

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญ และที่มาของปัญหา

จากความต้องการด้านพลังงานที่สูงขึ้น ความไม่แน่นอนในแหล่งพลังงานประเภทฟอสซิลที่คาดว่าจะกำลังจะหมดไป รวมไปถึงความตระหนักของผลของการใช้พลังงานประเภทฟอสซิลต่อภาวะโลกร้อน ได้ส่งผลให้มีความต้องการในพัฒนาการใช้พลังงานทดแทนประเภทอื่นๆ กันอย่างกว้างขวาง เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) เป็นเทคโนโลยีอีกประเภทหนึ่ง ที่ได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากเป็นเทคโนโลยีการผลิตพลังงานที่มีประสิทธิภาพในการใช้เชื้อเพลิงสูง และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยผลิตก๊าซพิษในปริมาณที่น้อยในขณะที่ใช้งาน โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (solid oxide fuel cell: SOFCs) เป็นหนึ่งในห้าชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง ที่ได้รับความสนใจอย่างสูง เพราะนอกจากจะเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพสูงแล้ว ยังมีความยืดหยุ่นในประเภทของเชื้อเพลิงที่ใช้ เพราะสามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลายประเภท เช่น ไฮโดรเจนบริสุทธิ์ ไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ ได้แก่ มีเทน หรือเชื้อเพลิงจากแหล่งพลังงานทดแทน เช่น เอทานอล หรือก๊าซชีวภาพ ได้อีกด้วย [1] อย่างไรก็ตาม เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งนี้ อุณหภูมิการใช้งานอยู่ในช่วงอุณหภูมิสูง ระหว่าง 800-1000 °C จึงต้องใช้เวลาในการอุ่นเครื่องและดับเครื่องนานขึ้น อีกทั้งยังทำให้มีอายุการใช้งานสั้น นอกจากนี้ ยังมีปัญหาเรื่องการกัดกร่อน ส่งผลให้มีความยุ่งยากในส่วนของวัสดุอุปกรณ์ประกอบ เพราะต้องใช้วัสดุที่สามารถทนอุณหภูมิสูง ทำให้ค่าใช้จ่ายของวัสดุเหล่านี้สูงขึ้น ราคาของเซลล์เชื้อเพลิงมีราคาสูงตามลำดับ ทำให้ไม่สามารถเป็นที่ยอมรับของตลาดได้ [2-4] ดังนั้น จึงได้มีความพยายามที่จะผลิตเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งสำหรับใช้ในช่วงอุณหภูมิต่ำถึงอุณหภูมิปานกลางถึงอุณหภูมิต่ำ ระหว่าง 400-600 °C เพื่อลดปัญหาเรื่องเวลาในการอุ่น และดับเครื่อง เพื่อยืดอายุการใช้งานของระบบ และที่สำคัญคือลดราคาของวัสดุที่ใช้เป็นองค์ประกอบและราคาของเซลล์เชื้อเพลิง [5-7] โดยเซลล์เชื้อเพลิงในช่วงอุณหภูมิเหมาะสมที่จะนำไปใช้สำหรับเป็นหน่วยผลิตไฟฟ้าขนาดเล็ก

การลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงโดยคงประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงไว้ จะต้องมีการปรับเปลี่ยนวัสดุหรือโครงสร้างที่มีส่วนร่วมให้การผลิตไฟฟ้าทั้งแคโทด แอโนด และอิเล็กโตรไลต์ ด้วยเหตุที่ว่า โครงสร้างเดิมของเซลล์เชื้อเพลิง และวัสดุที่เป็นส่วนประกอบของเซลล์ที่ใช้ที่อุณหภูมิสูงนั้น มีคุณสมบัติที่ไม่เหมาะสมในการทำงานที่อุณหภูมิต่ำ คุณสมบัติของแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่สำคัญคือ

- มีความเสถียรต่อสารเคมีขนาด จุลภาค และขนาดในบรรยากาศ
- มีความเสถียรต่อออกซิเดชัน คือ นำอิเล็กตรอนและออกซิเจนไอออนได้ดี
- มีความเข้ากันได้ทางด้านเคมีและค่าสัมประสิทธิ์การขยายทางความร้อน (Thermal expansion

coefficient, TEC) ใกล้เคียงกับกับส่วนอื่นๆ ของเซลล์ เช่น อิเล็กโทรไลต์ อาโนด และแผ่นนำไฟฟ้า ทั้งในขณะการผลิตและการใช้งาน

- มีรูพรุนพอเหมาะให้ก๊าซเข้าไปทำปฏิกิริยาได้สะดวก
- มีความไวในการทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าแบบรีดักชัน
- มีความแข็งแรงสูงและขึ้นรูปได้ง่าย
- เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และ
- ราคาถูก

โดยในส่วนของแคโทดนั้น ปัญหาของการใช้วัสดุดั้งเดิมที่ใช้กันอยู่ทั่วไป เป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบ perovskite ในกลุ่ม LaMnO_3 เช่น $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (LSM) ซึ่งไม่สามารถนำไฟฟ้าได้ โดยเฉพาะการนำออกซิเจนไอออน (O^{2-}) ได้ดีพอ ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์ลดลงอย่างมากเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิต่ำลง [8] วัสดุในกลุ่ม LaCoO_3 (LCO) โดยเฉพาะ $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ (LSC) จึงถูกนำมาใช้ทดแทนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้งานในช่วงอุณหภูมิปานกลาง เนื่องจากมีค่าการนำอิเล็กตรอนและ O^{2-} ที่สูง [9-12] ประมาณ 230 และ 0.2 Scm^{-1} ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 900°C อย่างไรก็ตาม ค่าการนำ O^{2-} [13] ยังมีปัญหาเรื่องค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนสูงมาก เมื่อเทียบกับส่วนประกอบอื่น เช่น อิเล็กโทรไลต์ [13, 14] ที่มีค่าประมาณ $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [15] ที่ 800°C โดยเทียบกับอิเล็กโทรไลต์ทั่วไป เช่น Gd doped CeO_2 (CGO) ซึ่งอยู่ในช่วง $13.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [16] หรือ yttria stabilized zirconia (YSZ) ที่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ต่ำกว่า ซึ่งขณะนี้นักวิจัยต่างๆ จึงมีเป้าหมายในการลดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของ LSC ลง หรือหาแคโทดที่ทำจากวัสดุอื่นมาทดแทน และสารประกอบที่มีโครงสร้างประเภท Ruddlesden-Popper (A_2BO_4) ในกลุ่ม La_2NiO_4 เป็นสารประกอบกลุ่มหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำ ใกล้เคียงกับวัสดุที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ สารประเภทนี้ เป็นวัสดุนำไฟฟ้าแบบผสมคือ นำทั้งอิเล็กตรอน และ O^{2-} โดยมีค่าการนำออกซิเจนไอออนที่ดี ทำให้มีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยามาก แต่อย่างไรก็ตาม ปัญหาหลักของสารประกอบประเภทนี้คือ ยังคงมีค่าการนำอิเล็กตรอนที่ต่ำ ประมาณ 50 S/cm ที่อุณหภูมิ 700°C เท่านั้น [17] เมื่อเทียบกับ LSM ที่มีค่าการนำอิเล็กตรอนเท่ากับ 200 Scm^{-1} ที่ 700°C [18] ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ จึงมีเป้าหมายในการพัฒนาำไฟฟ้าของสารประกอบในกลุ่ม La_2NiO_4 ให้สูงขึ้น เพื่อให้เหมาะสมสำหรับการใช้งานเซลล์เชื้อเพลิงช่วงอุณหภูมิมระหว่าง $400-600^\circ\text{C}$ โดยการแทนที่ของ La ด้วย Sr^{2+} หรือ ไอออน A^{2+} ตัวอื่นๆ ในสารประกอบ $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_4$ หรือการทำให้เกิดความไม่สมดุลในโครงสร้างของสารประกอบ เช่น การหายไปบางส่วนของ La ในสารประกอบ $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$ โดยการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจล

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- เพื่อพัฒนาแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งในกลุ่ม La_2NiO_4 ให้มีคุณสมบัติทางการนำไฟฟ้า มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน มีความเสถียรภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน ที่ความเหมาะสมในช่วงการทำงานที่อุณหภูมิไม่เกิน 600°C โดยการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจล และโดยการแทนที่ La ด้วย Sr หรือการหายไปของ La ในโครงสร้างปกติ

- เพื่อสร้างความเข้าใจในความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบทางด้านเคมีและวิธีการสังเคราะห์ต่อโครงสร้างจุลภาค คุณสมบัติทางเคมี ไฟฟ้า และไฟฟ้าเคมี เพื่อที่จะนำความรู้ไปพัฒนาสารประกอบที่มีโครงสร้างและองค์ประกอบที่เหมาะสม เพื่อจะเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้งานที่อุณหภูมิในช่วงไม่เกิน 600°C ต่อไป

