



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การขึ้นรูปและสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้
อิตรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนตและแบเรียมซีเรียมเซอร์โคเนต
เป็นอิเล็กโทรไลต์โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต

โดย ผศ. ดร. รจนา พรประเสริฐสุข และคณะ

1 กรกฎาคม พ.ศ. 2557

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การขึ้นรูปและสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดหน้าโปรตอนที่ใช้
อิตรียมไดโอบาเรียมเซอร์โคเนตและแบเรียมซีเรียมเซอร์โคเนต
เป็นอิเล็กโทรไลต์โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต

คณะผู้วิจัย

สังกัด

- | | |
|---------------------------------|---|
| 1. ผศ.ดร.รจนา พรประเสริฐสุข | ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย |
| 2. นางสาวมะนาว ปิยวรไพบุลย์ | ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย |
| 3. นางสาวธนาภรณ์ อยู่มั่นธรรมมา | ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย |
| 4. รศ.ดร.สุพัตรา จินาวัฒน์ | ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย |

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

สารบัญ

สารบัญ	3
สารบัญรูป	5
สารบัญตาราง	7
บทคัดย่อ	8
Abstract	10
1 วัตถุประสงค์ของโครงการ	12
2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	12
3 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	14
3.1 การเตรียมชิ้นงานแอโนดชนิด NiO-BYZ	14
3.2 การเตรียมสารละลายของสารตั้งต้นสำหรับชั้นรูปฟิล์มบาง BYZ	17
3.3 การขึ้นรูปฟิล์มบาง BYZ ด้วยเทคนิคการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต	17
3.3.1 การศึกษาอุณหภูมิการเผาแคลไซน์สารตั้งต้น	18
3.3.2 การศึกษาผลของตัวแปรในการขึ้นรูปต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบาง BYZ	18
3.3.3 ผลของการเพิ่มชั้นแอโนดรูพรุนต่ำต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BYZ	22
3.3.4 ผลของตัวแปรการขึ้นรูปและการเผาของแผ่นรองแอโนดชนิด BN90:10 ที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BYZ	25
3.4 การเตรียมสารละลายของสารตั้งต้นสำหรับชั้นรูปฟิล์มบาง BCZY	29
3.5 ผลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีต่อเฟสของผงที่เตรียมจากสารละลาย A33:67 และ B40:60	31
3.6 ผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY เมื่อใช้สารละลาย B40:60 พอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO ₂ /Si	33
3.7 ผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรองแอโนด	37
3.7.1 การเตรียมแผ่นรองแอโนดชนิด NiO ผสม BCZY	37
3.7.2 ผลของการขึ้นรูปฟิล์มลงบนแผ่นรองแอโนด N-BCZY และ การปิดรูพรุนของแผ่นรองแอโนดด้วยตัวพาทมิก 38	38
3.7.3 ผลของการเพิ่มชั้นแผ่นรองแอโนดรูพรุนต่ำ	39
3.8 ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมี	41
3.8.1 การขึ้นรูปเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน	41

3.8.2	ผลของประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90	42
4	สรุปผลการวิจัย	44
5	ปัญหา อุปสรรค และข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต.....	46
	ภาคผนวก.....	47
1.	ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ และการนำเสนอผลงาน	47
2.	การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์.....	48
3.	การเชื่อมโยงทางวิชาการกับนักวิชาการอื่นๆ ทั้งในและต่างประเทศ.....	48
4.	ความเห็นและข้อเสนอแนะ.....	49
	เอกสารแนบ	50

สารบัญรูป

รูปที่ 1	แผนภาพแสดงกระบวนการเตรียมผง BYZ โดยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	14
รูปที่ 2	ผลการวิเคราะห์เฟสของผง BYZ ด้วยเทคนิค XRD.....	15
รูปที่ 3	แผนภาพแสดงขั้นตอนการขึ้นรูปแผ่นรองแอโนด NiO-BYZ	15
รูปที่ 4	โครงสร้างจุลภาคของผิวและแบบตัดขวางของแผ่นรองแอโนด NiO:BYZ ที่อัตราส่วน 60:40 %โดยน้ำหนัก หลังเผาผนึก.....	16
รูปที่ 5	โครงสร้างจุลภาคของผิวและแบบตัดขวางของแผ่นรองแอโนดที่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่ำอยู่บนผิวหลังเผาผนึกที่ 1500 °C โดยอัตราส่วนของ BYZ:NiO ในแผ่นแอโนดรูพรุนต่ำที่ 50:50 70:30 และ 90:10 ตามลำดับ	16
รูปที่ 6	ผลของการละลายเมื่อผสมสารตั้งต้นลงในตัวทำละลายผสมระหว่าง deionized water และ butyl carbitol ใน อัตราส่วน 100:0 ถึง 0:100.....	17
รูปที่ 7	กราฟ XRD ของผงที่เตรียมจากสารละลายสูตรที่ 2 ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 1000 – 1400 องศาเซลเซียส	18
รูปที่ 8	โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BYZ ที่ความเข้มข้นต่างกัน (a) 0.05 mol/L (b) 0.08 mol/L (c) 0.1 mol/L	19
รูปที่ 9	โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BYZ ที่ขึ้นรูปโดยมีความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มกับฐานรองต่างกัน (a) 5 กิโลโวลต์ (b) 8 กิโลโวลต์ (c) 10 กิโลโวลต์ (d) 12 กิโลโวลต์ (e) 15 กิโลโวลต์ (f) 20 กิโลโวลต์.....	20
รูปที่ 10	โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบาง BYZ หลังเผาผนึกพร้อมที่อุณหภูมิ 1500 °C เมื่อขึ้นรูปที่อุณหภูมิแผ่นรองในช่วง 200-250 °C	22
รูปที่ 11	โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BYZ ที่มีอัตราส่วนชั้นแอโนดรูพรุนต่ำต่างกัน (a) BN50:50 (b) BN70:30 (c) BN90:10.....	23
รูปที่ 12	ภาพตัดขวางของฟิล์ม BYZ ที่มีอัตราส่วนชั้นแอโนดรูพรุนต่ำต่างกัน (a) BN50:50 (b) BN70:30 (c) BN90:10.....	23
รูปที่ 13	กราฟ XRD ของฟิล์มบาง BYZ ที่พอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสติดบนแผ่นรองแอโนด BN90:10	24
รูปที่ 14	โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่พอกพูนบนแผ่นรองแอโนดที่ใช้ความดันในการอัดขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดชนิด BN90:10 ที่ (a) 20 เมกะพาสกาล (b) 60 เมกะพาสกาล.....	26
รูปที่ 15	โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่พอกพูนบนแผ่นรองแอโนดที่มีการเติมแป้งในชั้นแอโนดต่างกัน (a) ไม่เติมแป้ง (b) แป้ง 5%โดยน้ำหนัก (c) แป้ง 10%โดยน้ำหนัก (d) แป้ง 20%โดยน้ำหนัก	27
รูปที่ 16	โครงสร้างจุลภาคของ (a) แผ่นรองแอโนดที่ pre-sintering อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ก่อน ESD (b) แผ่น รองแอโนดที่ pre-sintering อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ก่อน ESD (c) ฟิล์ม BYZ บน แผ่นรองแอโนดที่ pre-sintering อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส หลังเผาผนึกพร้อม 1500 องศาเซลเซียส (d) ฟิล์ม BYZ บนแผ่น รองแอโนดที่ pre-sintering อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส หลังเผาผนึกพร้อม 1500 องศาเซลเซียส.....	28

รูปที่ 17 ลักษณะของสารแขวนลอยและสารละลายที่ใช้สารตั้งต้นชุด A โดยมีสัดส่วนของตัวทำละลายโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol ต่างกัน.....	30
รูปที่ 18 ลักษณะของสารแขวนลอยและสารละลายที่ใช้สารตั้งต้นชุด B โดยมีสัดส่วนของตัวทำละลายโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol ต่างกัน.....	31
รูปที่ 19 XRD pattern ของผงที่เตรียมจากสารละลาย A33:67 ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 950 - 1350 องศาเซลเซียส.....	32
รูปที่ 20 XRD pattern ของผงที่เตรียมจากสารละลาย B40:60 ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 950 - 1350 องศาเซลเซียส.....	33
รูปที่ 21 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยมีอุณหภูมิแผ่นรองต่างกัน (a) 200 องศาเซลเซียส (b) 250 องศาเซลเซียส (c) 300 องศาเซลเซียส (d) 350 องศาเซลเซียส โดยใช้สารตั้งต้นชนิด B40:60.....	35
รูปที่ 22 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยมีระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองต่างกัน (a) 4 เซนติเมตร (b) 6 เซนติเมตร (c) 8 เซนติเมตร โดยใช้สารตั้งต้นชนิด B40:60.....	36
รูปที่ 23 ภาพจำลองแผ่นรองแอโนดต่างชนิดกัน (a) ชนิด N-BCZY (b) ชนิด NB10:90 (c) ชนิด NB30:70 (d) ชนิด NB50:50.....	38
รูปที่ 24 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มหลังเผาที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ที่ขึ้นรูปลงบนแผ่นรองแอโนดต่างชนิดกัน (a) แผ่นรองแอโนด N-BCZY ที่ไม่ได้ผ่านการปิดรูพรุน (b) แผ่นรองแอโนด N-BCZY ที่ผ่านการปิดรูพรุนด้วยตัวพาหมึก.....	39
รูปที่ 25 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY ที่พอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนของแผ่นรองที่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่ำต่างชนิดกัน หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ยืนไฟนาน 10 ชั่วโมง (a) ชนิด NB10:90 (b) ชนิด NB30:70 (c) ชนิด NB50:50.....	40
รูปที่ 26 ภาพตัดขวางของฟิล์ม BCZY ที่พอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนของแผ่นรองแอโนดที่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่ำต่างชนิดกัน หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ยืนไฟนาน 10 ชั่วโมง (a) ชนิด NB10:90 (b) ชนิด NB30:70 (c) ชนิด NB50:50.....	40
รูปที่ 27 XRD pattern แบบมุมต่ำของฟิล์ม BCZY ที่ขึ้นรูปบนแผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90 หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ยืนไฟนาน 10 ชั่วโมง.....	41
รูปที่ 28 ภาพจำลองเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน.....	41
รูปที่ 29 เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเซลล์เดี่ยว (fuel cell test station).....	42
รูปที่ 30 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90 ในช่วงอุณหภูมิการทดสอบ 550 - 700 องศาเซลเซียส.....	44
รูปที่ 31 ภาพตัดขวางของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90 หลังการทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีในช่วงอุณหภูมิ 400 - 700 องศาเซลเซียส.....	44

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1 ตัวแปรที่เหมาะสมในการขึ้นรูปฟิล์มบาง BYZ บนแผ่นรองแอโนด BN โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต	21
ตารางที่ 2 ผลของตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์มบาง BYZ โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตบนแผ่นรองแอโนดชนิด BN90:10 หลังเผาผนึกที่ 1500 °C	25
ตารางที่ 3 สัดส่วนของตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย	30
ตารางที่ 4 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO ₂ /Si ของสารละลายชุด B.....	33
ตารางที่ 5 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อเฟสและโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตของสารละลาย A33:67 และ B40:60	38
ตารางที่ 6 แรงดันวงจรเปิดและกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ใช้เป็นแอโนด	43

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG558014

ชื่อโครงการ: การขึ้นรูปและสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้ยิตเรียมโคปแบเรียมเซอร์โคเนตและแบเรียมซีเรียมเซอร์โคเนตเป็นอิเล็กโทรไลต์โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน: ผศ.ดร.รจนา พรประเสริฐสุข ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

อีเมล : rojana.p@chula.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 กรกฎาคม 2555 – 1 กรกฎาคม 2557

