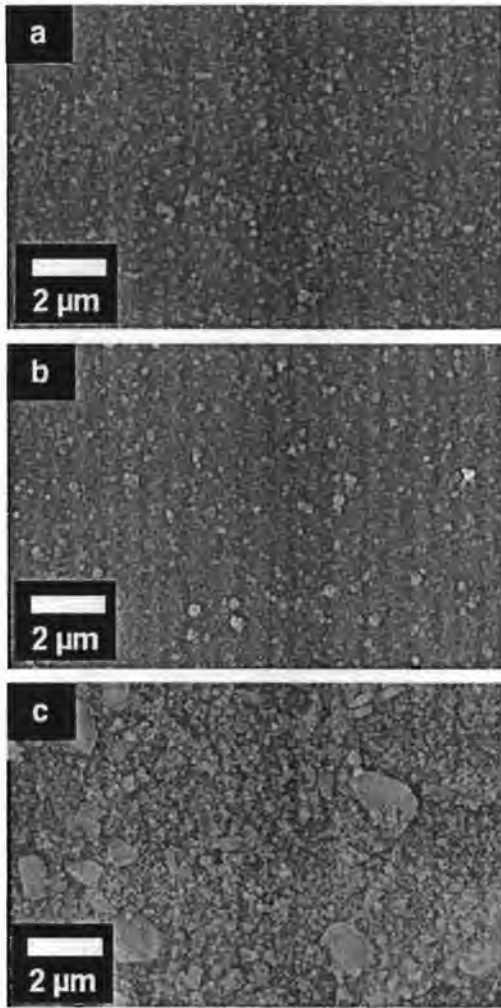


Fig. 5. Microstructures of as-deposited thin films on SiO_2/Si wafers at the flow rate of (a) 1.4 ml/h and (b) 2.8 ml/h and (c) 4.2 ml/h using Condition 4 in Table 2.

XRD result (Fig. 7b) shows only perovskite BaZrO_3 phase and very low YSZ (which is the substrate) and Y_2O_3 peaks suggesting the complete chemical reaction of the precursors (since there is no precursor left in the film). The lattice parameter of the BYZ film on YSZ substrate is 4.214 Å, which is slightly larger than that of BaZrO_3 (4.193 Å) (JCPDS 06-0399), thus revealing the expansion of lattice parameter due to the incorporation of Y, protonic defects, and adsorbed water into the BaZrO_3 structure [1,11]. The result is also in very good agreement with the work of Cervera et al. [11], which showed the same lattice parameter of nanograined $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ pellets at 4.214 Å after sintered at 1500 °C.

The reason that the BYZ film could completely form on the YSZ substrate may arise from the similarity in the crystal structures of YSZ and BYZ. Since a BYZ crystal consisted of alternating planes of YSZ and BaO, the YSZ plane may then act as nucleation sites for the BYZ film during the solid state reaction. The difference in the crystal structures of SiO_2 and BYZ may inhibit the BYZ film formation process in the temperature range of this study. As a result, the BYZ film would effectively form on the YSZ substrate rather than the SiO_2/Si substrate. Thus, our results further suggest that the selection of substrate is a crucial factor to obtain stable films, and the deposition conditions may require adjustment if the type of substrate changes. To fabricate a dense BYZ film for the PCFC application, the substrate would be