- เพื่อนำความรู้ที่ได้ไปถ่ายทอดในการพัฒนาวัสดุที่นำไปผลิตเป็นเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับหน่วยผลิตไฟฟ้า ขนาดเล็กที่มีราคาถูกลงต่อไป

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ขอบเขตของงานวิจัยนี้ ครอบคลุมถึงวิธีการพัฒนา La_2NiO_4 เพื่อเพิ่มค่านำไฟฟ้าของสารประกอบด้วยการแทนที่ของ La ด้วย Sr^{2+} หรือ ไอออน A^{2+} ตัวอื่นๆ ที่เหมาะสม โดยในโครงการวิจัยนี้ จะทำการสังเคราะห์สารด้วยกระบวนการโซล-เจล (sol-gel process) เนื่องจากเป็นวิธีที่สามารถสังเคราะห์สารที่อุณหภูมิต่ำได้ โดยการควบคุมสัดส่วนของแต่ละองค์ประกอบและโครงสร้างได้ง่าย และให้สารประกอบที่มีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งมีความสำคัญ สำหรับวัสดุที่เป็นแคโทด เนื่องจากต้องการพื้นที่ผิวที่ก๊าซจะเข้ามาทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น โดยทำการศึกษา

1. ตัวแปรที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์สารประกอบโดยกระบวนการโซล-เจลประกอบด้วย

1.1 ชนิดของตัวทำละลาย

1.2 ความเข้มข้นของตัวทำละลาย

1.3 อุณหภูมิในการเกิดเจล

1.4 ระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดเจล

1.5 ปริมาณการแทนที่ La^{3+} ด้วย Sr^{2+} ต่อการเกิดเจล

1.6 ปริมาณการลดลงของ La

2. ผลกระทบของวิธีการสังเคราะห์ (โซล-เจล) ต่อปริมาณการแทนที่ Sr^{2+} และปริมาณการหายไปของ La ภายในสารประกอบ

3. ผลของปริมาณการแทนที่ Sr^{2+} และปริมาณการหายไปของ La ต่อ

3.1 คุณสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุ

3.2 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน

1.4 ทฤษฎี สมมติฐาน และ/หรือ กรอบแนวความคิดของการวิจัย

เนื่องจากการนำไฟฟ้านั้นเป็นไปตามสูตรที่แสดงในสมการที่ 1

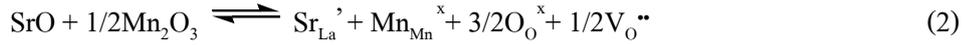
$$\sigma = \sigma_e + \sigma_i = \sum \sigma_j = \sum z_n_j e \mu_j \quad (1)$$

โดยที่

- σ = ค่าการนำไฟฟ้าของสาร (S)
- σ_e = ค่าการนำไฟฟ้าจากตัวนำประเภทอิเล็กทรอนิกส์ เช่นอิเล็กตรอนหรือโฮล
- σ_i = ค่าการนำไฟฟ้าจากตัวนำประเภทไอออนิกส์ เช่น $VO^{\bullet\bullet}$
- σ_j = ค่าการนำไฟฟ้าของตัวนำ j
- z_j = ประจุของตัวนำ j เช่นหากเป็น e- หรือ h^+ z ก็จะเท่ากับ 1
- n_j = ความหนาแน่นของตัวนำ j) จำนวน/cm³)
- e = ประจุของอิเล็กตรอน = 1.602×10^{-19} C
- μ_j = mobility ของตัวนำ j (cm²/V.sec)

ค่าการนำไฟฟ้า เป็นค่าการนำไฟฟ้ารวมระหว่างการนำไฟฟ้าจากตัวนำประเภทอิเล็กทรอนิกส์ และตัวนำแบบไอออนิกส์ และการเพิ่มค่านำไฟฟ้าสามารถเพิ่มได้โดยการเพิ่มความหนาแน่นของตัวนำ หรือ mobility ของตัวนำนั้นเอง โดยปกติแล้ว ตัวนำประเภทอิเล็กทรอนิกส์จะมี mobility มากกว่าตัวนำแบบไอออนิกส์เสมอ แนวความคิดของการวิจัยในการใช้สาร Sr ทดแทน La หรือการหายไปของ La ในส่วนที่เป็น A site เพื่อเพิ่มค่านำไฟฟ้าของสารประกอบให้เหมาะสมเพียงพอที่จะนำมาใช้เป็นแคโทดได้ที่อุณหภูมิปานกลางถึงต่ำนั้น มาจากแนวคิดด้าน defect chemistry ในการเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าด้วยการเพิ่มปริมาณความหนาแน่นของตัวนำ และการเพิ่ม mobility โดยการทดแทนไอออนที่มีค่าวาเลนซ์ต่ำกว่า หรือการหายไปของบางอะตอมในสารประกอบ ซึ่งทำให้เกิดความไม่สมดุลของประจุในสารประกอบ โดยการสมดุลจะเกิดขึ้นได้จากหลายกระบวนการ อาจจะเป็นการสมดุลแบบอิเล็กทรอนิกส์ หรือไอออนิกก็ได้ การสมดุลประจุอย่างง่าย (ไม่เกิด complex defect) โดยในที่นี้จะแสดงตัวอย่างอย่างง่ายของการแทนที่ La ด้วย Sr ในสารประกอบพวก perovskite การสมดุลของประจุอย่างง่ายสามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภทคือ

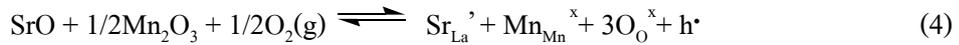
1. การสมดุลโดยการเกิดช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancies, $VO^{\bullet\bullet}$) เช่น Sr^{2+} แทนที่ La^{3+} ใน $LaMnO_3$ (สมการที่ 2)



2. การสมดุลโดยการเปลี่ยนแปลงประจุบวกของ B ให้เพิ่มขึ้น เช่น จาก 2+ เป็น 3+ ไอออนพวกนี้มักเป็นไอออนในหมู่ทรานซิชัน

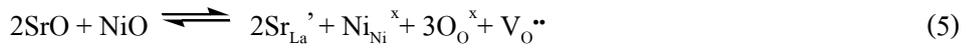


3. ในสถานะที่มีออกซิเจนมาก การสมดุลของประจุของสารอาจเกิดขึ้นในลักษณะที่เป็นแบบอิเล็กโทรอนิกส์ทั้งหมดก็ได้

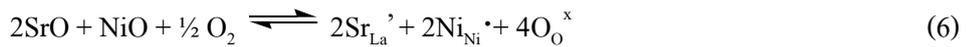


ในกรณีนี้ สำหรับสารประกอบ La_2NiO_4 การแทนที่ La^{3+} ด้วย Sr^{2+} สามารถมองกระบวนการสมดุลทางประจุได้ทั้งสามกระบวนการเช่นกันคือ

1. การสมดุลโดยการเกิดช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancies, $\text{VO}^{\bullet\bullet}$)



2. การสมดุลโดยการเปลี่ยนแปลงประจุบวกของ Ni จาก Ni^{2+} เป็น Ni^{3+}



3. ในสถานะที่มีออกซิเจนมาก การสมดุลของประจุของสารอาจเกิดขึ้นในลักษณะที่เป็นแบบอิเล็กโทรอนิกส์ทั้งหมดก็ได้



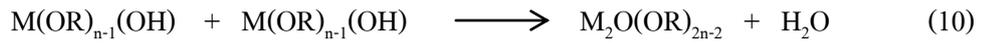
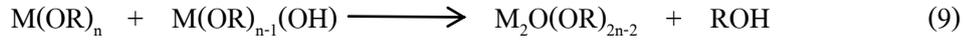
จะเห็นได้ว่า การแทนที่ด้วยสารที่มีประจุต่ำกว่านั้น สามารถเพิ่มปริมาณความหนาแน่นของตัวนำประเภทต่างๆ ได้ในกระบวนการที่ 2 แม้จะไม่มี การเพิ่มปริมาณโดยรวมของตัวนำ หากมีการเพิ่มปริมาณตัวนำชั่วคราวที่เกิดจากการโยกย้ายถ่ายเทประจุ เนื่องจากประจุบวกที่ตำแหน่ง B เกิดการเปลี่ยนแปลงประจุขึ้น ซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่า small polaron hopping [19] ทั้งนี้ กระบวนการใดจะเป็นกระบวนการหลักนั้น ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของสาร อุณหภูมิ และสภาวะบรรยากาศ เมื่อใช้งานรวมถึงกระบวนการผลิตสารอีกด้วย นอกจากนี้ ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการผลิตสารด้วยกระบวนการโซล-เจล (sol-gel process) [20] ซึ่งกระบวนการนี้ ง่ายต่อการควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยา เพราะว่า

เป็นปฏิกิริยาที่เกิดผ่านสภาวะที่เป็นสารละลายและเจด ด้วย 2 ปฏิกิริยาหลัก คือ

1. ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส



2. ปฏิกิริยาควนแน่น



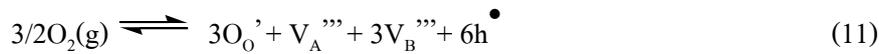
M คือ โลหะอะตอม (metal atom)