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อขึ้นรูปเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้ Y-doped BaZrO₃ (หรือ BYZ) และ Y-doped Ba(Ce,Zr)O₃ (หรือ BCZY) เป็นอิเล็กโทรไลต์ โดยขั้นตอนการขึ้นรูปเซลล์เดี่ยวเริ่มต้นจากการหาตัวแปรที่เหมาะสมในการขึ้นรูปฟิล์มอิเล็กโทรไลต์ชนิด BYZ และ BCZY ลงบนแผ่นแอโนดชนิด NiO-BYZ และ NiO-BCZY ตามลำดับ ด้วยเทคนิคการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต เมื่อได้ฟิล์มอิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนาแน่นสูงหลังการเผาผนึกพร้อมชิ้นงานแล้ว คณะผู้วิจัยจะทา Pt paste ลงบนผิวของอิเล็กโทรไลต์เพื่อใช้เป็นแคโทดของเซลล์เดี่ยว จากนั้นจึงทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าวที่อุณหภูมิการทำงานระดับกลาง (400-700 °C)

การดำเนินงานของโครงการในช่วงเวลา 2 ปีที่ผ่านมา คณะผู้วิจัยได้เริ่มการทดลองจากการขึ้นรูปอิเล็กโทรไลต์ชนิด BYZ บนแผ่นรองแอโนดชนิด NiO:BYZ (อัตราส่วน 60:40 โดยน้ำหนัก) โดยในขั้นตอนแรกคณะผู้วิจัยได้ทำการเตรียมสารละลายสำหรับการขึ้นรูปฟิล์ม BYZ และปรับตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปด้วยวิธีการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต ได้แก่ อุณหภูมิแผ่นรอง ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ระยะระหว่างหัวเข็มถึงฐานรอง ความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มและฐานรอง และ อัตราการไหลของสารละลาย ผลการทดลองที่ได้พบว่าฟิล์ม BYZ ที่ขึ้นรูปบนแผ่นรองแอโนดมีรูพรุนจำนวนมาก แม้ว่าคณะผู้วิจัยจะพยายามแก้ปัญหาโดยการปรับเปลี่ยนตัวแปรการขึ้นรูป และเพิ่มชั้นแอโนดรูพรุนต่ำ (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ NiO:BYZ ของชั้นแอโนดรูพรุนต่ำเท่ากับ 50:50 30:70 และ 10:90) บนผิวของแผ่นรองแอโนดเดิม แต่ยังคงเกิดปัญหาของรอยแตกในฟิล์ม เนื่องจากการหดตัวที่ไม่สัมพันธ์กันระหว่างชั้นแอโนดและฟิล์ม BYZ จึงทำให้ไม่สามารถขึ้นรูปเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนได้

ต่อมาคณะผู้วิจัยได้ทำการขึ้นรูปของฟิล์ม BCZY ลงบนแผ่นรอง SiO₂/Si ก่อนเพื่อหาตัวแปรการขึ้นรูปที่เหมาะสม แล้วใช้ตัวแปรดังกล่าวทำการขึ้นรูปฟิล์ม BCZY บนแผ่นรองแอโนดชนิด NiO-BCZY ที่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่ำ (อัตราส่วนเดียวกับกรณีฟิล์ม BYZ) ผลการทดลองที่ได้พบว่าคณะผู้วิจัยสามารถขึ้นรูปฟิล์ม BCZY ที่มีความหนาแน่นสูงและไม่มียอยแตกลงบนแผ่นรองแอโนดที่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่ำ (NiO:BCZY ที่ 10:90 โดยน้ำหนัก) และสามารถขึ้นรูป

เซลล์เดี่ยวของเชื้อเพลิงที่ใช้ BCZY เป็นอิเล็กโทรไลต์ได้สำเร็จ โดยค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์เดี่ยวที่อุณหภูมิการทำงาน 550-700 °C โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงและก๊าซออกซิเจนเป็นตัวออกซิแดนต์ อยู่ในช่วง 1.0-3.0 mW/cm²

คำหลัก : แบเรียมซีเรียมเซอร์โคเนต แบเรียมเซอร์โคเนต ฟิล์มบาง การพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน

Abstract

Project Code: MRG558014

Project Title: Fabrication and Performance of Protonic Ceramic Fuel Cells using Y-doped BaZrO₃ and Ba(Ce,Zr)O₃ as Electrolytes by Electrostatic Spray Deposition

Investigator : Asst. Prof.Dr. Rojana Pornprasertsuk, Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University

E-mail Address: rojana.p@chula.ac.th

Project Period: 2 July 2012 - 1 July 2014

This research work focuses on the fabrication of protonic ceramic fuel cell (PCFC) which uses Y-doped barium zirconate (BYZ) and Y-doped barium cerium zirconate (BCZY) as an electrolyte. The BYZ and BCZY thin films were fabricated by electrostatic spray deposition (ESD) on the NiO-BYZ and NiO-BCZY anode substrates, respectively. To fabricate a PCFC single cell, Pt paste was applied on the surface of BYZ or BCZY electrolyte as a cathode. The performance of the single cells was then analyzed at the operating temperatures of 400-700 °C.

For BYZ fabrication on 60 wt% NiO-40 wt% BYZ anode substrates, the first step involved the preparation of precursor solution and optimization of ESD parameters (i.e. substrate temperature, precursor concentration, nozzle-to-substrate distance, applied voltage and solution flow rate). The microstructure analysis showed that the sintered BYZ films on NiO-BYZ substrates had low density with several pores on the surfaces. The research team tried to solve the problem by introducing the anode functional layer which contained the lower weight fraction of NiO:BYZ (10:90, 30:70 and 50:50) on top of the 60 wt% NiO-40 wt% BYZ anode substrate. However, after sintering, the BYZ surfaces contained some cracks due to the shrinkage mismatch between the substrates and electrolytes. Thus, the PCFC single cell using BYZ as an electrolyte could not be fabricated.

The preparation of BCZY precursor and the optimization of ESD parameters for BCZY thin film fabrication on SiO₂/Si wafers were then performed. By employing the optimized ESD parameters of BCZY deposited SiO₂/Si wafers, the BCZY thin films were then fabricated on 60 wt% NiO-40 wt% BCZY substrates with the anode functional layers (AFLs) at lower weight fractions of NiO:BCZY (10:90, 30:70 and 50:50, referred to as NB10:90, NB30:70 and NB50:50, respectively). The microstructure analysis showed that the

dense BCZY film with no crack was finally achieved the NB10:90 anode substrate. The PCFC single cell using BCZY as an electrolyte was then fabricated. By using hydrogen gas as a fuel and oxygen gas as an oxidant, the maximum power densities of 1.0-3.0 mW/cm² was then achieved at the operating temperatures of 550-700°C.

Keywords: barium zirconate, barium cerium zirconate, thin film, electrostatic spray deposition, protonic ceramic fuel cell

1 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- เพื่อหาตัวแปรในการขึ้นรูปฟิล์มบาง $\text{BaY}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (BYZ) และ $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) ที่เหมาะสม (เช่น ความเข้มข้นของสารละลาย อุณหภูมิแผ่นรอง ความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงแผ่นรอง) เพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีความหนาแน่นสูง
- เพื่อขึ้นรูปฟิล์มบาง BYZ และ BCZY ที่มีความหนาท่ำกว่า 5 ไมโครเมตรบนแผ่นรองแอโนดชนิด NiO-BYZ และ NiO-BCZY ตามลำดับ ด้วยเทคนิคการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต
- เพื่อขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ใช้ BYZ และ BCZY เป็นอิเล็กโทรไลต์ซึ่งสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำกลาง (400-700 °C)

2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ขั้นที่ 1 เดือนที่ 1-2 เตรียมอุปกรณ์และสารเคมีและสืบค้นวรรณกรรม

- เตรียมอุปกรณ์และสารเคมีเพื่อใช้ในโครงการวิจัย
- สืบค้นวรรณกรรมเกี่ยวกับการขึ้นรูปฟิล์มบางด้วยเทคนิคการพอกพูนด้วยไฟฟ้าสถิต และเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน

ขั้นที่ 2 เดือน 3-4: การขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดชนิด NiO ผสม Y-doped BaZrO_3 (BYZ)

- เตรียมผง BYZ โดยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
- ผสม NiO:BYZ ในอัตราส่วน 60:40 โดยน้ำหนัก จากนั้นผสมแป้งข้าวโพดในอัตราส่วน 10% โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีบอลมิลล์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- ขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดชนิด NiO-BYZ-flour เป็นเม็ดที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.3 ซม โดยการอัดแบบทิศทางเดียวด้วยความดัน 20 MPa
- ขึ้นรูปแอโนดที่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่ำที่มีสัดส่วนของ NiO-BYZ น้อยลงและไม่ผสมแป้ง
- เผาแผ่นรองแอโนดทั้งหมดที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- วิเคราะห์เฟสและโครงสร้างจุลภาคของแผ่นรองแอโนดด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) และ Scanning Electron Microscopy (SEM) ตามลำดับ
- เปรียบเทียบโครงสร้างจุลภาคของผิวและแบบตัดขวางระหว่างแผ่นรองแอโนดที่มีและไม่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่ำ

ขั้นที่ 3 เดือน 5-12: ศึกษาผลของตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์มบาง BYZ ด้วยเทคนิคการพอกพูนแบบไฟฟ้าสถิตต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BYZ บนแผ่นรองแอโนด

- ปรับตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์มบาง BYZ ลงบนแผ่นรองแอโนดให้ได้ฟิล์มที่มีความหนาแน่นสูง
- เผาผนึกร่วมชิ้นงานที่อุณหภูมิ 1350-1500 °C
- วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานด้วยเทคนิค SEM

ขั้นที่ 4 เดือน 13-15: ปรับปรุงวิธีขึ้นรูปแอโนดสำหรับฟิล์ม BYZ และเตรียมสารตั้งต้นและขึ้นรูปฟิล์ม BCZY ลงบนแผ่นรอง SiO₂/Si

- ปรับปรุงวิธีขึ้นรูปแอโนดสำหรับฟิล์ม BYZ โดยการลดอุณหภูมิการเผาผนึกและปรับอุณหภูมิการเผา pre-sintering ให้เหมาะสม
- เริ่มเตรียมสารละลายสำหรับการขึ้นรูปฟิล์ม BCZY โดยใช้สารตั้งต้น 2 กลุ่ม คือ (i) BaCl₂·2H₂O + YCl₃·6H₂O + Zr(C₅H₇O₂)₄ + Ce(C₅H₇O₂)₃·3H₂O and (ii) Ba(C₂H₃O₂)₂ + Y(C₂H₃O₂)₃·4H₂O + Zr(C₅H₇O₂)₄ + Ce(C₅H₇O₂)₃·3H₂O ละลายในสารละลายผสมของน้ำปราศจากไอออน และ butyl carbitol ที่สัดส่วนต่างๆ
- เลือกสารละลายที่มีความเสถียรมากที่สุดมาใช้ในการขึ้นรูปโดยการพอกพูนแบบไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO₂/Si โดยการปรับตัวแปร เช่น อุณหภูมิแผ่นรอง ระยะระหว่างหัวเข็มและฐานรอง และความต่างศักย์ให้ได้ฟิล์มที่มีความหนาแน่นสูง
- ศึกษาปัจจัยการขึ้นรูปที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY หลังเผาผนึก

ขั้นที่ 5 เดือน 16-17: เตรียมขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดชนิด NiO-BCZY

- เตรียมผง BCZY ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็งของผง BaCO₃ CeO₂ ZrO₂ และ Y₂O₃
- ผสมผง NiO และ BCZY ในอัตราส่วน 60:40 โดยน้ำหนัก และเติมแป้งในปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีบอลมิลล์ในตัวกลางชนิด Isopropanol เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- อัดขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดแบบทิศทางเดียวที่ความดัน 20 MPa
- แผ่นรองแอโนดบางส่วนจะเพิ่มชั้นแอโนดรูพรุนต่ำที่มีส่วนผสมของ NiO:BCZY ที่ 50:50 30:70 และ 10:90 โดยน้ำหนัก โดยการอัดแบบทิศทางเดียวร่วมกับแผ่นรองแอโนดที่มี NiO:BCZY ในอัตราส่วน 60:40 โดยน้ำหนัก ที่ความดัน 20 MPa
- เผาผนึกแผ่นรองแอโนดทั้งหมดที่อุณหภูมิ 800-1000 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- ศึกษาโครงสร้างจุลภาคและเฟสของชิ้นงานด้วยเทคนิค SEM และ XRD

ขั้นที่ 6 เดือน 18-21: ปรับตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์ม BCZY ด้วยเทคนิคการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต

- ทดลองขึ้นรูปฟิล์ม BCZY บนแผ่นรองแอโนดที่เตรียมในขั้นที่ 5 โดยเริ่มต้นจากการใช้ตัวแปรที่ดีที่สุดในการขึ้นรูปฟิล์ม BCZY บนแผ่นรอง SiO₂/Si ในขั้นที่ 4 และปรับตัวแปรเพิ่มเติมตามความเหมาะสม
- เผาผนึกร่วมชิ้นงานที่ประกอบด้วยชั้นแอโนดและฟิล์ม BCZY

- ศึกษาโครงสร้างจุลภาคและเฟสของฟิล์ม BCZY บนชั้นแอโนดด้วยเทคนิค XRD และ SEM และปรับตัวแปรการขึ้นรูปให้ได้ฟิล์มที่มีความหนาแน่นสูง

ขั้นที่ 7 เดือนที่ 22-23: การขึ้นรูปและทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว

- ได้ฟิล์มบางของอิเล็กโทรไลต์บนแผ่นรองแอโนด
- ทา Pt paste บนผิวของอิเล็กโทรไลต์เพื่อใช้เป็นแคโทด
- ทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยวที่ได้ที่อุณหภูมิ 400-700 °C
- เปรียบเทียบแผนภาพ I-V ของเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิการทำงานต่างๆ

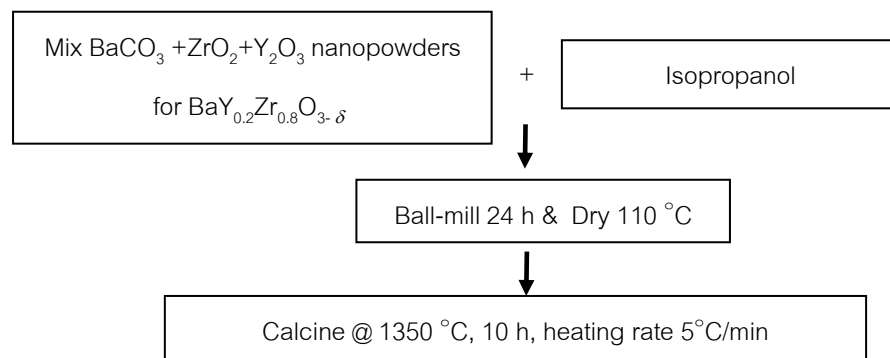
ขั้นที่ 8 เดือนที่ 24: วิเคราะห์และเปรียบเทียบผลของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว และเขียนรายงานฉบับสมบูรณ์

- วิเคราะห์และเปรียบเทียบผลของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว
- สรุปผลการทดลอง เตรียมรายงานฉบับสมบูรณ์ และเตรียมบทความวิจัยลงตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

3 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

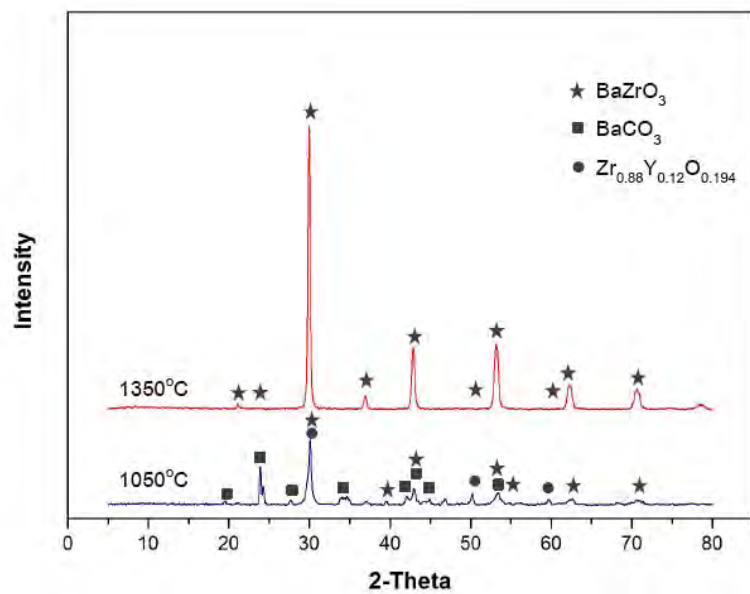
3.1 การเตรียมชั้นงานแอโนดชนิด NiO-BYZ

คณะผู้วิจัยได้เตรียมผง BYZ จากปฏิกิริยาสถานะของแข็งของผงออกไซด์ BaCO_3 , ZrO_2 และ Y_2O_3 ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร ตามขั้นตอนในรูปที่ 1



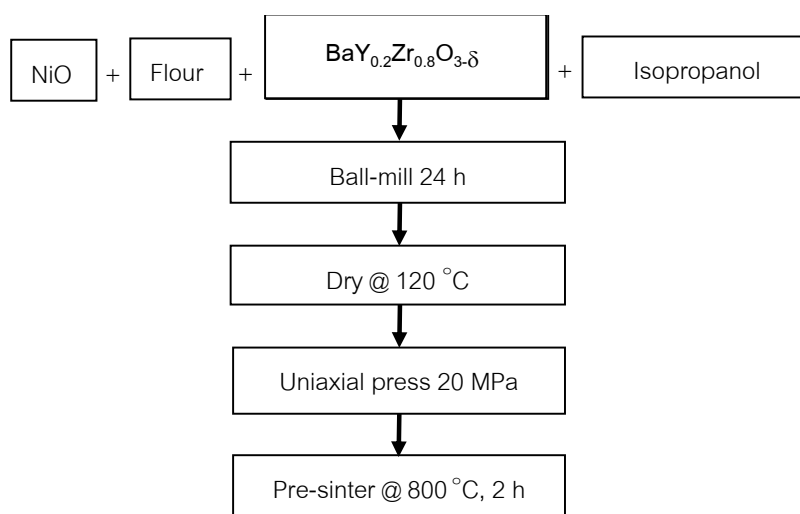
รูปที่ 1 แผนภาพแสดงกระบวนการเตรียมผง BYZ โดยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

หลังจากการเผาแคลไซต์ผงออกไซด์ผสมของ BaCO₃, Y₂O₃ และ ZrO₂ ที่อุณหภูมิ 1350 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นทดสอบเฟสของผงออกไซด์ที่ได้ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าการเผาแคลไซต์ข้างต้นสามารถให้ผงออกไซด์ของ Y-doped BaZrO₃ ดังแสดงในรูปที่ 2

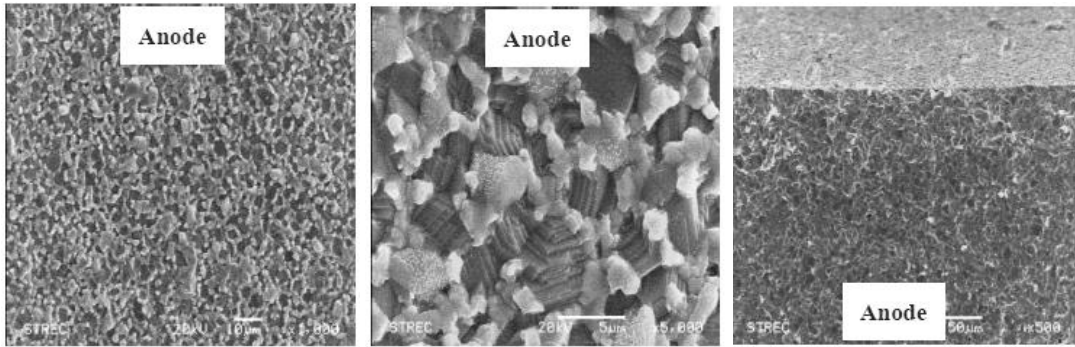


รูปที่ 2 ผลการวิเคราะห์เฟสของผง BYZ ด้วยเทคนิค XRD

จากนั้นเมื่อผสม BYZ และ NiO ในอัตราส่วน 40:60 โดยน้ำหนักและอัดชิ้นงานแบบทิศทางเดียวที่ความดัน 20 MPa และเผาที่อุณหภูมิ 800 °C ตามขั้นตอนในรูปที่ 3 ชิ้นงานแอโนดที่ได้มีลักษณะโครงสร้างภายนอกและโครงสร้างจุลภาคบนผิวและภาพตัดขวางดังแสดงในรูปที่ 4 ซึ่งจากรูปจะเห็นว่าแอโนดมีขนาดเกรนค่อนข้างสม่ำเสมอและมีการผสมกันระหว่าง NiO และ BYZ ที่สม่ำเสมอ

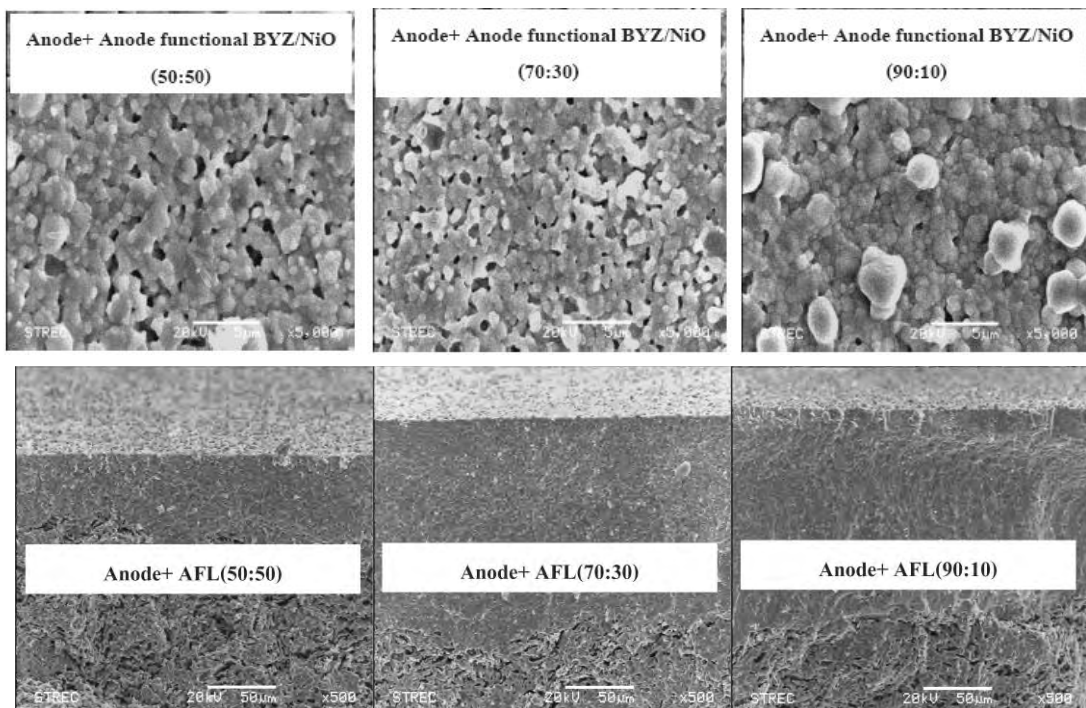


รูปที่ 3 แผนภาพแสดงขั้นตอนการขึ้นรูปแผ่นรอกแอโนด NiO-BYZ



รูปที่ 4 โครงสร้างจุลภาคของผิวและแบบตัดขวางของแผ่นรองแอโนด NiO:BYZ ที่อัตราส่วน 60:40 % โดยน้ำหนัก หลังเผาผืนึก

สำหรับแผ่นรองแอโนดที่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่ำ (anode functional layer) ในอัตราส่วนของ BYZ:NiO ที่ 50:50 70:30 และ 90:10 โดยน้ำหนัก หลังจากการเผาจะพบว่าบนผิวของแอโนดชั้นรูพรุนต่ำจะมีความพรุนตัวน้อยลงเมื่อสัดส่วนของ NiO น้อยลง (รูปที่ 5)