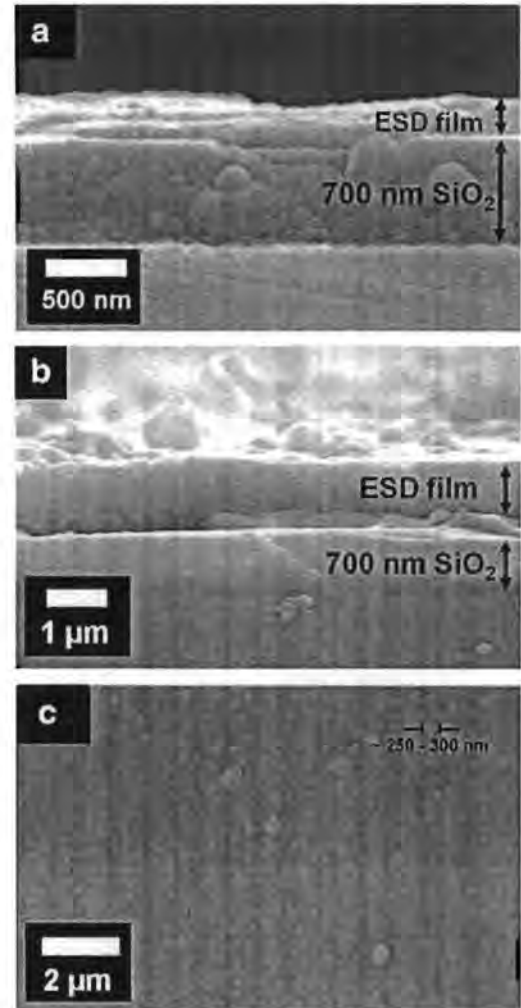


Fig. 6. Cross-sectional SEM images of annealed ESD films on SiO_2/Si wafers after electro sprayed for (a) 60 min and (b) 120 min using Condition 5 in Table 2 and (c) SEM image of the film surface after annealed at 1050 °C for 10 h.

changed to either porous anode or cathode materials, of which the deposition conditions should be once again systematically studied (currently our on-going work).

4. Conclusion

The effects of the ESD parameters on the quality of BYZ films were studied. The results showed that the uniformity of the as-deposited film depended primarily on the compatible rates of solvent evaporation and precursor–droplet deposition. Once both rates were compatible, the droplets deposited on the substrate would create a homogeneous and dense as-deposited film. If the droplets contained too much solvent, the solvent evaporation may have occurred after the film deposition, resulting in film cracks. On the contrary, too dry droplets caused the agglomeration of particles on the substrate, leading to the non-uniform film growth. The optimum deposition conditions in this study were found at the substrate temperature of 250 °C, 10–12 kV with a flow rate between 1.4 and 2.8 ml/h. Calcination of the as-deposited film must be subsequently performed to complete the chemical reaction of the precursors. The perovskite BYZ films on the YSZ substrate were obtained after calcined at 1350 °C for 10 h. However, due to loss of BaO, a small fraction of Y_2O_3 and YSZ phases was still observed.

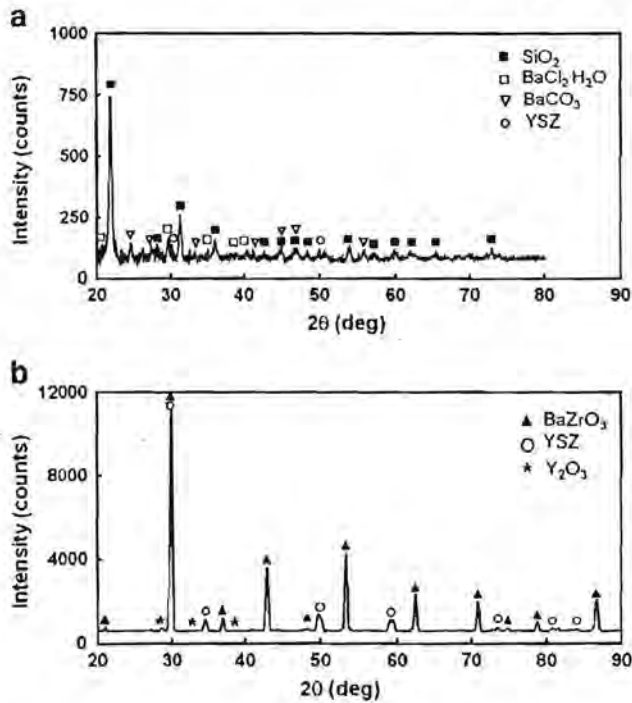


Fig. 7. XRD patterns of thin films after annealed at 1350 °C for 10 h on (a) SiO₂/Si wafer and (b) YSZ substrate.

Acknowledgments

We would like to thank Asst. Prof. Thanakorn Wasanapiarnpong for the helpful discussions on the ESD processes and providing some laboratory equipments, Dr. Ratthapol Rangkupan and Dolaya Polchai for suggestions on the ESD set-up and ESD training. The research was funded by Thailand Research Fund (Grant# MRG5280097) and CU Energy Cluster, Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund (Chulalongkorn University, 2010).