ถ้าสามารถควบคุมการเกิดปฏิกิริยาหลักทั้งสองได้ จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีพื้นที่ผิวสูงมาก การที่แคโทดมีพื้นที่ผิวสูง เชื่อว่าจะสามารถช่วยเพิ่มบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาเมื่อนำไปใช้งาน ส่งผลให้ได้ เซลล์เชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพสูง

บทที่ 2

การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (Literatures) ที่เกี่ยวข้อง

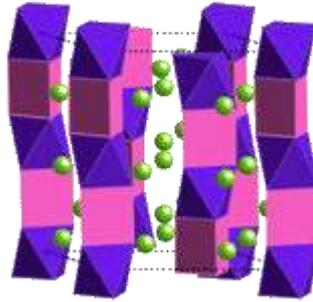
วัสดุที่เป็นแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ส่วนใหญ่มักจะทำมาจากสารประกอบพวก perovskite ของกลุ่ม LaMnO_3 ซึ่งเป็นสารประกอบที่เป็นที่นิยมใช้กันมากสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูงระหว่างอุณหภูมิ 800-1000°C ในช่วงต้นๆ นั้น สารประกอบที่ได้เริ่มทดสอบคือ LaMnO_3 หากแต่สารนี้มีค่าการนำไฟฟ้าที่ไม่เพียงพอ จึงได้มีการวิจัยเพื่อค้นหาสารอื่น เพื่อเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของแคโทดเนื่องจาก LaMnO_3 เป็นที่มีโครงสร้างแบบ perovskite (ABO_3) ซึ่งมีการนำไฟฟ้าตั้งต้นเป็นแบบ p-type ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดช่องว่างของประจุบวกได้ง่าย [20]



ดังนั้น จึงได้เกิดการทดลองเพื่อเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าด้วยการใช้ออนประจุบวกที่มีค่าประจุที่ต่ำกว่าประจุบวกของ A หรือ B ในโครงสร้างเดิม ออนที่ทำการศึกษามีหลายตัว เช่น Mg, Ca, Sr, Ba [19] จากการศึกษาพบว่า Sr^{2+} เป็นตัวที่นิยมมากที่สุด เนื่องจากมีขนาดใกล้เคียงกับ La โดย Li *et al.* ในปี ค.ศ. 1993 [21] ได้รายงานไว้ว่า ค่าการนำไฟฟ้าได้เพิ่มขึ้นเป็นแบบเส้นตรงกับปริมาณ Sr ที่เพิ่มขึ้น หากการแทนที่ La มากเกินไป จะไปทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงคือ SrZrO_3 ที่มีความต้านทานสูง อย่างไรก็ตาม ดังที่ได้กล่าวไว้ในข้างต้น LSM ก็ยังมีค่าการนำออกซิเจนไอออนที่ไม่เพียงพอ ส่งผลให้เซลล์มีความต้านสูงเมื่อใช้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 900°C ค่าการนำออกซิเจนไอออนอยู่ที่ 10^{-7} S/cm ที่อุณหภูมิ 900°C [22] จึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้เป็นแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ต้องการใช้งานในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่านั้น จึงได้มีการนำเสนอการแก้ปัญหาด้านการนำไฟฟ้าของแคโทดโดย:

1. ผสมสารที่มีค่าการนำ O^{2-} ที่ดีกับ LSM เช่น yttria stabilized zirconia (YSZ) [23]
2. ปรับเปลี่ยนไอออนในส่วนที่ตำแหน่ง B ในสารประกอบ ABO_3 เป็นไอออนตัวอื่น เช่น Co, Fe และ Ni ซึ่งในปัจจุบัน แคโทดในกลุ่ม LaCoO_3 (LCO) เป็นกลุ่มที่ได้รับความสนใจมากที่สุด เนื่องจากเหตุผลเรื่องความเสถียรและการปรับเปลี่ยค่านำไฟฟ้า ในการพัฒนาสารประกอบในกลุ่ม LaCoO_3 เพื่อเป็นแคโทดในการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำปานกลางก็เช่นกัน ได้มีการค้นพบว่า เมื่อมีการแทนที่สาร LaCoO_3 ด้วย Sr ณ ตำแหน่ง A พบว่า $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ (LSC) ให้ค่าการนำอิเล็กตรอนและ O^{2-} ที่สูงขึ้นมา โดยสารประกอบ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ มีค่าการนำไฟฟ้าสูงถึง 1300 S/cm [24] อย่างไรก็ตาม ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion coefficient, TEC) ระหว่างสารประกอบแลนทานัม-โคบอลต์ออกไซด์ที่มีการเติม Sr มีความแตกต่างจากสารประกอบอื่นๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งจัดว่าเป็นปัญหาหลัก แม้ว่าจะมีการแทนที่ของเหล็ก (Fe) ในตำแหน่งของโคบอลต์ (Co) แล้วก็ตาม [25] เนื่องจากค่าอัตราการขยายตัวทางความร้อนของแคโทดที่ใช้ในปัจจุบันมีค่าสูง และแตกต่างจากอิเล็กโทรไลต์มาก สารประกอบประเภท La_2NiO_4 เป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างที่น่าสนใจ เป็นสารที่มี

โครงสร้างประเภท Ruddlesden-Popper (K_2NiF_4 หรือ A_2BO_4) ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างแบบ Ruddlesden-Popper [26]

โครงสร้างชนิดนี้ เป็นโครงสร้างเป็นแบบชั้นสลับกันระหว่างโครงสร้างแบบ perovskite และ rocksalt ในชั้นโครงสร้างที่เป็น rocksalt ค่อนข้างเปิดและสามารถรับ O^{2-} ส่วนเกินได้ จึงมีการนำ O^{2-} ที่ตีมาก โดยมีค่าการนำ O^{2-} ต่ำกว่าสารในกลุ่ม LSCF ประมาณ 10 เท่า โดยมีค่านำ O^{2-} อยู่ในช่วง 10^{-2} S/cm [27] และค่าคงที่ในการทำปฏิกิริยาที่สูง ซึ่งสูงกว่าสารในกลุ่ม LSM หรือ LSCF ประมาณ 10 เท่า [28] เช่นกัน ซึ่งสารประกอบประเภทนี้ ได้รับการศึกษาวิจัยและมีแนวโน้มที่ดีที่จะนำมาใช้เป็นแคโทดสำหรับ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิปานกลาง เนื่องจากมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำใกล้เคียงกับวัสดุที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ แต่อย่างไรก็ตาม ปัญหาหลักของสารประกอบประเภทนี้คือ ยังคงมีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำเมื่อใช้ที่อุณหภูมิต่ำลง

ได้มีการศึกษาการแทนที่ La ด้วย Sr โดย Tai *et al.* ซึ่งได้ศึกษาวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ โดยแสดงให้เห็นว่า สารประกอบที่มีการเติม Sr ซึ่งมีค่าออกซิเดชันต่างจาก La จะช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าให้กับสารประกอบได้ [30] นอกจากนี้ ยังได้มีการศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของ $La_5(Ni_{0.59}Fe_{0.41})O_{3-d}$ โดย Knudsen *et al.* ซึ่งพบว่า ความไม่สมดุลของโครงสร้างเมื่อมีการหายไปของบางอะตอมในโครงสร้างนั้น มีผลกระทบอย่างมากต่อค่าการนำไฟฟ้า [30] ดังนั้น ในงานวิจัยชิ้นนี้ จึงได้พยายามปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบในกลุ่ม La_2NiO_4 โดยการศึกษาผลที่ได้จากการแทนที่ La ด้วย Sr และการหายไปของปริมาณ La ในโครงสร้างต่อค่าการนำไฟฟ้า เพื่อไปประยุกต์ใช้เป็นแคโทด สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งต่อไป

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมี

- Lanthanum (III) acetate hydrate (99.9% $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{La}\cdot x\text{H}_2\text{O}$)
- Strontium acetate (99.0 % $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sr}$)
- Nickel (II) acetate tetrahydrate (98% $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- Ethanolamine (97% $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$)
- Ethanol (AR grade)

3.2 เครื่องมือการวิเคราะห์

- XRD (X-ray diffractometer, JEOL, Model JDX-3530)
- SEM (JEOL, Model JSM6301F)
- 4-point probes(in house)
- Dilatometer

3.3 การเตรียมสารประกอบ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ และ $\text{La}_{2.8}\text{NiO}_4$ ด้วยวิธีกระบวนการโซล-เจล