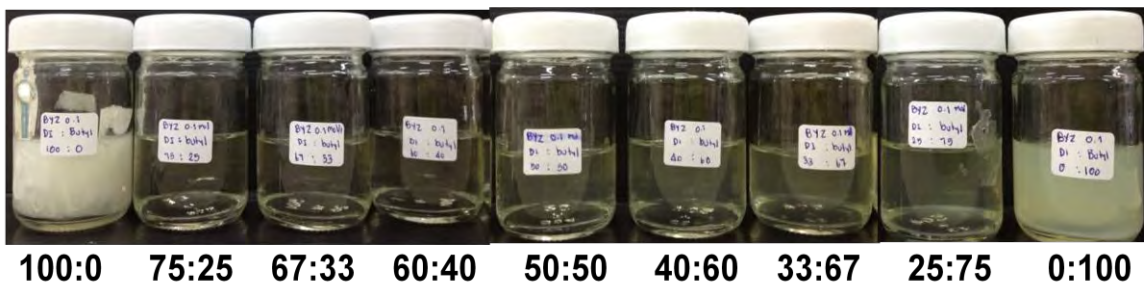


รูปที่ 5 โครงสร้างจุลภาคของผิวและแบบตัดขวางของแผ่นรองแอโนดที่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่ำอยู่บนผิวหลังเผาผืนึกที่ 1500 °C โดยอัตราส่วนของ BYZ:NiO ในแผ่นแอโนดรูพรุนต่ำที่ 50:50 70:30 และ 90:10 ตามลำดับ

3.2 การเตรียมสารละลายของสารตั้งต้นสำหรับขึ้นรูปฟิล์มบาง BYZ

สารละลายของสารตั้งต้นที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์มบาง BYZ ได้มาจากการผสม $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ ในตัวทำละลายผสมที่มีสัดส่วนของ deionized (DI) water และ butyl carbitol ตั้งแต่ 100:0 ถึง 0:100 ที่ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ โดยผลของการละลายสามารถสังเกตได้จากการตกตะกอนของสารหลังปล่อยให้ทิ้งไว้เป็นเวลา 1 วัน ปัญหาที่พบในการทดลอง คือ ปัญหาการละลายของสารตั้งต้น ซึ่งจำเป็นต้องเพิ่มอุณหภูมิการละลายเป็น 50°C และปรับความเข้มข้นให้อยู่ที่ต่ำกว่า 0.1 mol/L

จากผลทดสอบการละลายในรูปที่ 6 แสดงให้เห็นว่าสารละลายที่มีสัดส่วนของ deionized water ต่อ butyl carbitol ตั้งแต่ 60:40 ถึง 40:60 จะมีสารละลายใสไม่มีสารตกตะกอนแม้ว่าทิ้งไว้หลังกวนด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 24 ชั่วโมง คณะผู้วิจัยจึงเลือกสัดส่วนสารละลายที่ 50:50 เพื่อทำการขึ้นรูปฟิล์มบางของ BYZ ต่อไป



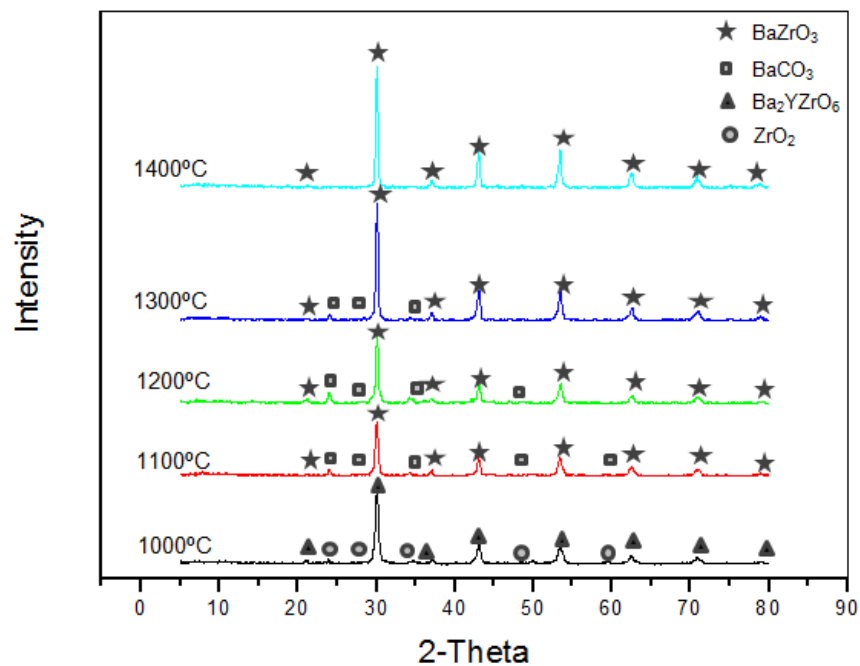
รูปที่ 6 ผลของการละลายเมื่อผสมสารตั้งต้นลงในตัวทำละลายผสมระหว่าง deionized water และ butyl carbitol ในอัตราส่วน 100:0 ถึง 0:100

3.3 การขึ้นรูปฟิล์มบาง BYZ ด้วยเทคนิคการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต

ในการขึ้นรูปฟิล์มบาง BYZ ให้มีความหนาแน่นสูงด้วยเทคนิคการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต ตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูป อาทิเช่น อุณหภูมิแผ่นรอง ความต่างศักย์ที่ใช้ ความเข้มข้นของสารละลายของสารตั้งต้น และอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ ควรมีการวิเคราะห์และปรับค่าให้เหมาะสม คณะผู้วิจัยจึงได้ทำการศึกษาอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ของสารตั้งต้น ปรับความเข้มข้นของสารละลายในช่วง 0.05-0.1 mol/L ปรับอุณหภูมิแผ่นรองในช่วง $200-250^\circ\text{C}$ และปรับความต่างศักย์ในช่วง 10-20 kV พร้อมทั้งศึกษาผลจากปัจจัยดังกล่าวต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม โดยผลการทดลองอธิบายได้ดังต่อไปนี้

3.3.1 การศึกษาอุณหภูมิการเผาแคลไซน์สารตั้งต้น

ผลการวิเคราะห์เฟสเมื่อนำสารละลายของสารตั้งต้นเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000-1400 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมงแสดงดังรูปที่ 7 จากผลที่ได้จะเห็นว่าสารตั้งต้นจะเปลี่ยนเป็นเฟส BaZrO₃ เพียงเฟสเดียวก็ต่อเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1400 °C ในช่วงอุณหภูมิ 1000-1300 °C เฟสหลังเผาของสารตั้งต้นจะประกอบด้วยเฟสของ BaZrO₃ ผสมกับ BaCO₃ หรือ ZrO₂ ซึ่งน่าจะเกิดการเปิดปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ของสารตั้งต้นในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว ดังนั้นขั้นตอนหลังขึ้นรูปจำเป็นต้องเผาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1400 °C เพื่อให้สารตั้งต้นเปลี่ยนเป็นเฟส BaZrO₃ ทั้งหมด



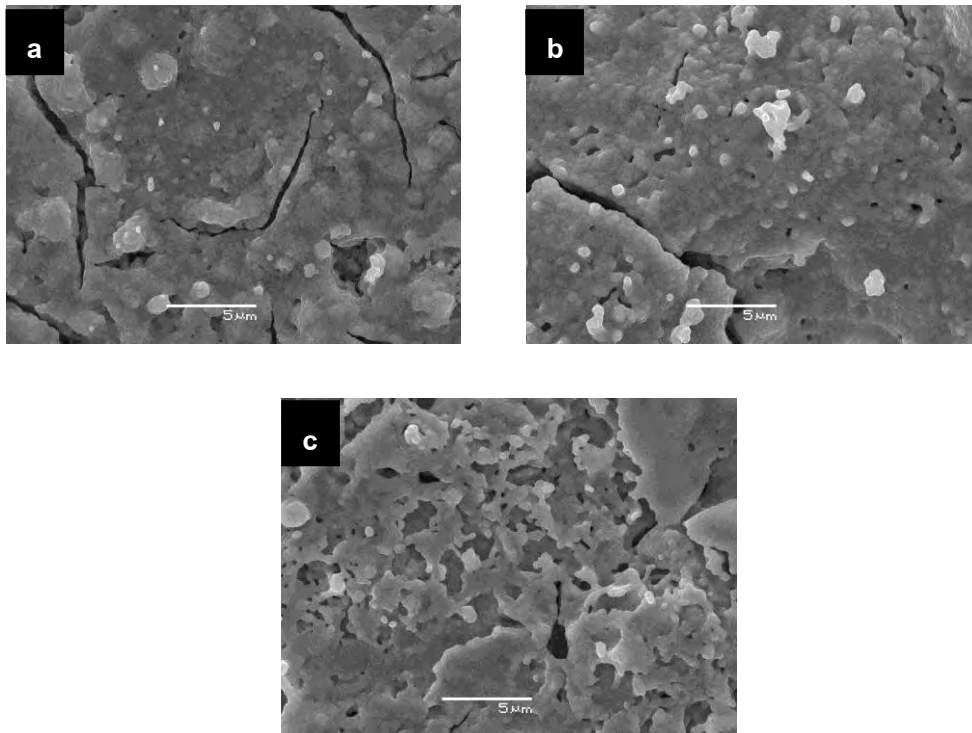
รูปที่ 7 กราฟ XRD ของผงที่เตรียมจากสารละลายของสารตั้งต้น Ba(C₂H₃O₂)₂ Y(C₂H₃O₂)₃·4H₂O และ Zr(C₅H₇O₂)₄ หลังการเผาแคลไซน์ที่ 1000 – 1400 องศาเซลเซียส

3.3.2 การศึกษาผลของตัวแปรในการขึ้นรูปต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบาง BYZ

1. ผลของความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น

ผลของความเข้มข้นสารละลายในช่วง 0.05 – 0.1 mol/L ต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BYZ ที่ขึ้นรูปที่ความต่างศักย์ 10 kV และอุณหภูมิแผ่นรอง 230 °C แสดงดังรูปที่ 8 ผลการทดลองที่ได้พบว่าที่ความเข้มข้น 0.1 mol/L ผิวของฟิล์มมีความขรุขระ มีจำนวนรูพรุนสูง (รูปที่ 8c) เมื่อลดความเข้มข้นลงเป็น 0.08 mol/L ผิวของฟิล์มมีความ

หนาแน่นสูงขึ้น จำนวนรูพรุนต่ำลง แต่มีรอยแตกเกิดขึ้นบนชั้นผิว (รูปที่ 8b) และเมื่อลดความเข้มข้นของสารละลายจนเป็น 0.05 mol/L ฟิล์มมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น จำนวนรูพรุนต่ำลง และยังคงมีรอยแตกบนผิวฟิล์ม (รูปที่ 8a) เมื่อเปรียบเทียบความเข้มข้นต่างๆของสารละลาย พบว่าฟิล์มที่เกิดจากสารละลายที่ความเข้มข้นสูงส่งผลให้เกิดจำนวนรูพรุนสูงกว่าฟิล์มที่เกิดจากสารละลายที่ความเข้มข้นต่ำ เนื่องจากสารละลายที่ความเข้มข้นสูงมีปริมาณของตัวทำละลายน้อยกว่า ส่งผลให้เกิดการแผ่กระจายของหยดสารละลายบนแผ่นรองที่ไม่สมบูรณ์ เกิดเป็นการกระจุกตัวของสารตั้งต้นบนแผ่นรอง ทำให้ฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นต่ำ ผิวขรุขระและไม่สม่ำเสมอ ในขณะที่สารละลายที่ความเข้มข้นต่ำกว่า มีปริมาณของตัวทำละลายมากกว่า ส่งผลให้การแผ่กระจายของละอองบนแผ่นรองเกิดได้สมบูรณ์กว่า ฟิล์มที่ได้จึงมีจำนวนรูพรุนต่ำลงและมีความสม่ำเสมอมากขึ้น การทดลองนี้จึงเลือกใช้สารละลายที่ความเข้มข้น 0.05 mol/L ในการขึ้นรูปอิเล็กทรอนิกส์