References

- [1] K.D. Kreuer, St. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier, *Solid State Ionics* 145 (2001) 306.
- [2] D. Beckel, A. Bieberle-Hütter, A. Harvey, A. Infornata, U.P. Muecke, M. Prestar, J.L. M. Rupp, L.J. Gauckler, *J. Power Sources* 173 (2007) 325.
- [3] K. Somroop, R. Pornprasertsuk, 3rd International Nanoelectronics Conference (INEC 2010) Proceedings, Hong Kong, China, January 3–8, 2010, p. 974.
- [4] A. Jaworek, A.T. Sobczyk, *J. Electrostat.* 66 (2008) 197.
- [5] Z.C. Wang, K.B. Kim, *Mater. Lett.* 62 (2008) 425.
- [6] E.M. Kelder, O.C.J. Nijs, J. Schoonman, *Solid State Ionics* 68 (1994) 5.
- [7] R. Neagu, D. Perednis, A. Princivalle, E. Djurado, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 6815.
- [8] D. Perednis, O. Wilhelm, S.E. Pratsinis, L.J. Gauckler, *Thin Solid Films* 474 (2005) 84.
- [9] J. Kim, Y. Park, D.J. Sung, S. Moon, K.B. Lee, S.-I. Hong, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 27 (2009) 985.
- [10] P. Babio, T. Uda, S.M. Haile, *J. Mater. Res.* 22 (2007) 1322.
- [11] R.B. Cervera, Y. Oyama, S. Miyoshi, K. Kobayashi, T. Yagi, S. Yamaguchi, *Solid State Ionics* 179 (2008) 236.

ประวัตินักวิจัย

ชื่อ (ภาษาไทย)	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รจนา พรประเสริฐสุข
ชื่อ (ภาษาอังกฤษ)	Assistant Prof. Dr. Rojana Pornprasertsuk
วันเดือนปีเกิด	6 เมษายน พ.ศ. 2521
สถานที่เกิด	กรุงเทพฯ
ตำแหน่งปัจจุบัน	ผู้ช่วยศาสตราจารย์
ที่อยู่หน่วยงาน	ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติการศึกษา

ระดับ	สาขา	สถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
ปริญญาตรี	Materials Science and Engineering	Cornell University	2544
ปริญญาโท	Materials Science and Engineering	Stanford University	2546
ปริญญาเอก	Materials Science and Engineering	Stanford University	2550

ประวัติการทำงานที่สำคัญ และ Professional Activities

ปี	ตำแหน่ง
2553-ปัจจุบัน	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ประจำภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2550-2553	อาจารย์ประจำภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2551-ปัจจุบัน	Part-time Lecturer at Assumption University
2551-2553	Part-time Lecturer in Petrochemical Technology (International Programme) at Kong Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
2550-2551	Consultant for one of the Global Climate and Energy Projects (GCEP) at Stanford University
2544-2550	Graduate Research Assistant, Department of Materials Science and Engineering, Stanford University
2540-2544	Undergraduate Research Assistant, Department of Materials Science and Engineering, Cornell University

เกียรติประวัติ/รางวัลที่เคยได้รับ

1. BP-Amocco Prize for Freshmen/Sophomore Research 1999
2. 1st Prize Undergraduate Poster award from The American Ceramics Society (ACerS) Meeting 2000

ผลงาน (Publication/Patent)

1. R. Pornprasertsuk*, P. Ramanarayanan, C.B. Musgrave, F.B. Prinz, "Predicting ionic conductivity of solid oxide fuel cell electrolyte from first principles", J. App. Phys. 98, Article no. 103513, 1-8 (2005)
Impact Factor 2.064
2. R. Pornprasertsuk*, J. Cheng, H. Huang, F.B. Prinz, "Electrochemical impedance analysis of solid oxide fuel cell electrolyte using kinetic Monte Carlo technique", Solid State Ionics, 178, 195-205 (2007)
Impact Factor: 2.491
3. Y.-I Park*, Y. Saito, R. Pornprasertsuk, J. Cheng, S. W. Cha, F. B. Prinz, "Electrical Properties of YSZ Thin Films Deposited on Nanoporous Substrates", Proceedings of Solid Oxide Fuel Cells VIII(SOFC-VIII), The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, May, 2003
4. H. Huang*, J.H. Shim, C-C Chao, R. Pornprasertsuk, M. Sugawara, T.M. Gür, F. B. Prinz, "Characteristics of Oxygen Reduction on Nanocrystalline YSZ", ECS Transactions. 13, 97-104 (2008).
5. Y. Saito, J. Cheng, K. Crabb, H. Huang, R. Pornprasertsuk, P. Su, F. Prinz, "Ionic Conductivity Enhancement Effect by Introduction of Dislocations in Ytria Stabilized Zirconia" ECS Transactions, 11, 3-8 (2008).
6. H. Huang*, J.H. Shim, C-C Chao, R. Pornprasertsuk, M. Sugawara, T.M. Gür, F. B. Prinz, "Characteristics of Oxygen Reduction on Nanocrystalline YSZ", J. Electrochem. Soc., 156(3), B392-396 (2009) Impact Factor: 2.420
7. R. Pornprasertsuk*, Tim Holme and F. B. Prinz, "Kinetic Monte Carlo Simulation of an Entire Solid Oxide Fuel Cell", J. Electrochem. Soc., 156(12), B1406-1416 (2009) Impact Factor: 2.420
8. Tim Holme*, Rojana Pornprasertsuk, and F. B. Prinz, "Interpretation of Low Temperature Solid Oxide Fuel Cell Electrochemical Impedance Spectra" J. Electrochem. Soc., 157(1), B64-B70 (2010) Impact Factor: 2.420
9. O. Kosasang, K. Somroop, P. Chindaudom, R. Pornprasertsuk*, "Effect of Doping Concentration on the Proton Conductivity of Y-doped Barium Zirconate Thin Films" , ECS Transactions, 19(27), 145-151 (2009).