นำสารประกอบ lanthanum (III) acetate hydrate, strontium acetate และ nickel (II) acetate tetrahydrate ด้วยอัตราส่วนดังตารางที่ 3.1 มาละลายในน้ำ (Deionized water) คนเป็นเวลาครึ่งชั่วโมง จนได้สารละลายใส เติม ethanolamine ลงในสารละลาย และคนอย่างต่อเนื่อง โดยสังเกตการคน ที่เวลาต่างๆ กัน จากนั้นตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง จับเวลาจนกระทั่งเกิดเจล จากนั้นนำเจลที่ได้ไปเผา เพื่อไล่สารประกอบอื่นๆ โดยทำได้ 2 วิธี ดังนี้

วิธีแรกนำเจลที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500°C ด้วยอัตราเร็ว 2°C ต่อนาที เพื่อไล่สารประกอบ อินทรีย์ จากนั้นนำสารที่ได้ไปบดแล้วจึงเผาที่อุณหภูมิ 900 , 1000 และ 1050°C ด้วยอัตราเร็ว 5°C ต่อนาที ส่วนวิธีที่สอง ให้นำเจลที่ได้ไปเผาโดยตรงที่อุณหภูมิ 900 , 1000 และ 1050°C ด้วยอัตราเร็ว 2°C ต่อนาที โดยไม่ต้องเผาที่ 500°C จากนั้น บดสารประกอบที่ได้ให้ละเอียดเพื่อใช้ในการทดสอบสมบัติทางกายภาพต่อไป

ตารางที่ 3.1 ตารางแสดงชื่อย่อและอัตราส่วนของสารแต่ละชนิดในสารประกอบ

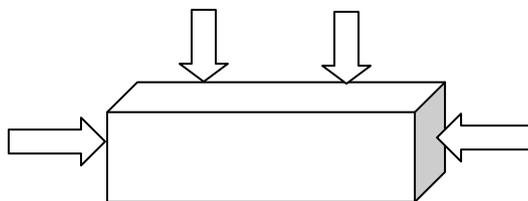
สารประกอบ	ชื่อย่อ	อัตราส่วน (mol ratio)		
		La	Sr	Ni
La_2NiO_4	LNO 200	2	-	1
$\text{La}_{1.98}\text{NiO}_4$	LNO 198	1.98	-	1
$\text{La}_{1.96}\text{NiO}_4$	LNO 196	1.96	-	1
$\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4$	LSNO 164	1.6	0.4	1
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{NiO}_4$	LSNO 128	1.2	0.8	1

3.4 วิธีการวิเคราะห์ผลลักษณะทางกายภาพ (Physical properties)

เฟส (phase) ของสารประกอบทดสอบด้วยเครื่อง X-ray diffractometer รุ่น JEOL, Model JDX-3530 โดยมี CuK_α เป็นต้นกำเนิดรังสี X-ray และวัดค่า 2θ ตั้งแต่ $20-80^\circ$

3.5 วิธีการวัดค่าการนำไฟฟ้าด้วย 4-point probe

นำสารประกอบที่ได้จากการเตรียมไปอัดขึ้นรูปแท่งให้ได้ขนาดยาว 7 มิลลิเมตร มีหน้าตัดประมาณ 3×4 ตารางมิลลิเมตร ด้วยแรงดัน 300 psi ไปเผาที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ด้วยอัตราเร็ว 5°C ต่อนาที จากนั้น จึงนำสารประกอบที่ได้มาขัดด้วยกระดาษทรายให้ได้ผิวหน้าที่เรียบเสมอกันทุกด้าน ก่อนนำไปวางในเครื่องมือ 4-point probe ดังรูปที่ 3.1 โดยถูกครadle อันแสดงถึงลวด Pt ของเครื่อง ซึ่งต้องแตะกับชิ้นงาน และทา Pt เหลวทั้ง 4 ด้านเพื่อให้แน่ใจว่าสัมผัสกับชิ้นงาน ก่อนนำไปวัดค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิตั้งแต่ $30-850^\circ\text{C}$



รูปที่ 3.1 แสดงลักษณะการวางตัวอย่างในการวัดค่าการนำไฟฟ้า

3.6 วิธีการวัดค่าการขยายตัวทางความร้อนด้วย Dilatometer

นำสารประกอบที่ได้จากการเตรียมไปอัดขึ้นรูปแท่งให้ได้ขนาดยาวไม่น้อยกว่า 10 มิลลิเมตร ด้วยแรงดัน 300 psi หลังจากนั้นนำสารประกอบที่ขึ้นรูปไปเผาที่ 1200°C นาน 5 ชั่วโมง ด้วยอัตราเร็ว 5°C ต่อนาที นำสารประกอบที่ได้มาขัดด้วยกระดาษทรายให้ได้ผิวหน้าที่เรียบเสมอกันทุกด้าน ก่อนนำไปวัดค่าการขยายตัวทางความร้อนด้วยเครื่อง Dilatometer โดยวัดตั้งแต่อุณหภูมิ 30-1000°C ด้วยอัตราเร็ว 3°C ต่อนาที

บทที่ 4

ผลการทดลอง

4.1 ผลจากตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการโซล-เจล

ในงานวิจัยชิ้นนี้ ได้นำกระบวนการโซล-เจลมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุที่จะนำไปใช้เป็นแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งที่ใช้ในช่วงอุณหภูมิปานกลาง โดยตัวแปรที่สำคัญ และเกี่ยวข้องกับกระบวนการนี้ที่ได้ศึกษามีดังนี้ อัตราส่วนของ La ต่อ น้ำ ซึ่งใช้เป็นตัวทำละลาย, ระยะเวลาการเกิดเจล, อุณหภูมิ และ ชนิดของ template ตัวแปรแรกที่ได้ศึกษาคือ อัตราส่วนของ La ต่อ น้ำ จากการศึกษพบว่า ตัวแปรนี้มีผลกระทบอย่างมากต่อการเกิดเจลของสารประกอบ เมื่อมีการลดปริมาณของ La ในสารประกอบ การใช้ตัวทำละลายน้ำมีปริมาณน้อยลง เมื่อเทียบกับการใช้ La 2 โมล ตัวอย่างเช่น ในสารประกอบ LNO 200 จะใช้อัตราส่วนถึง 1:189 แต่ถ้าลดปริมาณของ La ลงเหลือเพียง 1.2 โมล (ในสารประกอบ LSNO 128) อัตราส่วนก็จะลดลงเหลือเพียง 1:240 ซึ่งสาเหตุเนื่องมาจากสมบัติในการละลายของสารตั้งต้น Lanthanum(III) acetate ละลายในตัวทำละลายได้ยาก เมื่อเทียบกับสารตั้งต้นตัวอื่นๆ ดังนั้น เมื่อใช้ในอัตราส่วนที่น้อยลงก็จะยิ่งทำให้อัตราส่วนของน้ำที่ใช้ลดลงด้วย นอกจากนี้ น้ำไม่เพียงแต่ใช้เป็นตัวทำละลาย แต่ยังมีผลต่อการเกิดเจลในกระบวนการโซล-เจล ซึ่งต้องเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและคอนเดนเซชัน ดังนั้น ปริมาณน้ำต้องมีพอประมาณ ไม่มากหรือน้อยจนเกินไป

ตัวแปรตัวถัดมาก็คือ template โดยในงานวิจัยชิ้นนี้ ได้เลือกใช้เอทานอลามีน(Ethanolamine) เป็น template เพราะจากการศึกษาโดย Xie *et al.* [11] ยืนยันว่า เอทานอลามีนเป็นสารที่เรียกว่า complexation reagent ที่มีประสิทธิภาพ โดยช่วยให้เจลที่ได้มีความแข็งแรง และมีโครงสร้าง 3 มิติ ที่ดี ซึ่ง Xie ได้ใช้เอทานอลามีนในการลดอัตราเร็วของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ที่เกี่ยวข้องในกระบวนการโซล-เจล ของ $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (BBT)

ตัวแปรที่ทำการศึกษาต่อไปคือ ระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดเจล ซึ่งจากการทดลองหลังจากการเติมเอทานอลามีน คนให้เป็นเนื้อเดียวกันเป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง และตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง พบว่า ใช้เวลา 12 ชั่วโมง จะได้เจลที่แข็งแรง ถ้าน้อยกว่า 12 ชั่วโมง จะไม่เกิดเจล ได้เพียงสารละลายขุ่นหนืด แต่ถ้าตั้งทิ้งไว้มากกว่า 12 ชั่วโมง พบว่า จะมีชั้นของน้ำเกิดขึ้นเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของโซล-เจล

ดังนั้น สารประกอบ La_2NiO_4 สามารถเกิดเจลที่อุณหภูมิห้อง โดยมีเอทานอลามีน (Ethanolamine) เป็น template และใช้เวลา 12 ชั่วโมง ในการเกิดเจล เจลที่ได้มีลักษณะดังแสดงในรูป 4.1 และตารางที่ 4.1 แสดงตัวแปรที่ใช้ในกระบวนการโซล-เจล ของสารประกอบต่างๆ