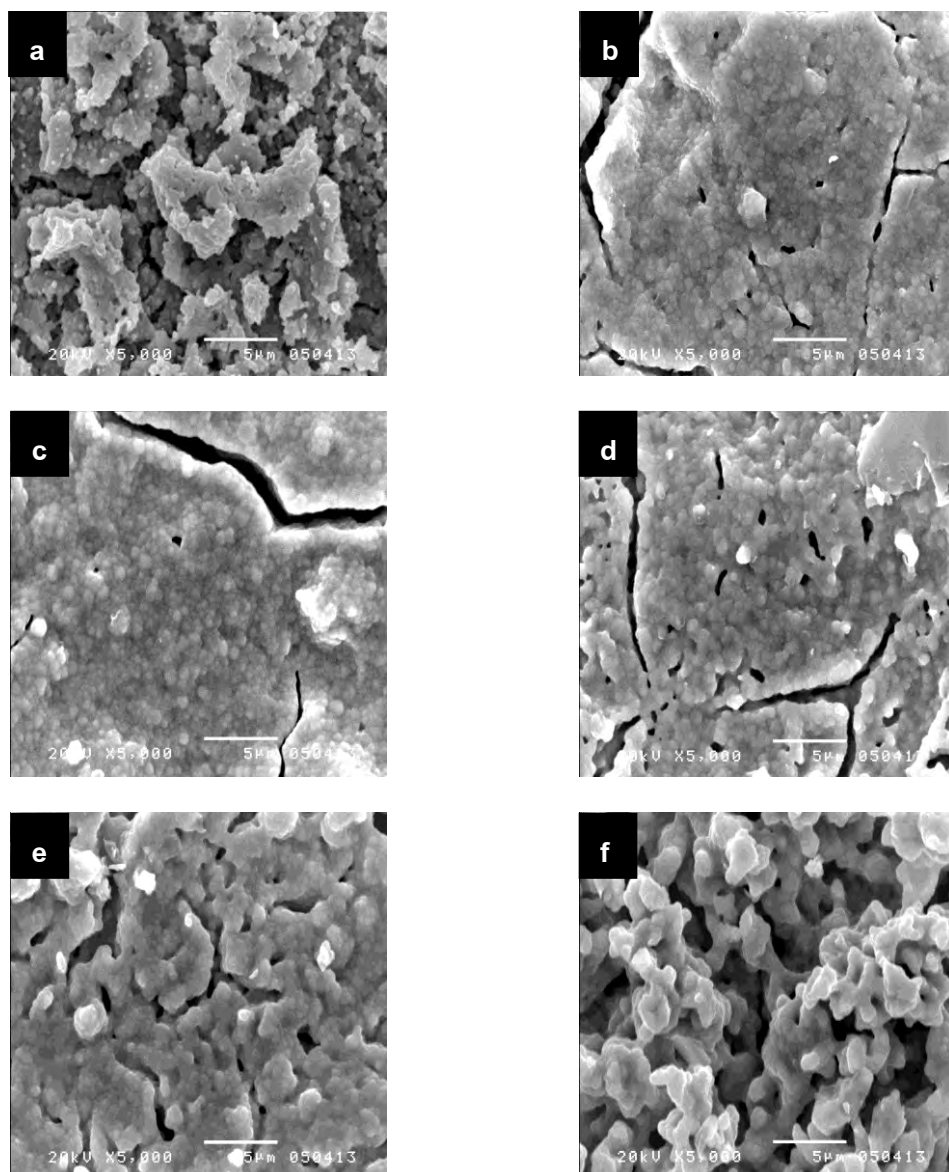


รูปที่ 8 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BYZ ที่ความเข้มข้นต่างกัน (a) 0.05 mol/L (b) 0.08 mol/L (c) 0.1 mol/L

2. ผลของความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มและแผ่นรอง

เมื่อขึ้นรูปฟิล์ม BYZ ที่ความต่างศักย์ในช่วง 5-20 กิโลโวลต์ ผลการทดลองที่ได้พบว่าที่ความต่างศักย์ 5 กิโลโวลต์ ฟิล์มที่ได้มีผิวความขรุขระ มีความพรุนตัวสูง (รูปที่ 9a) และเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ไปที่ 8-10 กิโลโวลต์ ฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นสูงขึ้น มีจำนวนรูพรุนต่ำลง (รูปที่ 9b-c) แต่เมื่อเพิ่มความต่างศักย์สูงกว่า 10 กิโลโวลต์ ฟิล์มที่ได้กลับเริ่มมีจำนวนรูพรุนสูงขึ้นและ ความหนาแน่นของฟิล์มก็ลดต่ำลง (รูปที่ 9d-9f) เนื่องจากการให้ความต่างศักย์เป็นการให้

แรงดันทางไฟฟ้าแก่สารละลาย ที่ความต่างศักย์ต่ำ ละอองของสารละลายที่แตกตัวออกมาสามารถเคลื่อนที่ไปยังแผ่นรองด้วยอัตราเร็วต่ำ ทำให้เกิดการระเหยของตัวทำละลายก่อนตกลงบนแผ่นรองเป็นเวลานาน ส่งผลให้เกิดการแผ่กระจายของละอองสารละลายบนแผ่นรองไม่สมบูรณ์ และเกิดการรวมกลุ่มของสารตั้งต้นขึ้น ทำให้เกิดฟิล์มมีผิวขรุขระในทางตรงกันข้ามถ้าใช้ความต่างศักย์ที่สูงเกินไป ละอองของสารละลายจะเคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็วสูงเกินไป ทำให้ตัวทำละลายในละอองของสารละลายมีปริมาณคงเหลือมากเกินไป ส่งผลให้เกิดการระเหยของตัวทำละลายหลังจากการพอกพูนบนแผ่นรองแล้ว ฟิล์มที่ได้จึงมีขนาดและจำนวนรูพรุนสูง ดังนั้นการขึ้นรูปฟิล์มที่เหมาะสมจึงต้องใช้ความต่างศักย์ที่เหมาะสมที่ทำให้ระยะเวลาการระเหยของสารละลายไม่มากหรือน้อยเกินไป และทำให้มีปริมาณของตัวทำละลายพอดีต่อการแผ่กระจายบนแผ่นรอง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ความต่างศักย์ 10 กิโลโวลต์ในการขึ้นรูปฟิล์มบาง BYZ



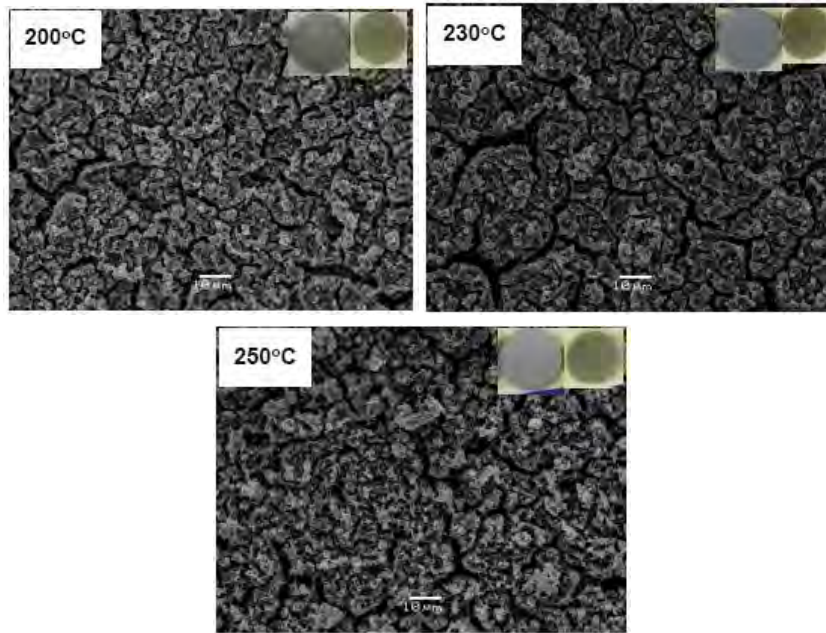
รูปที่ 9 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BYZ ที่ขึ้นรูปโดยมีความต่างศักย์ระหว่างหัวเข็มกับฐานรองต่างกัน (a) 5 กิโลโวลต์ (b) 8 กิโลโวลต์ (c) 10 กิโลโวลต์ (d) 12 กิโลโวลต์ (e) 15 กิโลโวลต์ (f) 20 กิโลโวลต์

3. ผลของอุณหภูมิแผ่นรอง

โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบาง BYZ เมื่อปรับอุณหภูมิแผ่นรองในช่วง 200-250 °C หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 °C แสดงดังรูปที่ 10 ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าฟิล์ม BYZ เกิดรอยแตกขึ้นที่ทุกอุณหภูมิแผ่นรองเมื่ออุณหภูมิแผ่นรองเพิ่มขึ้น รอยแตกของฟิล์มและความขรุขระของผิวฟิล์มจะปรากฏชัดเจนขึ้น ถ้าอุณหภูมิแผ่นรองต่ำเกินไป ทำให้อัตราการระเหยของสารละลายต่ำ ตัวทำละลายในละอองของสารละลายคงเหลือมาก ส่งผลให้ละอองเกิดการพอกพูนแล้วจึงเกิดการระเหยของตัวทำละลายในภายหลัง ทำให้ฟิล์มที่ได้มีจำนวนรูพรุนสูงและมีความหนาแน่นต่ำ แต่ถ้าอุณหภูมิแผ่นรองเพิ่มสูงเกินไป ตัวทำละลายในละอองของสารละลายเกิดการระเหยหมดหรือเหลือเพียงเล็กน้อย ส่งผลให้สารละลายมีการแผ่กระจายบนแผ่นรองเกิดไม่สมบูรณ์ ฟิล์มที่ได้จึงเกิดรูพรุนและมีความหนาแน่นต่ำเช่นกัน ในการทดลองนี้ที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นสูง มีจำนวนรูพรุนต่ำ เนื่องจากอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิจุดเดือดของ butyl carbitol ทำให้อัตราการระเหยของตัวทำละลายมีความเหมาะสมและทำให้ตัวทำละลายในละอองของสารละลายมีปริมาณเหมาะสมต่อการแผ่กระจายบนแผ่นรองได้อย่างสมบูรณ์ ฟิล์มที่ได้จึงมีความหนาแน่นสูง และมีจำนวนรูพรุนต่ำ ดังนั้นตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปที่ส่งผลให้ฟิล์มมีความหนาแน่นสูงและรูพรุนต่ำที่สุดสรุปไว้ในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ตัวแปรที่เหมาะสมในการขึ้นรูปฟิล์มบาง BYZ บนแผ่นรองแอนโนด BN โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต

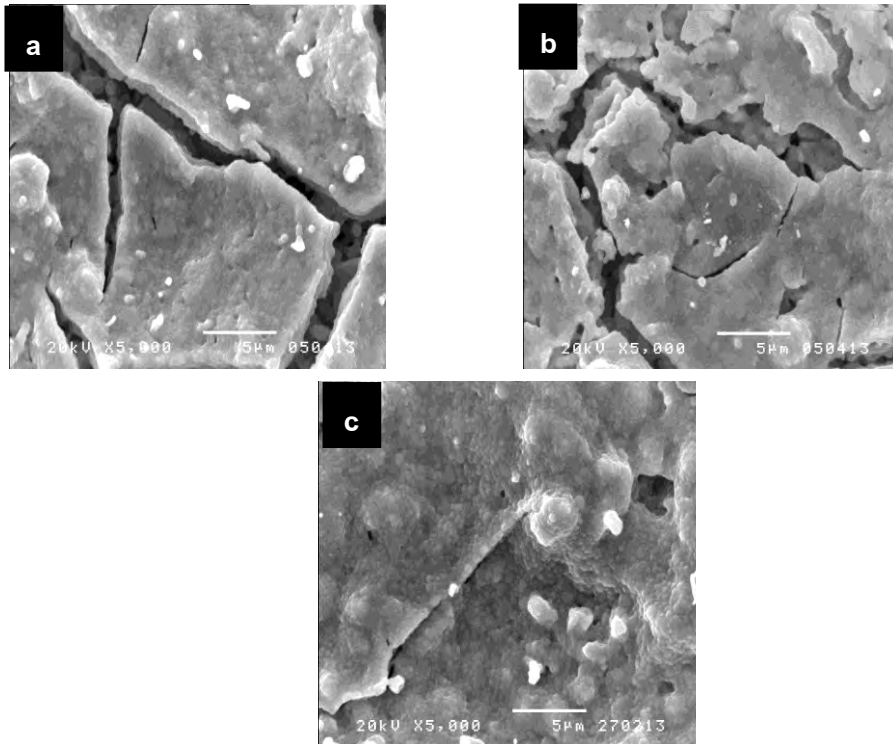
ตัวแปร	สภาวะ
ความเข้มข้นสารละลาย (mol/L)	0.05
ความต่างศักย์ (kV)	10
อุณหภูมิแผ่นรอง (°C)	230
ระยะห่างระหว่างปลายเข็มและแผ่นรอง (cm)	8
อัตราการไหลของสารละลาย (ml/h)	2.8