10. R. Pornprasertsuk*, O. Kosasang, K. Somroop, S. Jinawath, and F. B. Prinz, "Proton Conductivity Studies of Y-Doped Barium Zirconate: Theoretical and Experimental Approaches", ECS Transactions, 25(35), 367-381 (2010).
11. K. Somroop and R. Pornprasertsuk*, "Fabrication of Proton Conducting Y₂O₃-doped BaZrO₃ Thin Films by Electrostatic Spray Deposition", INEC 2010 - 2010 3rd International Nanoelectronics Conference Proceedings, 974-975 (2010).
12. K. Somroop and R. Pornprasertsuk*, "Electrostatic Spray Deposition of Y₂O₃-doped BaZrO₃ for Protonic Ceramic Fuel Cell Electrolyte", Proceedings of the 6th Thailand Materials Science and Technology Conference (MSAT-6), 126-128 (2010).
13. K. Somroop, R. Pornprasertsuk* and S. Jinawath, "Fabrication of Y₂O₃-doped BaZrO₃ Thin Films by Electrostatic Spray Deposition", Thin Solid Films, 519, 6408-6412 (2011) Impact Factor 1.909
14. R. Pornprasertsuk*, O. Kosasang, and S. Jinawath, "Proton conductivity of Y-doped BaZrO₃: Pellets and thin films", Solid State Sciences, 13, 1429-1437 (2011) Impact Factor 1.828
15. W. Yaipimai and R. Pornprasertsuk*, "Effects of Electrospinning Conditions on Platinum and Copper Nanowire Structures", Pure and Applied Chemistry International Conference 2011 Proceedings, 372-374 (2011).
16. M. Piyaworapaiboon and R. Pornprasertsuk*, "Fabrication of Y-doped Barium Cerium Zirconate Thin Film by Electrostatic Spray Deposition", Pure and Applied Chemistry International Conference 2011 Proceedings, 449-452 (2011).
17. Patent: Publication no. US2007/0022878 A1 Ion Irradiated Electrolyte Membrane, Anode and/or Cathode

*= corresponding author

ชื่อ (ภาษาไทย) นางสาวมะนาว ปิยวรไพบูลย์
 ชื่อ (ภาษาอังกฤษ) Manow Piyaworapaiboon
 วันเดือนปีเกิด 11 ธันวาคม พ.ศ. 2529
 สถานที่เกิด กรุงเทพฯ
 ตำแหน่งปัจจุบัน นิสิต หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเซรามิก
 ที่อยู่หน่วยงาน ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติการศึกษา

ระดับ	สาขา	สถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
ปริญญาตรี	วทบ วัสดุศาสตร์	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2552

ผลงาน (Publication/Patent)

1. M. Piyaworapaiboon and R. Pomprasertsuk*, "Fabrication of Y-doped Barium Cerium Zirconate Thin Film by Electrostatic Spray Deposition", Pure and Applied Chemistry International Conference 2011 Proceedings, 449-452 (2011).