รูปที่ 4.1 แสดงเจลที่ได้ของสารประกอบ La_2NiO_4

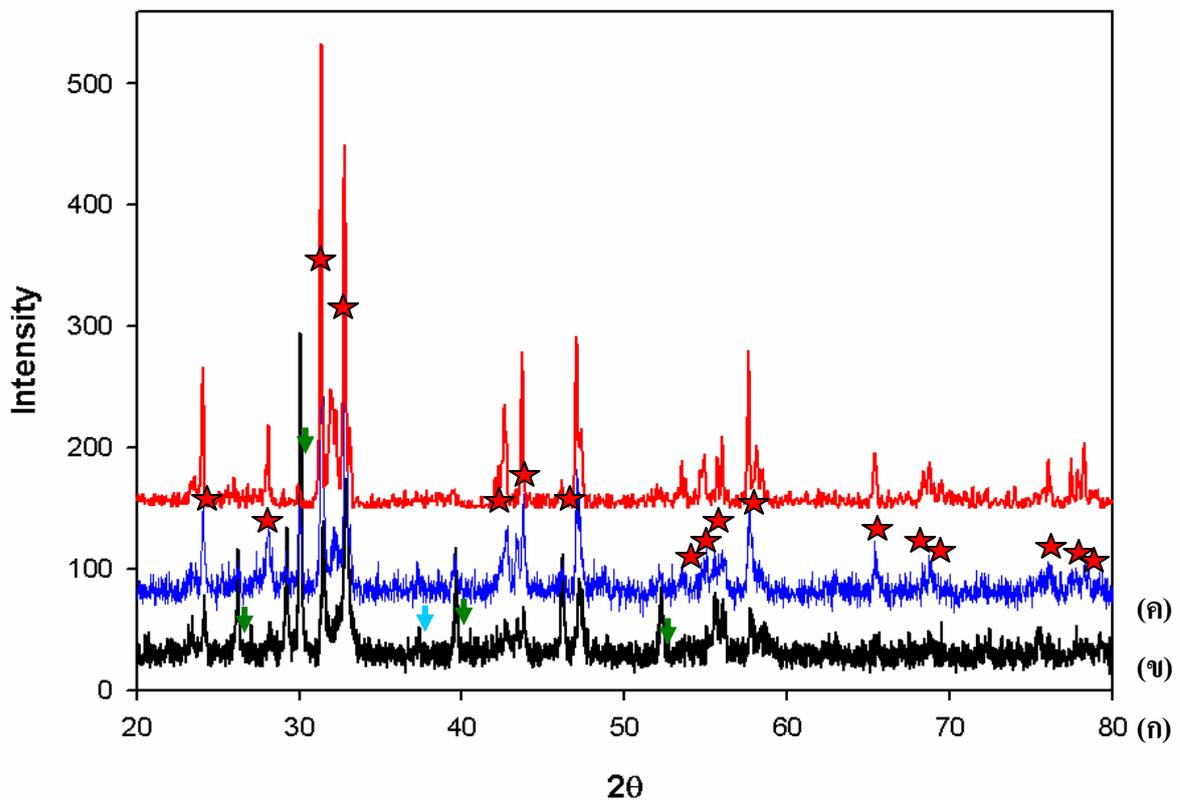
ตารางที่ 4.1 ตัวแปรที่ใช้ในกระบวนการ โชล-เจล ของสารประกอบต่างๆ

สารประกอบ	ชื่อย่อ	ชนิดของตัวแปร			
		อัตราส่วน La:น้ำ (ต่อโมล)	Template	อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	ระยะเวลาการเกิดเจล (ชั่วโมง)
La_2NiO_4	LNO 200	1:189	เอทานอลามีน	30	12
$\text{La}_{1.98}\text{NiO}_4$	LNO 198	1:191	เอทานอลามีน	30	12
$\text{La}_{1.96}\text{NiO}_4$	LNO 196	1:193	เอทานอลามีน	30	12
$\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4$	LSNO 164	1:208	เอทานอลามีน	30	12
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{NiO}_4$	LSNO 128	1:240	เอทานอลามีน	30	12

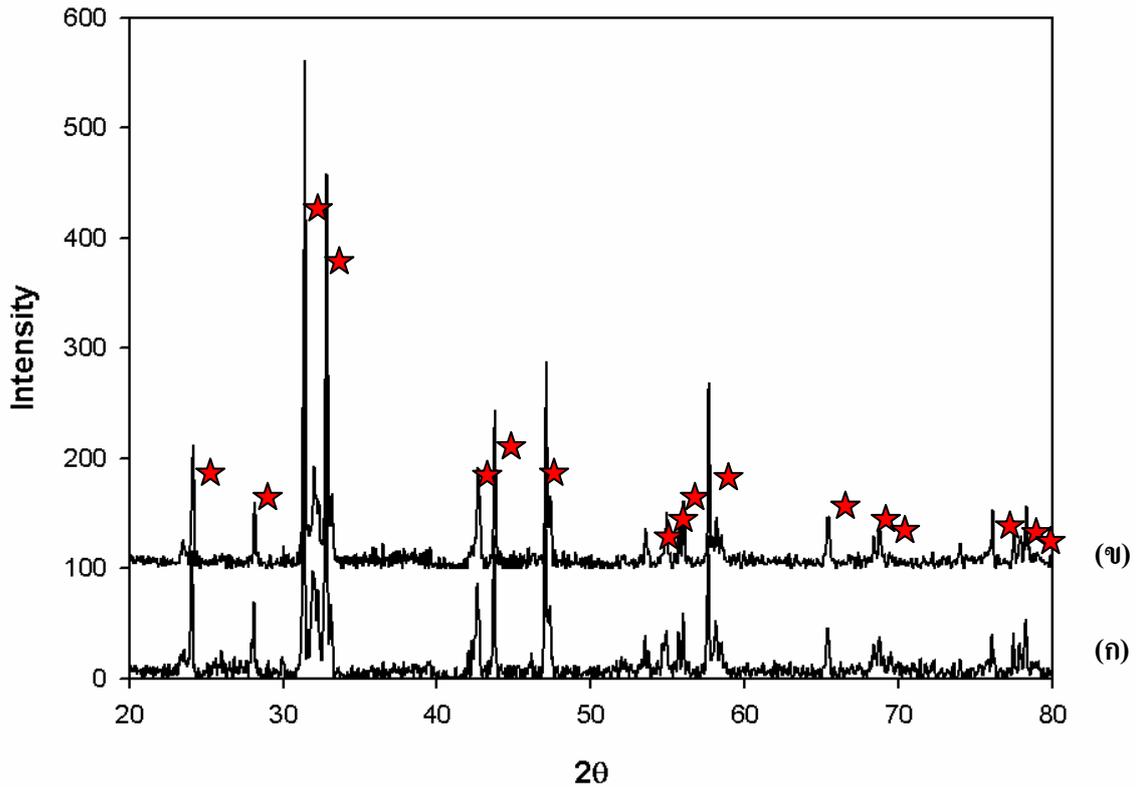
4.2 การศึกษาการเกิดเฟสของสารประกอบ

จากการทดลองในขั้นต้น เจลที่ได้จะถูกนำไปเผาและได้ผงของสารประกอบ La_2NiO_4 โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบระหว่าง 2 วิธี ดังนี้ วิธีแรกนำเจลที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500°C ด้วยอัตราเร็ว 2°C ต่อนาที เพื่อไล่สารประกอบอินทรีย์ จากนั้นนำสารที่ได้ไปบดแล้วจึงเผาที่อุณหภูมิ 900 , 1000 และ 1050°C ด้วยอัตราเร็ว 5°C ต่อนาที ส่วนวิธีที่สองให้นำเจลที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 900 , 1000 และ 1050°C ด้วยอัตราเร็ว 2°C ต่อนาที โดยไม่ต้องเผาที่ 500°C และบดสารประกอบที่ได้ให้ละเอียด โดยเมื่อทำตามวิธีแรกพบว่า การเผาเจลที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากเผาไล่สารที่ 500°C จะให้ผลลัพธ์เป็นสารประกอบ La_2NiO_4 (PDF card no. 34-0314) ในกรณีที่เผาที่อุณหภูมิ 900°C พบว่า ยังมี La_2O_3 (PDF card no. 05-0602) และ NiO (PDF card

no. 47-1049) ปะปนอยู่ด้วย ซึ่งถ้าเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1000°C จะได้กราฟที่สูงขึ้นและแคบลง จนกระทั่งเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1050°C กราฟของ La_2O_3 และ NiO จะหายไป เหลือเฉพาะกราฟของ La_2NiO_4 ดังแสดงในรูป 4.2 นอกจากนี้ ยังพบว่า การเผาเจลดตามวิธีที่ 2 ซึ่งไม่มีการเผาไล่สารที่ 500°C แต่เป็นการเผาเจลดโดยตรงที่อุณหภูมิ 1050°C ให้ผลการทดลองไม่ต่างจากวิธีแรก ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ซึ่งเป็นการลดขั้นตอน และประหยัดพลังงาน แสดงให้เห็นว่า อุณหภูมิมีความสำคัญมากต่อการเกิดเฟสของสารประกอบ ซึ่งสามารถยืนยันผลการทดลองนี้ได้จากการศึกษาของ Wen *et al.* [12] ดังนั้นในงานวิจัยนี้ วิธีที่เหมาะสมคือการเผาเจลดโดยตรงที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.2 แสดงผล XRD ของสารประกอบ LNO 200 ที่เผาที่อุณหภูมิ 500°C ก่อนนำไปเผาที่อุณหภูมิ (ก) 900°C , (ข) 1000°C , และ (ค) 1050°C (★ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, ▼ La_2O_3 , ▽ NiO)