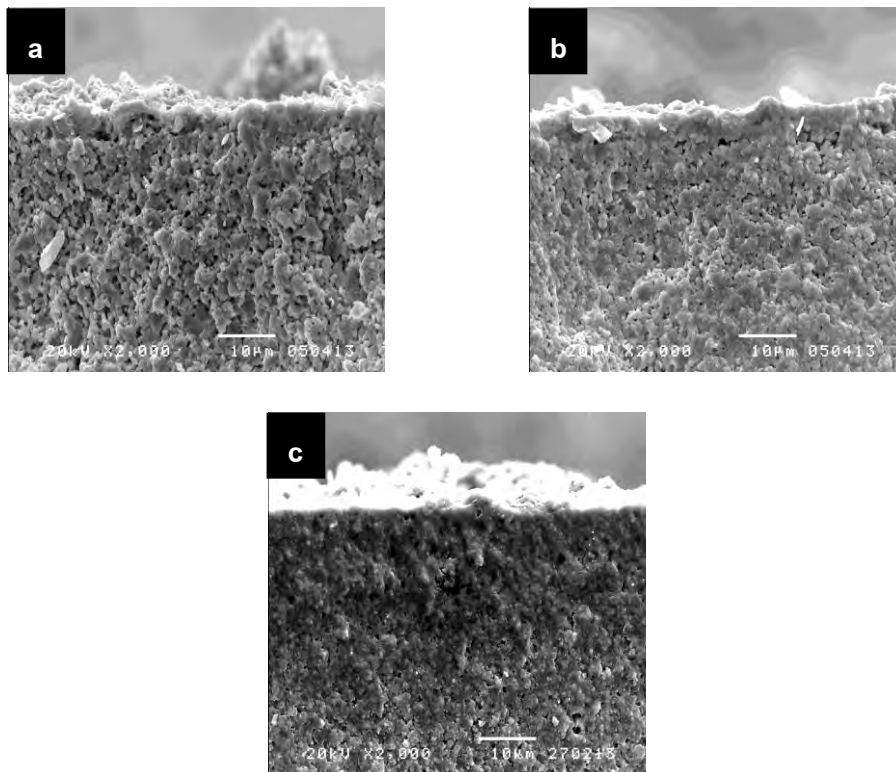
รูปที่ 10 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบาง BYZ หลังเผาผนึกพร้อมที่อุณหภูมิ 1500 °C เมื่อขึ้นรูปที่อุณหภูมิแผ่นรองในช่วง 200-250 °C

3.3.3 ผลของการเพิ่มขึ้นแอนโนตรูพุนต่ำต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BYZ

จากการศึกษาการขึ้นรูปฟิล์มบาง BYZ บนแผ่นรองแอนโนดในหัวข้อ 3.3.2 ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าฟิล์มยังมีรูพรุนและรอยแตก เนื่องจากผิวของแผ่นรองแอนโนดมีความขรุขระ และมีจำนวนรูพรุนสูง ในงานวิจัยนี้จึงศึกษาการปรับปรุงแผ่นรองแอนโนดให้มีความสม่ำเสมอและผิวเรียบมากขึ้น โดยการเพิ่มขึ้นแอนโนตรูพุนต่ำบนผิวของแผ่นรองแอนโนด โดยชั้นแอนโนตรูพุนต่ำจะมีอัตราส่วนของผง BYZ ต่อ NiO โดยน้ำหนักที่ 50:50 70:30 และ 90:10 (เรียกว่า BN50:50 BN70:30 และ BN90:10 ตามลำดับ) และไม่มีการผสมแป้ง แต่มีการเพิ่ม ZnO ในปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเป็นตัวช่วยลดอุณหภูมิการเผาผนึกของ BYZ ลง เพื่อช่วยให้ชั้นแอนโนตรูพุนต่ำมีความหนาแน่นสูงขึ้น จากนั้นทำการขึ้นรูปฟิล์ม BYZ โดยใช้ตัวแปรในตารางที่ 1 ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่พอกพูนบนแผ่นรองแอนโนดชนิด BN50:50 BN70:30 ในทุกสภาวะ มีความหนาแน่นสูง แต่มีจำนวนรูพรุนและรอยแตกมาก ส่วนแผ่นรองแอนโนดชนิด BN90:10 มีความหนาแน่นสูงขึ้น และจำนวนรูพรุนต่ำลงในทุกสภาวะ เนื่องจากแผ่นรองแอนโนดชนิด BN90:10 มีปริมาณของ BYZ ผสมอยู่จำนวนมากทำให้ชั้นแอนโนตรูพุนต่ำมีความหนาแน่นสูง ส่งผลให้สารละลายเกิดการแผ่กระจายบนแผ่นรองแอนโนดได้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น (รูปที่ 11-12)



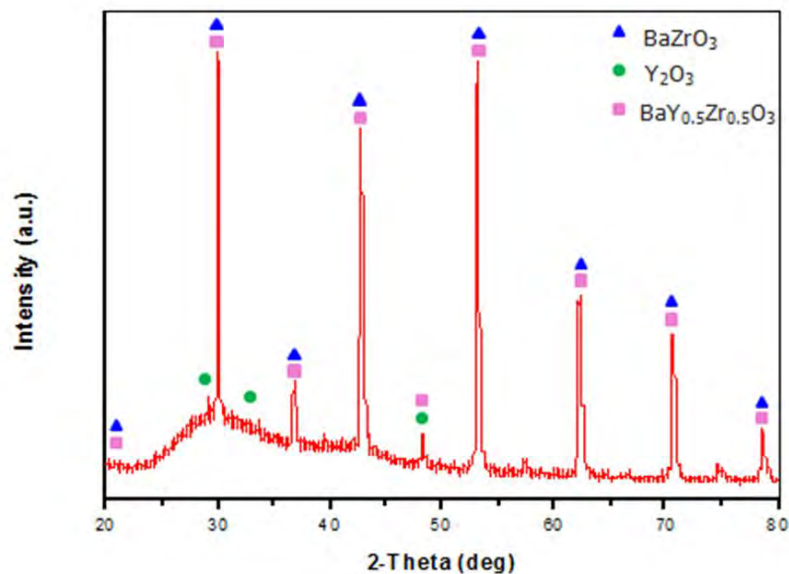
รูปที่ 11 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BYZ ที่มีอัตราส่วนชั้นแอนโนทรูพรุนต่ำต่างกัน (a) BN50:50 (b) BN70:30 (c) BN90:10



รูปที่ 12 ภาพตัดขวางของฟิล์ม BYZ ที่มีอัตราส่วนชั้นแอนโนทรูพรุนต่ำต่างกัน (a) BN50:50 (b) BN70:30 (c) BN90:10

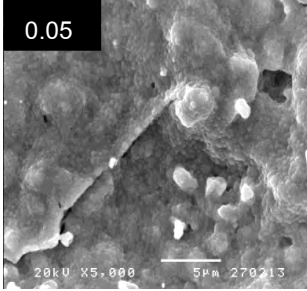
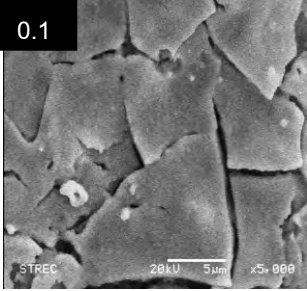
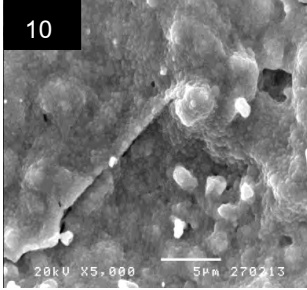
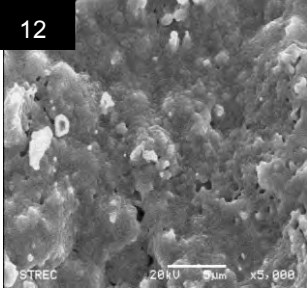
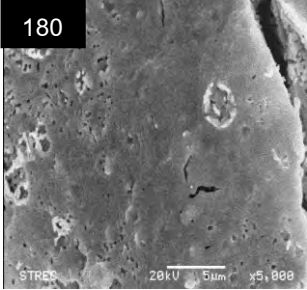
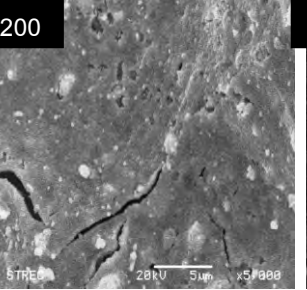
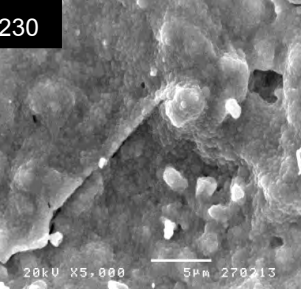
ดังนั้นแอโนดชนิด BN90:10 จึงเป็นแอโนดที่ให้ฟิล์ม BYZ ที่มีความหนาแน่นสูงที่สุด และผลของการศึกษาตัวแปรที่เหมาะสมที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์ม BYZ บนแอโนดชนิด BN90:10 ได้แสดงในตารางที่ 2 ซึ่งผลการทดลองที่ได้พบว่า สภาวะของความเข้มข้นของสารละลายที่ 0.05 mol/L ความต่างศักย์ที่ 10 กิโลโวลต์ และอุณหภูมิแผ่นรอง 230 องศาเซลเซียส เป็นสภาวะที่ดีที่สุดในการขึ้นรูปฟิล์มบนแผ่นรองแอโนดชนิด BN90:10 (ตารางที่ 2) ส่งผลให้ฟิล์มมีความหนาแน่นสูง มีจำนวนรูพรุนต่ำ แต่อย่างไรก็ตาม ฟิล์มที่ได้ยังมีรอยแตกเกิดขึ้น ซึ่งผลของสภาวะที่ใช้พอกพูนบนแผ่นรองแอโนดชนิด BN90:10 สอดคล้องกับสภาวะที่ดีที่สุดในการขึ้นรูปฟิล์ม BYZ บนแผ่นรองแอโนดในตารางที่ 1

เมื่อนำฟิล์ม BYZ ที่ขึ้นรูปบนแผ่นรองแอโนดชนิด BN90:10 ที่ได้ไปวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD แบบมุมต่ำ พบว่าเฟสที่เกิดขึ้นประกอบไปด้วยเฟส $BaZrO_3$ และ $BaY_{0.5}Zr_{0.5}O_3$ และพบเฟส Y_2O_3 เล็กน้อย (รูปที่ 13) ซึ่งเฟส Y_2O_3 อาจเกิดจากการที่ BaO เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูง และจากกราฟจะเห็นว่ามีส่วนช่วงที่มีความไม่เป็นผลึกเกิดขึ้น เนื่องจากการวิเคราะห์ XRD แบบมุมต่ำอาจจะได้สัญญาณจากรอยต่อระหว่างฟิล์มและแผ่นรองของชิ้นงาน ซึ่งผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เกิดขึ้นบนแผ่นแอโนดชนิด BN90:10 ขึ้นรูปด้วยสภาวะในตารางที่ 2 เป็นฟิล์ม BYZ จริง



รูปที่ 13 กราฟ XRD ของฟิล์มบาง BYZ ที่พอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตบนแผ่นรองแอโนด BN90:10

ตารางที่ 2 ผลของตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์มบาง BYZ โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตบนแผ่นรองแอโนดชนิด BN90:10 หลังเผาผนึกร่วมที่ 1500 °C

ตัวแปร	โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม		
ความเข้มข้น (mol/L)			
ความต่างศักย์ (kV)			
อุณหภูมิแผ่นรอง (°C)			