ชื่อ (ภาษาไทย) นายกิตติชัย สมรูป
 ชื่อ (ภาษาอังกฤษ) Kittichai Somroop
 วันเดือนปีเกิด 21 กันยายน พ.ศ. 2524
 สถานที่เกิด กรุงเทพฯ
 ตำแหน่งปัจจุบัน วิศวกรบริษัทเอกชน

ประวัติการศึกษา

ระดับ	สาขา	สถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
ปริญญาตรี	B.Sc., Materials Science	Prince of Songkla University	2547
ปริญญาโท	M.Sc., Ceramic Technology	Chulalongkorn University	2553

ประวัติการทำงาน

March-May, 2003	Scientist Trainee	Science Equipment Center, Hat Yai, Thailand
2004-2008	Research Assistant	National Metal and Materials Technology Center, Pathumtani, Thailand
January- March 2011	Research Assistant	National Metal and Materials Technology Center, Pathumtani, Thailand
March 2011-present	Engineer	Viptel, Samutprakan, Thailand

ผลงาน (Publication/Patent)

Papers in International Refereed Journals

1. R. Pornprasertsuk, O. Kosasang, K. Somroop, S. Jinawath, and F. B. Prinz, "Proton Conductivity Studies of Y-Doped Barium Zirconate: Theoretical and Experimental Approaches", *ECS Transactions*, 25(35), 367-381 (2010).
2. O. Kosasang, K. Somroop, P. Chindaudom and R. Pornprasertsuk, "Effect of doping concentration on the proton conductivity of Y-doped BaZrO₃ thin films", *ECS Transactions*, 19(27), 145-151 (2009).
3. P. Limthongkul, H. Tsuchiya, K. Somroop, M. Sansernnivet, K. Sato, and S. Charojrochkul, "Properties of Gd doped Lanthanum Cobalt Iron Oxide as Cathode for ITSOFC". *ECS Transaction*, 7(1), 1201-1206 (2007).
4. K. Somroop, R. Pornprasertsuk and S. Jinawath, "Fabrication of Y₂O₃-doped BaZrO₃ thin films by electrostatic spray deposition", *Thin Solid Films*, 519, 6408-6412 (2011).

Papers in International Proceedings

1. K. Somroop and R. Pornprasertsuk, "Fabrication of Proton Conducting Y_2O_3 -doped $BaZrO_3$ Thin Films by Electrostatic Spray Deposition", INEC 2010 - 2010 3rd International Nanoelectronics Conference, Hong Kong, Jan 3-8, 2010, Proceedings, art. No. 5425088, pp. 974-975
2. K. Somroop, S. Chorojrochkul and P. Limthongkul, "Performance of Thin Electrolyte Anode Supported SOFCs", Proceeding of the PSU International Conference on Engineering and Environment, Phuket, Thailand May 10-11, 2007, ICEE2007089

Papers in Thai Proceedings

1. K. Somroop and R. Pornprasertsuk, "Electrostatic Spray Deposition of Y_2O_3 -doped $BaZrO_3$ for Protonic Ceramic Fuel Cell Electrolyte", Proceeding of the 6th Materials Science and Technology Conference, Bangkok, Thailand, August 26-27, 2010.
2. K. Somroop, S. Chorojrochkul and P. Limthongkul, "Effect of Gas Mixture on the Performance of Anode Supported Solid Oxide Fuel Cells", Proceeding of the 3rd E-NETT Conference, Bangkok, Thailand, May 23-25, 2007, pp. ENETT2550-123
3. P. Limthongkul, H. Tsuchiya, K. Somroop, M. Sansernnivet and S. Charojrochkul, "Substituted Lanthanum Strontium Cobalt Iron Oxide as ITSOFC Cathodes", KOSEF-NRCT Workshop on Materials for Energy Harvesting, Bangkok, Thailand, Feb 5-7, 2007.
4. K. Somroop, T. Boonyaprasit, S. Pengyong, S. Charojrochkul and P. Limthongkul, "Development of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells", Proceeding of the 2nd E-NETT Conference, Nakornratchasima, July 27-29, 2006.
5. K. Somroop, P. Lowichit, S. Charojrochkul and P. Limthongkul, "Effect of Pore Formers and Ni Volume Ratio on Microstructure and Conductivity of Ni/YSZ SOFC Anode", Proceedings of 4th PSU Engineering Conference, Songkla, Thailand, December 8-9 2005, pp. MnE52-57.
6. P. Limthongkul, Y.-M. Chiang, S. Charojrochkul and K. Somroop, "Materials Selection and Design for Electrochemical Energy Production and Energy Storage Systems", Proceedings of NSTDA Conference, Pathumthani, Thailand, March 28-30, 2005.

Published Patent/ Patent Applications

- P. Limthongkul and K. Somroop, "ชุดหัววัดค่าทางไฟฟ้าในบรรยากาศควบคุมแบบแก๊สไหลผ่าน", Application no. 0801004358, August 22, 2008