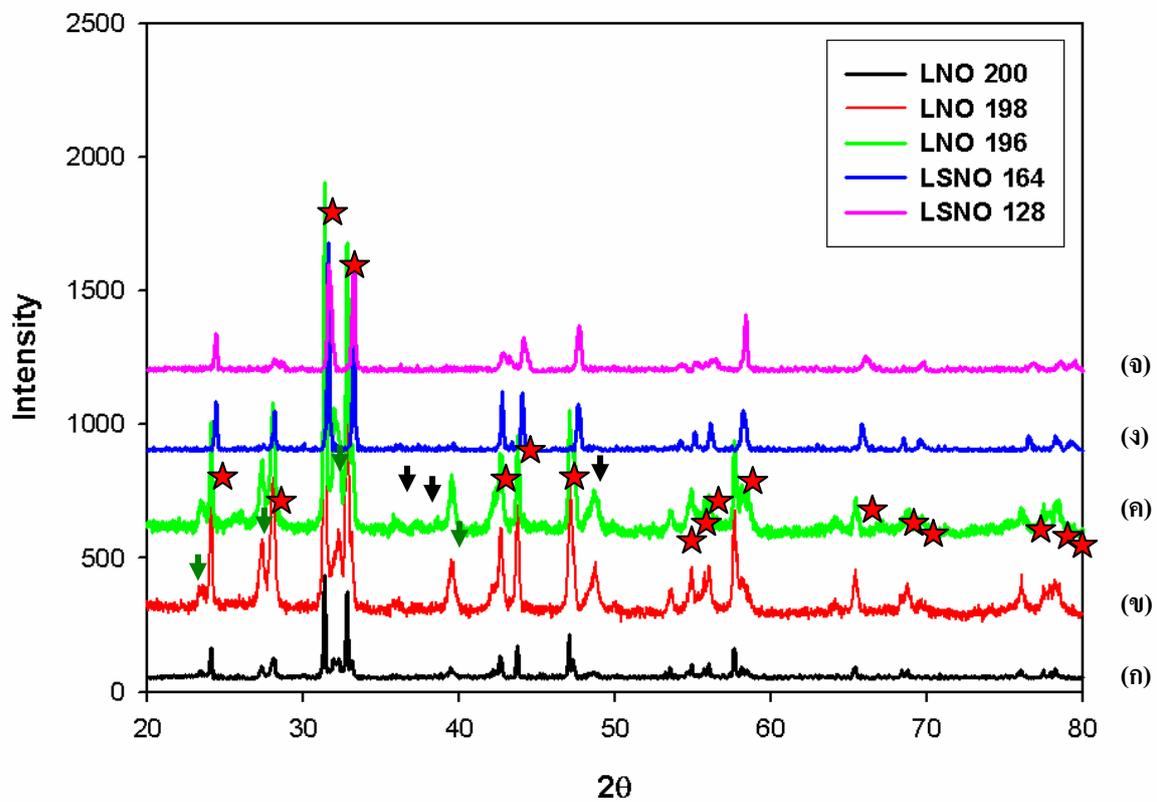
รูปที่ 4.3 แสดงผล XRD ของสารประกอบ LNO 200 (ก) เผาที่อุณหภูมิ 500°C ตามด้วย 1050°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ (ข) เผาโดยตรงที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (★ La_2NiO_4)

4.3 การศึกษาผลของส่วนประกอบภายในของสารประกอบ

4.3.1 ผลของปริมาณ Sr ที่ใช้ในการแทนที่

รูปที่ 4.4 (ง) และ (จ) แสดงผลของ XRD ของสารประกอบของ $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4$ (LSNO 164) และ $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{NiO}_4$ (LSNO 128) ที่แสดงถึงโครงสร้างแบบ tetragonal ของสารประกอบ La_2NiO_4 (PDF card no. 34-0314) ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่า Sr ที่เติมเข้าไปแทนที่ La ได้เข้าไปอยู่ในโครงสร้างของสารประกอบ อย่างไรก็ตาม การเติม Sr เข้าไปในโครงสร้างกลับให้สารประกอบที่แสดงถึงโครงสร้างของ Ruddlesden-Popper เพียงเฟสเดียว เพราะเมื่อเทียบกับสารประกอบ La_2NiO_4 (LNO 200) ซึ่งไม่มีการเติม Sr ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.4 (ก) ที่ยังคงมีเฟสอื่นนอกเหนือจาก Ruddlesden-Popper คือ Perovskite (LaNiO_3) (PDF card no. 34-1028) ปะปนอยู่เล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องมาจากเหตุผลที่ว่า โดยทั่วไป สารประกอบ La_2NiO_4 จะมีเลขออกซิเดชันของ La เท่ากับ +3 และของ Ni เท่ากับ +2 แต่ในบรรยากาศปกติ เลขออกซิเดชันของ Ni มีโอกาสเป็นไปได้ทั้ง +2 และ +3 (Amow *et al.*) [15]

ทำให้โครงสร้างของสารประกอบประเภทนี้ไม่เสถียร จึงมีโอกาสเกิดเฟสของ LaNiO_3 ซึ่งเลขออกซิเดชันของ Ni เท่ากับ +3 แต่เมื่อมีการเติม Sr ซึ่งมีเลขออกซิเดชัน เท่ากับ +2 ซึ่งมีค่าน้อยกว่าของ La จึงทำให้เกิดการเหนี่ยวนำในสารประกอบให้มีเลขออกซิเดชันของ Ni เพิ่มขึ้น ซึ่งอยู่ในช่วงระหว่าง +2 กับ +3 จึงทำให้เป็นการเพิ่มโอกาสการเกิดสารประกอบ La_2NiO_4 และลดการเกิด สารประกอบ LaNiO_3 ในขณะเดียวกัน ถ้าเพิ่มปริมาณ Sr มากขึ้น โอกาสทำให้โครงสร้างสูญเสียเสถียรภาพก็มีเช่นกัน ซึ่งเริ่มพบได้ใน LSNO 128 (Nei *et al.*) [14] โดยที่ลักษณะของพีคแสดงให้เห็นว่า เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ Sr ตำแหน่งของพีคจะเลื่อนไปเล็กน้อยทางด้านที่มีค่า 2θ มากกว่า ซึ่งผลที่ได้ก็เป็นไปในแนวทางเดียวกับ Vashook *et al.* [13] ที่ได้ศึกษาสารประกอบของ $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$



รูปที่ 4.4 แสดงผล XRD ของสารประกอบ (ก) LNO 200, (ข) LNO 198, (ค) LNO 196, (ง) LSNO 164, และ (จ) LSNO 128 เผาที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
(★ Ruddlesden-Popper, ▼ Perovskite (ABO_3) และ ▾ NiO)

4.3.2 ผลของปริมาณ La ที่หายไป

รูปที่ 4.4 (ข) และ (ค) แสดงผลของ XRD ของสารประกอบ $\text{La}_{1.98}\text{NiO}_4$ (LNO 198) และ $\text{La}_{1.96}\text{NiO}_4$ (LNO 196) ที่แสดงถึงโครงสร้างแบบ tetragonal ของสารประกอบ La_2NiO_4 (PDF card no.