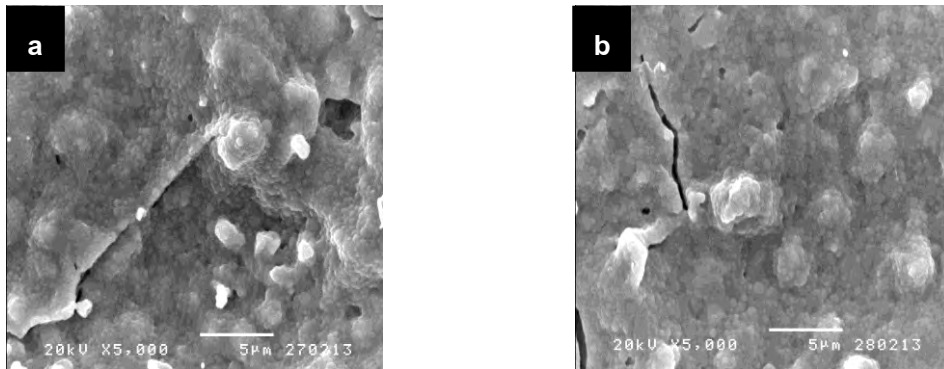
3.3.4 ผลของตัวแปรการขึ้นรูปและการเผาของแผ่นรองแอโนดชนิด BN90:10 ที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BYZ

เนื่องจากฟิล์มที่ได้ยังมีรอยแตกและไม่สามารถนำไปใช้งานได้ จึงต้องมีการปรับตัวแปรในการขึ้นรูปและเผาแผ่นรองแอโนดที่มีแผ่นรองแอโนดรูพรุนต่ำชนิด BN90:10 โดยการปรับแรงอัดที่ใช้ในการขึ้นรูปแผ่นรอง ปรับปริมาณแบงก์ที่เติมในชั้นแอโนด และปรับอุณหภูมิการเผา

1. ผลของแรงอัดที่ใช้ในการอัดขึ้นรูปแผ่นรองแอโนด

เนื่องจากการแตกของชั้นฟิล์มเกิดจากการหดตัวที่แตกต่างกันระหว่างชั้นแอโนดกับชั้นฟิล์ม BYZ ทางผู้วิจัย จึงทดลองเพิ่มแรงอัดที่ใช้ในการขึ้นรูปแอโนด โดยคาดว่าจะทำให้เกิดความต่อเนื่องระหว่างรอยต่อของชั้นแอโนดและ แอโนดรูพรุนต่ำมากขึ้นและส่งผลให้เกิดการยึดเหนี่ยวไปยังชั้นของฟิล์มขณะที่เกิดการหดตัวระหว่างเผาผนึก โดย ศึกษาแรงอัดที่ความดัน 20- 60 เมกะพาสคาล และใช้สภาวะในตารางที่ 1 ในการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลง บนแผ่นรองแอโนดชนิด BN90:10

ผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มความดันเป็น 60 เมกะพาสคาล ฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นสูง มีรูพรุนเล็กน้อย และยังคงมีรอยแตก (รูปที่ 14) ซึ่งลักษณะฟิล์มที่ได้เมื่อเปรียบเทียบกับที่ความดัน 20 เมกะพาสคาล แล้วไม่ค่อยแตกต่างกัน มากนัก แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความดันเป็น 60 เมกะพาสคาล ในการอัดขึ้นรูปแอโนดไม่ส่งผลต่อการหดตัวระหว่าง ชั้นแอโนดและชั้นอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงยังคงใช้แรงอัดที่ความดัน 20 เมกะพาสคาล ในการขึ้นรูปแอโนดเพื่อ ศึกษาผลของการขึ้นรูปฟิล์มในขั้นตอนนี้ต่อไป

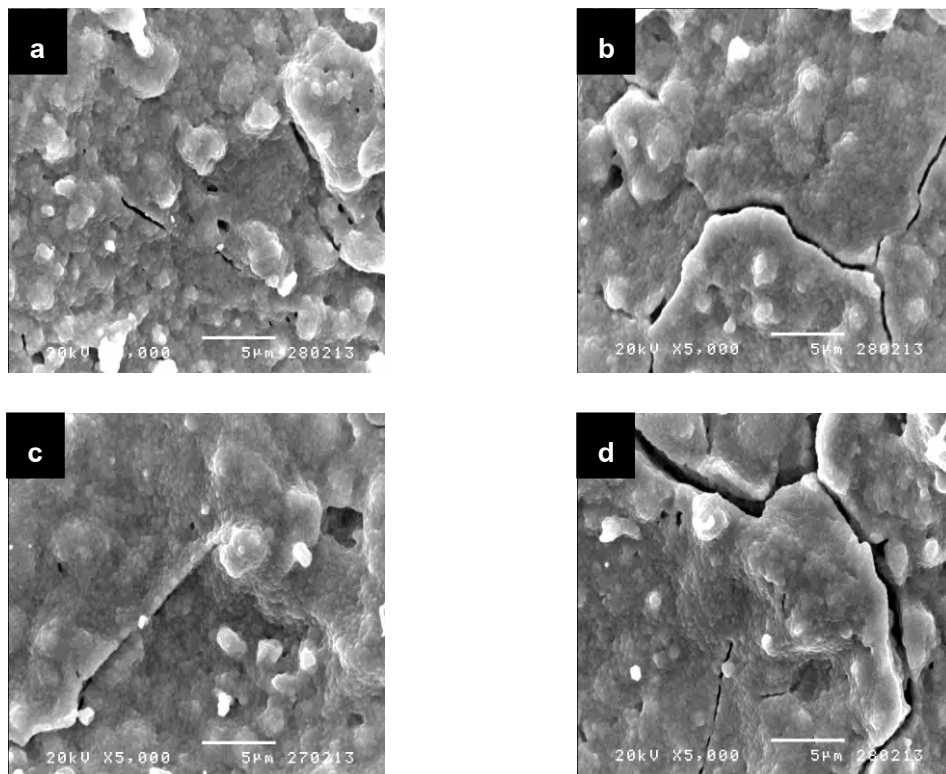


รูปที่ 14 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่พอกพูนบนแผ่นรองแอโนดที่ใช้ความดันในการอัดขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดชนิด BN90:10 ที่ (a) 20 เมกะพาสคาล (b) 60 เมกะพาสคาล

2. ผลของปริมาณแป้งที่เติมในชั้นแอโนด

การเติมแป้งในปริมาณต่างๆ มีผลต่อขนาดและจำนวนของรูพรุนที่เกิดขึ้นในชั้นแอโนดหลังการเผา pre-sintering ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ด้วยแนวคิดที่ว่าขนาดและจำนวนของรูพรุนคือพื้นที่ว่างที่อนุภาคสามารถเกิดการหดตัวเข้าหากันระหว่างการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส จึงทดลองปรับเปลี่ยนปริมาณแป้งที่เติมลงในชั้นแอโนด โดยคาดว่าจะทำให้เกิดการหดตัวที่ใกล้เคียงกันระหว่างชั้นแอโนด และชั้นแอโนดรูพรุนต่ำ BN90:10 ระหว่างการเผาผนึก โดยใช้ปริมาณแป้งในช่วง 0-20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในการขึ้นรูปแอโนด และใช้สภาวะใน ตารางที่ 1 ในการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรองแอโนดชนิด BN90:10 โดยจะศึกษาควกับแผ่น รองแอโนดที่มีการเติมแป้งในช่วง 0-20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ไม่ผ่านการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตและ

ผ่านการเผาผนึกพร้อมที่ 1500 องศาเซลเซียส ผลการทดลองที่ได้พบว่า फिल्म BYZ บนแผ่นรองแอนโอดที่มีการเติมแบ็ง 0-5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ลักษณะฟิล์มที่ได้มีรูพรุน และมีรอยแตก (รูปที่ 15 a-b) แต่จำนวนรูพรุนจะเริ่มลดลงเมื่อ ปริมาณแบ็งเพิ่มถึง 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่อย่างไรก็ตามฟิล์ม BYZ ยังคงมีรอยแตกอยู่ (รูปที่ 15c) เมื่อเพิ่ม ปริมาณแบ็งจนถึง 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จำนวนรูพรุนและรอยแตกกลับเพิ่มมากขึ้น (รูปที่ 15d) จากการทดลองนี้ ผลของฟิล์มที่ได้จากการเติมแบ็งที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีลักษณะดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับที่ปริมาณอื่น แต่ก็ ยังคงมีรอยแตกเกิดขึ้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงยังคงใช้ปริมาณแบ็งที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเติมลงในชั้นของแอนโอดไป ใช้ในการศึกษาในหัวข้อถัดไป

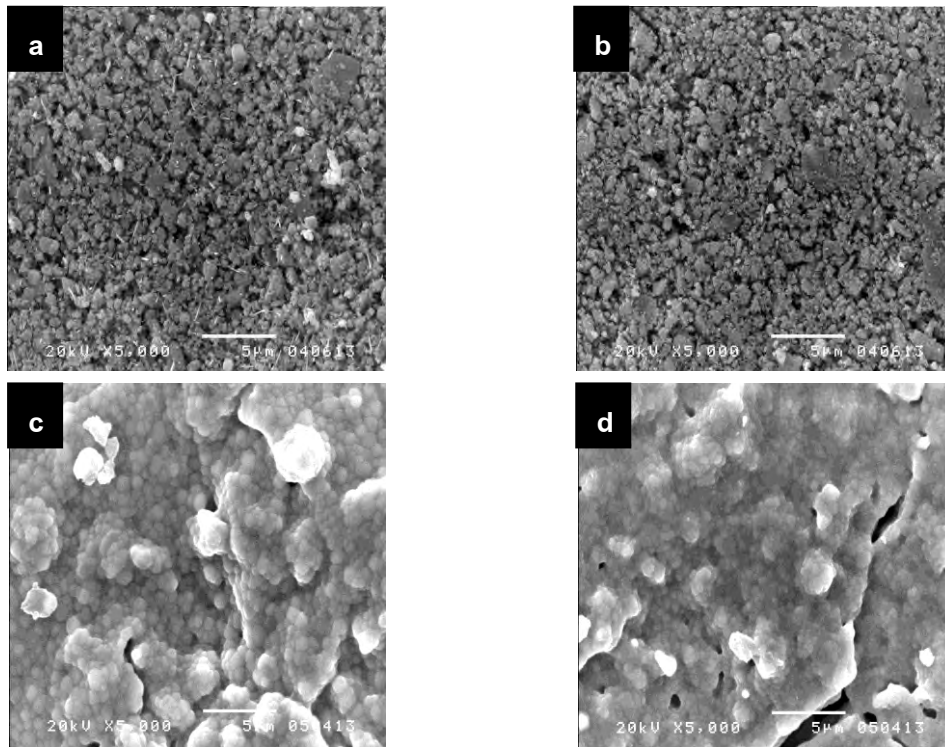


รูปที่ 15 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่พอกพูนบนแผ่นรองแอนโอดที่มีการเติมแบ็งในชั้นแอนโอดต่างกัน (a) ไม่เติมแบ็ง (b) แบ็ง 5%โดยน้ำหนัก (c) แบ็ง 10%โดยน้ำหนัก (d) แบ็ง 20%โดยน้ำหนัก

3. ผลของอุณหภูมิการเผา pre-sintering

ผลการศึกษาลักษณะแผ่นรองแอนโอดที่ผ่านการเผา pre-sintering ที่ 800-1000 องศาเซลเซียส แผ่นรอง แอนโอดเกิดการหดตัวเล็กน้อยเพียง 1.54 และ 2.3 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ผิวของแผ่นรองไม่มีรอยแตก ส่วนที่อุณหภูมิ 1200-1400 องศาเซลเซียส แผ่นรองแอนโอดเกิดการหดตัวสูงขึ้นที่ 4.23 และ 10.77 เปอร์เซ็นต์ แต่ผิวของแผ่นรอง แอนโอดมีรอยแตก และรอยแตกมีจำนวนมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าการแตกของแผ่นรองแอนโอด เนื่องจากการหดตัวที่แตกต่างกันั้น เกิดขึ้นตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงนำแผ่นรองแอนโอดที่

อุณหภูมิต่ำกว่าคือที่ 800 และ 1000 องศาเซลเซียส ไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคก่อนและหลังทำการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต พบว่าลักษณะของแผ่นรองแอโนดที่ผ่านการ pre-sintering ที่ 800 และ 1000 องศาเซลเซียส ก่อนขึ้นรูปฟิล์มมีลักษณะไม่ค่อยแตกต่างกัน (รูปที่ 16a-b) และเมื่อนำไปขึ้นรูปฟิล์ม พบว่าฟิล์มทั้งสองมีความคล้ายคลึงกันมาก (รูปที่ 16c-d) แต่อย่างไรก็ตามฟิล์มยังคงมีรอยแตก เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิการเผา pre-sintering ที่ 1000 องศาเซลเซียสยังไม่เพียงพอที่จะช่วยให้การหดตัวของชั้นแอโนดสัมพันธ์กับการหดตัวของชั้นฟิล์ม