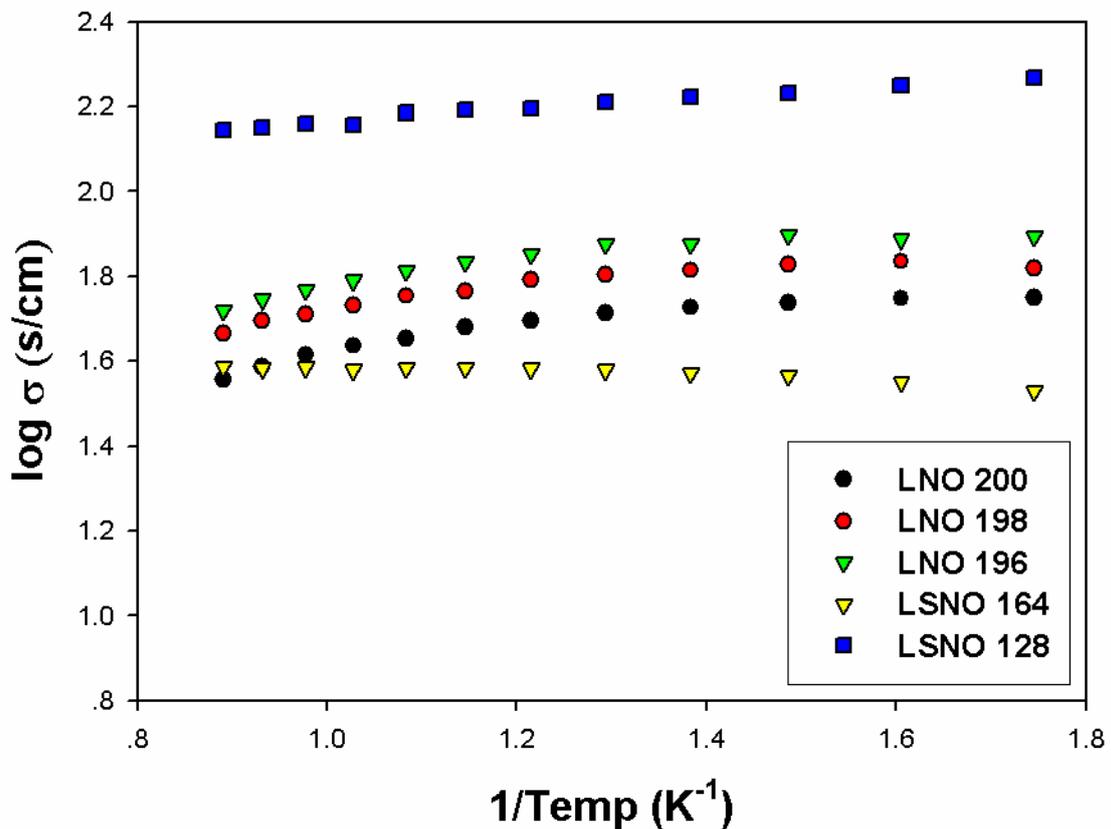
34-0314) เมื่อปริมาณของ La หายไปมากขึ้น จะสังเกตได้ว่า กราฟที่ได้จะกว้างมากขึ้น และปรากฏเฟสอื่นคือ NiO (PDF card no. 47-1049) และ LaNiO_3 (PDF card no. 34-1028) ที่ปะปนมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับ LNO 200 เนื่องจากมีอัตราส่วนเข้าใกล้อัตราส่วนทางเคมีมากขึ้น แต่ไม่มีการเลื่อนตำแหน่งของพีคที่เกิดขึ้น (Knudsen *et al.*) [16]

4.4 การศึกษาค่าการนำไฟฟ้า

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ LNO 200, LNO 198, LNO 196, LSNO 164 และ LSNO 128 และ รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้า ($\log \sigma$) กับค่าส่วนกลับของอุณหภูมิ (K^{-1}) ซึ่งผลการทดลองแสดงถึงค่าการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นเมื่อมีการหายไปของ La ในสารประกอบ และเมื่อเทียบ LNO 196 กับ LNO 200 ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้า เท่ากับ 50 S/cm ที่ 700°C (Amow *et al.*) [15] โดยการหายไปของ La เพิ่มขึ้น ค่าการนำไฟฟ้าก็จะเพิ่มขึ้นด้วย โดยแค่เพียง 0.02 โมล ที่ La หายไปในสารประกอบ LNO 196 ค่าการนำไฟฟ้าสามารถปรับปรุงได้ถึง 60 S/cm ที่ 700°C เนื่องจากเกิดช่องว่างภายในโครงสร้าง ซึ่งช่องว่างที่เกิดขึ้นช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้า แต่ไม่มากนัก เนื่องจากมีเฟสอื่นปะปนอยู่ ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นไม่สูงมากนัก (Knudsen *et al.*) [16] ในขณะที่สารประกอบที่มีการแทนที่ La ด้วย Sr จะให้ผลที่แตกต่างออกไป โดยเมื่อเติม Sr ไปเพียง 0.02 โมล ในสารประกอบ LSNO 164 ค่าการนำไฟฟ้าจะมีค่าลดลงเหลือเพียง 38 S/cm แต่ถ้า Sr เพิ่มมากขึ้นจนถึงจุดหนึ่ง ค่าการนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นอย่างมาก ดังจะเห็นได้ในสารประกอบ LSNO 128 ที่มีการเติม Sr ไปถึง 0.04 โมล ค่าการนำไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นเท่ากับ 143 S/cm เหตุการณ์เช่นนี้ Li *et al.* [16] ได้ให้คำอธิบายไว้ว่า เนื่องจากค่าการนำไฟฟ้าที่ได้ นั้น มาจากหลายสาเหตุ โดยการนำไฟฟ้า ที่เกิดจากช่องว่าง จะแสดงในกรณีที่ Sr ที่มีปริมาณน้อยกว่า 0.25 โมล ซึ่งในกรณีนี้ผลจากช่องว่างที่เกิดมีผลน้อยในการเพิ่มค่าการนำไฟฟ้า ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของ LSNO 164 มีค่าลดลง แต่ถ้าในกรณีที่ Sr มีปริมาณมากกว่า 0.25 โมล ค่าการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น ไม่ได้มาจากช่องว่างเพียงอย่างเดียว แต่ยังมีมาจากการที่ Sr ที่เติมเข้าไป เหนี่ยวนำให้เกิดช่องว่างที่มาจาก การหายไปของออกซิเจนเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นอย่างมาก

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (°C)	ค่าการนำไฟฟ้า, σ (S/cm)				
	LNO 200	LNO198	LNO196	LSNO164	LSNO128
300	56	66	78	34	185
350	56	68	77	36	178
400	55	67	79	37	170
450	53	65	75	37	167
500	52	64	75	38	162
550	49	62	71	38	157
600	48	58	68	38	156
650	45	57	65	38	153
700	43	54	62	38	143
750	41	51	58	38	144
800	39	50	56	38	141
850	36	46	52	39	139



รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้า ($\log \sigma$) กับค่าส่วนกลับของอุณหภูมิ (K^{-1})

4.5 การศึกษาค่าการขยายตัวทางความร้อน

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของสารประกอบ LNO 200, LNO 198, LNO 196, LSNO 164, และ LSNO 128 ในช่วงอุณหภูมิ 400-700°C จากการทดลองพบว่า LNO 200 ให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนน้อยที่สุด ($15.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) โดยเหตุผลที่ทำให้มีค่าน้อยสุดคือเป็นสารประกอบที่มีช่องว่างในโครงสร้างน้อยที่สุด (Tai *et al.*) [17] โดยที่สารประกอบที่มีการหายไปของ La มีอัตราการเพิ่มของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนน้อยกว่าสารประกอบที่มีการแทนที่ด้วย Sr โดยถ้ามีปริมาณการหายไปมากขึ้น หรือปริมาณของ Sr เพิ่มขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนก็จะเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากมีปริมาณช่องว่างในโครงสร้างมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ได้ก็ยังคงมีค่าใกล้เคียงกับ Gd doped CeO_2 (CGO) ที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งอยู่ในช่วง $13.1-13.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [16] มากกว่าแคโทดที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของสารประกอบ

สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)				
LNO 200	LNO198	LNO196	LSNO164	LSNO128
15.1	15.5	15.9	16.5	17.1

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

สารประกอบที่มีโครงสร้างแบบ tetragonal ของ La_2NiO_4 สามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้กระบวนการโซล-เจลที่อุณหภูมิห้อง โดยมีเอทานอลามีน (Ethanolamine) เป็น template โดยใช้ระยะเวลาการเกิดเจล 12 ชั่วโมง มีน้ำเป็นตัวทำละลาย โดยไม่ต้องใช้ตัวทำละลายประเภทสารอินทรีย์ ทำให้ไม่เป็นพิษต่อร่างกายและสิ่งแวดล้อม โดยน้ำจะถูกใช้ในอัตราส่วนที่น้อยลงเมื่อมีปริมาณของ La ลดลง เจลที่ได้ถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สารประกอบ La_2NiO_4 ที่ได้จากการแทนที่ La ด้วย Sr จะมีโครงสร้างที่เสถียรกว่าสารประกอบที่มีการหายไปของ La ซึ่งส่งผลกระทบต่อค่าการนำไฟฟ้า โดยค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบที่มีการหายไปของ La จะมีอัตราการเพิ่มขึ้นน้อยกว่าสารประกอบที่ได้จากการแทนที่ La ด้วย Sr ที่มีการปะปนของสารอื่นน้อยกว่า ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าที่มากที่สุดได้จากสารประกอบ LSNO 128 ที่มีค่าสูงถึง 143 S/cm ที่อุณหภูมิ 700°C นอกจากนี้ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของสารประกอบยังมีค่าใกล้เคียงกับวัสดุที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์อีกด้วย ซึ่งแคลโทดในปัจจุบันยังเป็นปัญหา สำคัญเช่นกัน

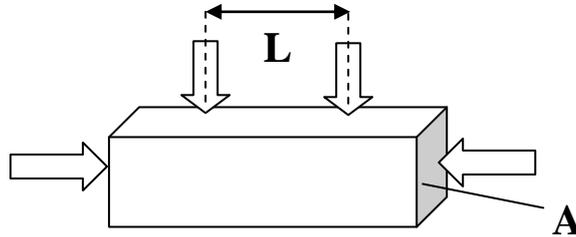
ดังนั้น แคลโทดที่เป็นสารประกอบ La_2NiO_4 ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้กระบวนการโซล-เจล จึงมีคุณสมบัติที่ดี ในการนำมาใช้เป็นแคลโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง แต่อย่างไรก็ตาม ค่าการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นอย่างมากของสารประกอบที่ได้จากการแทนที่ La ด้วย Sr ซึ่งมีปริมาณของ Sr มากกว่า 0.25 โมล ยังเป็นเรื่องที่ต้องหาเหตุผลเพิ่มเติม

บรรณานุกรม

1. S.C. Singhal, K. Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, Elsevier, Oxford, 2003.
2. R.M. Ormerod, Chem. Soc. Rev., 32 (2003) 17.
3. N. Minh, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 563.
4. L.S. Wang and S.A. Barnett, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) L89.
5. I. Yasuda, K. gasawara, M. Hishinuma, T. Kawada, M. Dokiya, Solid State Ionics 86-88 (1996) 1197.
6. Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto, M. Miura, N. Yamazoe, Solid state Ionics 48 (1991) 207.
7. L.M. Tai, M. M. Nasrallah, H.U. Anderson, D. M. Sparlin, S. R. Sehlin, Solid State Ionics 76 (1995) 259.
8. M. L. Fontaine, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Tailhades, Journal of Power Source 156 (2006) 33.
9. V.V. Kharton, E.V. Tsipis, A.A. Yaremchenko, J.R. Frade, Solid State Ionics 166 (2004) 237.
10. S. Bilger, E. Syskakis, A. Naoumidis, H. Nickel, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 964.
11. D. Xie, W. Pan, Materials Letters 57 (2003) 2970.
12. H. Wen, S. Dong, P. He, Z. Wang, H. Zhou, X. Zhang, J. Am. Ceram. Soc. (2007).
13. V. Vashook, J. Zosel, T.-L. Wen, U. Guth, Solid State Ionics 177 (2006) 1827.
14. H.W. Nie, T.-L. Wen, S.R. wang, Y.S. Wang, U. Guth, V. Vashook, Solid State Ionics 177 (2006) 1929.
15. G. Amow, I.J. Davidson, Electrochemical Society Proceedings (2005-07) 1745.
16. J. Knudsen, P.B. Friehling, N. Bonanos, Solid State Ionics 176 (2005) 1563.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก วิธีคำนวณค่าการนำไฟฟ้า



$$\sigma = \frac{L}{R A}$$

σ = ค่าการนำไฟฟ้า

L = ความยาวระหว่าง probe 2 อันทางด้านบนของชิ้นงาน

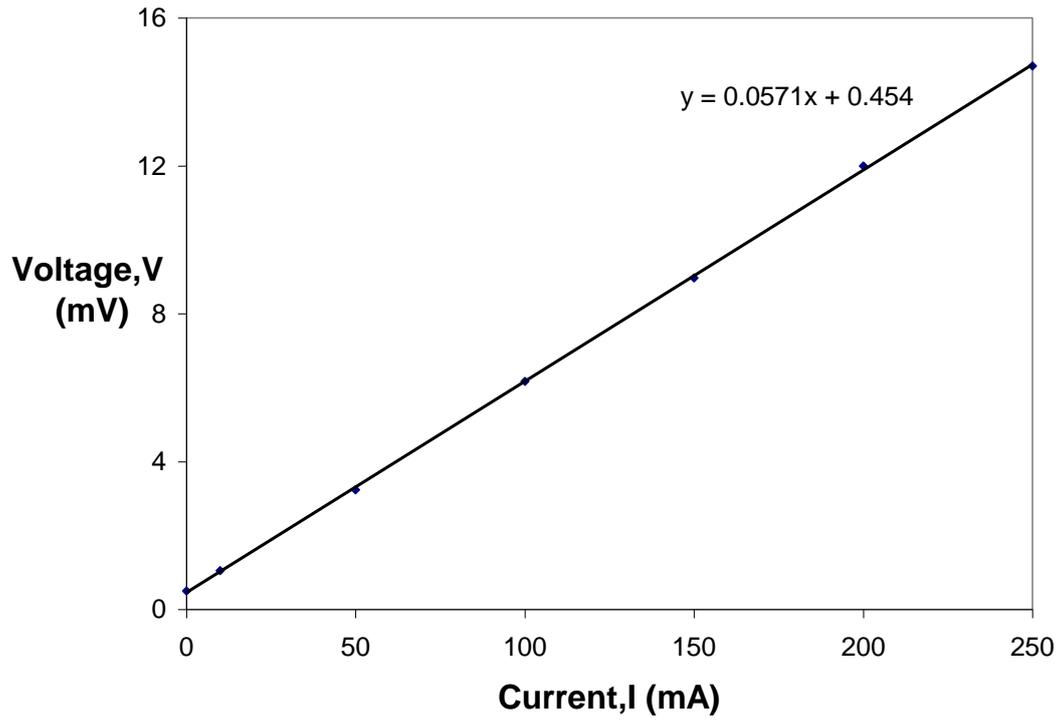
R = ค่าความต้านทาน

A = พื้นที่หน้าตัดของด้านที่มี probe 2 อัน

กระแสไฟฟ้าถูกให้เข้าไปที่ชิ้นงาน ดังนี้ 10, 50, 100, 150, 200 or 250 mA จากนั้นจะสามารถวัดค่าความต่างศักย์ที่แต่ละค่ากระแสที่ให้ สุดท้ายจะได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสและความต่างศักย์ โดยที่ความชันของกราฟจะเป็นค่าความต้านทาน

ตัวอย่าง: Calculation of the electrical conductivity of LGSCF 60446 at 700°C.

กระแส (mA)	ความต่างศักย์ (mV)
0	0.495
10	1.049
50	3.232
100	6.165
150	8.968
200	11.995
250	14.695



$$R = \text{Slope} = 0.0571 \, \Omega$$

$$L = 0.235 \, \text{cm}$$

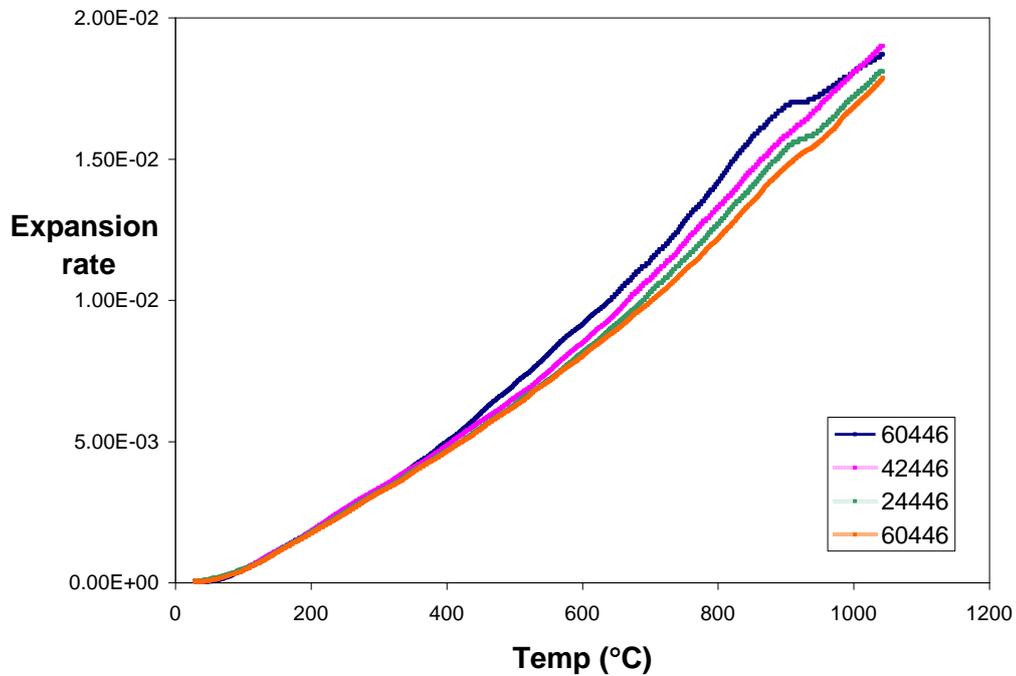
$$A = 0.1848 \, \text{cm}^2$$

ดังนั้นค่าการนำไฟฟ้า คือ

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{0.235}{0.0571 \times 0.1848} \\ &= 22.27 \, \text{S/cm} \end{aligned}$$

ภาคผนวก ข วิธีคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน

จากการทดลองจะได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการขยายตัวทางความร้อนกับอุณหภูมิ



$$\text{Expansion rate} = (\Delta L/L) \times 100\%$$

ดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน คือ

$$\text{TEC} = \text{Slope} = \Delta \text{Expansion rate} / \Delta \text{temp}$$

Stainless steel
reactor