รูปที่ 16 โครงสร้างจุลภาคของ (a) แผ่นรองแอโนดที่ pre-sintering อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ก่อน ESD (b) แผ่นรองแอโนดที่ pre-sintering อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ก่อน ESD (c) ฟิล์ม BYZ บน แผ่นรองแอโนดที่ pre-sintering อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส หลังเผาผนึกร่วม 1500 องศาเซลเซียส (d) ฟิล์ม BYZ บนแผ่นรองแอโนดที่ pre-sintering อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส หลังเผาผนึกร่วม 1500 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาการขึ้นรูปฟิล์ม BYZ ด้วยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต โดยใช้สารละลายที่ได้จากสารตั้งต้น คือ $Ba(C_2H_3O_2)_2$, $Y(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$ และ $Zr(C_5H_7O_2)_4$ โดยเติมสารตั้งต้น $Zr(C_5H_7O_2)_4$, $Ba(C_2H_3O_2)_2$ และ $Y(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$ ที่ละชนิดตามลำดับ ลงในตัวทำละลายที่สัดส่วนตัวทำละลายระหว่างน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol เท่ากับ 50:50 โดยปริมาตร ทำการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต โดยใช้ตัวแปร ความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับ 0.05 mol/L ความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดกับแผ่นรองเท่ากับ 10 กิโลโวลต์ และอุณหภูมิแผ่นรองเท่ากับ 230 องศาเซลเซียส ลงบนแอโนดชนิดต่างๆ ซึ่งแอโนดชนิด BN90:10 ทำให้ฟิล์มมีความหนาแน่นสูง มีจำนวนรู

พรุณต่ำ แต่อย่างไรก็ตามฟิล์มยังคงมีรอยแตกและไม่สามารถนำไปใช้ขึ้นรูปเป็นเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อทดสอบการทำงานได้

3.4 การเตรียมสารละลายของสารตั้งต้นสำหรับขึ้นรูปฟิล์มบาง BCZY

การเตรียมสารละลายที่ใช้สำหรับขึ้นรูปฟิล์ม BCZY จะเตรียมจากสารตั้งต้นที่ใช้ แบ่งเป็น 2 ชุด คือ

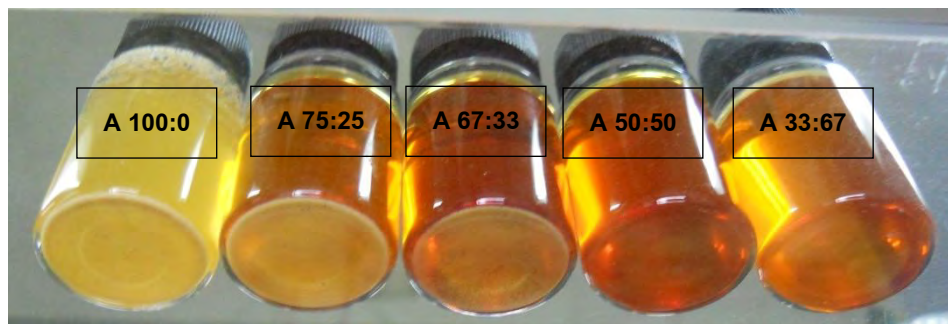
- (1) สารตั้งต้นชุด A ใช้สารเคมีที่ประกอบไปด้วย $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ และ $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ เตรียมให้มีความเข้มข้น 0.08 mol/L ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียม คือ ชั่งสารตั้งต้นตามปริมาณที่ได้คำนวณไว้ ทำการแยกละลายสารตั้งต้น โดยที่ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ละลายในน้ำปราศจากไอออน $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ และ $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ละลายใน butyl carbitol โดยมีสัดส่วนของตัวทำละลายที่ใช้แสดงในตารางที่ 3 จากนั้นนำไปกวนให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนสารเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วจึงนำมาเทกวนรวมกันอีกครั้งเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง
- (2) สารตั้งต้นชุด B ใช้สารเคมีที่ประกอบไปด้วย $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ และ $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ เตรียมให้มีความเข้มข้น 0.08 mol/L ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียม คือ ชั่งสารตั้งต้นตามปริมาณที่ได้คำนวณไว้ ทำการแยกละลายสารตั้งต้น โดยที่ $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ และ $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ละลายในน้ำปราศจากไอออน $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ และ $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ละลายใน butyl carbitol โดยมีสัดส่วนของตัวทำละลายที่ใช้แสดงในตาราง 3 จากนั้นนำไปกวนให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนสารเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 - 50 องศาเซลเซียส แล้วจึงนำมาเทกวนรวมกันอีกครั้งเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 - 50 องศาเซลเซียส

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสารตั้งต้นแต่ละชนิดมีสภาพการละลายที่ต่างกันจึงทำให้สัดส่วนของตัวทำละลายผสมที่ใช้ต่างกัน โดย $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ และ $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ สามารถละลายได้ดีในน้ำ ส่วน $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ และ $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์จึงละลายได้ดีใน butyl carbitol ในสารตั้งต้นชุด A เมื่อทำการแยกละลายสารตั้งต้นในตัวทำละลายต่างชนิดกัน คือ (1) $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ละลายในน้ำปราศจากไอออน และ (2) $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ และ $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ละลายใน butyl carbitol แล้วนำสารละลายที่ได้ทั้ง 2 ส่วน ไปกวนให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนสารชนิดแม่เหล็กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำมาเทกวนรวมกันอีกครั้งเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากรูปที่ 17 พบว่า สารตั้งต้นสามารถละลายได้ดีและไม่ตกตะกอนเป็นสารแขวนลอยหลังจากตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อสัดส่วนของตัวทำละลายโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol เท่ากับ 33:67 สารละลายที่ได้มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ไม่มีตะกอนเกิดขึ้น ส่วนสารตั้งต้นที่ใช้สัดส่วนของตัวทำละลายโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol เท่ากับ 100:0 75:25 67:33 และ 50:50 หลังจากตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าเกิดการตกตะกอนของสารตั้งต้นขึ้นจากการอิมพัลส์ของสารละลาย ทำให้สารตั้งต้นไม่

สามารถละลายได้หมด เนื่องจากมีสัดส่วนของ butyl carbitol ที่น้อยเกินไป ดังนั้นเมื่อเพิ่มสัดส่วนของ butyl carbitol ให้มากขึ้น ตะกอนของสารตั้งต้นจึงมีปริมาณลดลง

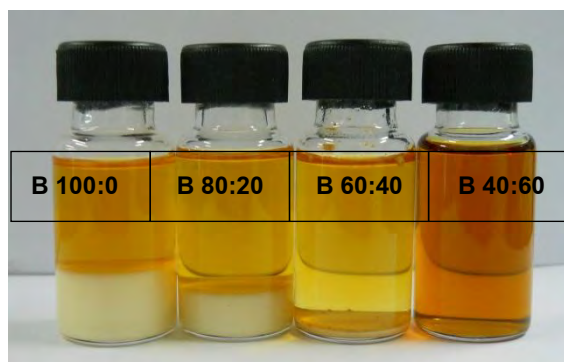
ตารางที่ 3 สัดส่วนของตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย

ชุดของสารตั้งต้น	สารตั้งต้น	สัดส่วนตัวทำละลายโดยปริมาตร น้ำปราศจากไอออน:butyl carbitol
A100:0	$BaCl_2 \cdot 2H_2O + YCl_3 \cdot 6H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4 + Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$	100:0
A75:25	$BaCl_2 \cdot 2H_2O + YCl_3 \cdot 6H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4 + Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$	75:25
A67:33	$BaCl_2 \cdot 2H_2O + YCl_3 \cdot 6H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4 + Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$	67:33
A50:50	$BaCl_2 \cdot 2H_2O + YCl_3 \cdot 6H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4 + Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$	50:50
A33:67	$BaCl_2 \cdot 2H_2O + YCl_3 \cdot 6H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4 + Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$	33:67
B100:0	$Ba(C_2H_3O_2)_2 + Y(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4 + Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$	100:0
B80:20	$Ba(C_2H_3O_2)_2 + Y(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4 + Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$	80:20
B60:40	$Ba(C_2H_3O_2)_2 + Y(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4 + Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$	60:40
B40:60	$Ba(C_2H_3O_2)_2 + Y(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$ $Zr(C_5H_7O_2)_4 + Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$	40:60



รูปที่ 17 ลักษณะของสารแขวนลอยและสารละลายที่ใช้สารตั้งต้นชุด A โดยมีสัดส่วนของตัวทำละลายโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol ต่างกัน

ในสารตั้งต้นชุด B เมื่อทำการแยกละลายสารตั้งต้นในตัวทำละลายต่างชนิดกัน คือ (1) $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ กับ $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ละลายในน้ำปราศจากไอออน และ (2) $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ กับ $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ละลายใน butyl carbitol แล้วนำสารละลายที่ได้ทั้ง 2 ส่วน ไปกวนให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนสารชนิดแม่เหล็กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 - 50 องศาเซลเซียส จากนั้นจึงนำสารละลายทั้ง 2 ส่วน มาเทกวนรวมกันและกวนอีกครั้งเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 - 50 องศาเซลเซียส แล้วตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากรูปที่ 18 พบว่า สัดส่วนตัวทำละลายที่ทำให้ได้สารตั้งต้นสามารถละลายในตัวทำละลายได้หมด ได้สารละลายที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ไม่มีตะกอนเกิดขึ้น คือ สัดส่วนตัวทำละลายโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol เท่ากับ 40:60 ส่วนสารตั้งต้นที่ใช้ สัดส่วนของตัวทำละลายโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol เท่ากับ 100:0 80:20 และ 60:40 หลังจากตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าเกิดการตกตะกอนของสารตั้งต้นขึ้นจากการอึดตัวของสารละลาย เนื่องจากมีสัดส่วนของ butyl carbitol ที่น้อยเกินไป แต่เมื่อเพิ่มสัดส่วนของ butyl carbitol ให้มากขึ้น พบว่าตะกอนของสารตั้งต้นมีปริมาณลดลง เช่นเดียวกับกับผลการละลายของสารตั้งต้นชุด A



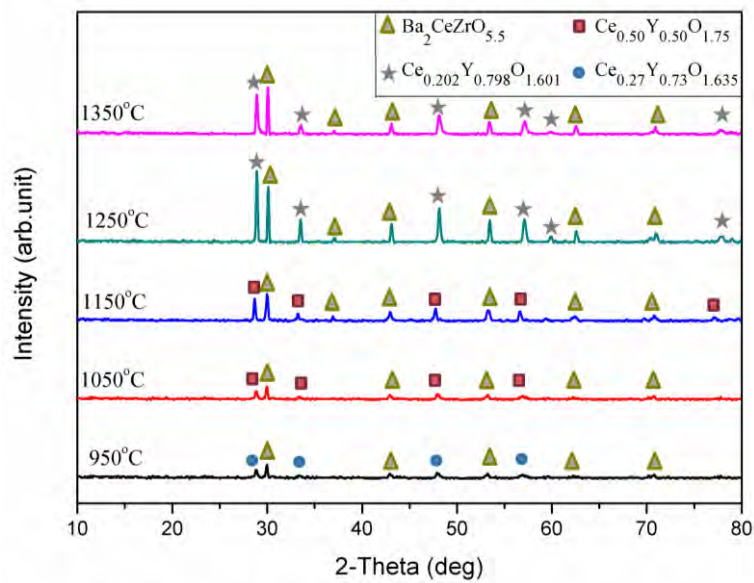
รูปที่ 18 ลักษณะของสารแขวนลอยและสารละลายที่ใช้สารตั้งต้นชุด B โดยมีสัดส่วนของตัวทำละลายโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol ต่างกัน

3.5 ผลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีต่อเฟสของผงที่เตรียมจากสารละลาย A33:67 และ B40:60

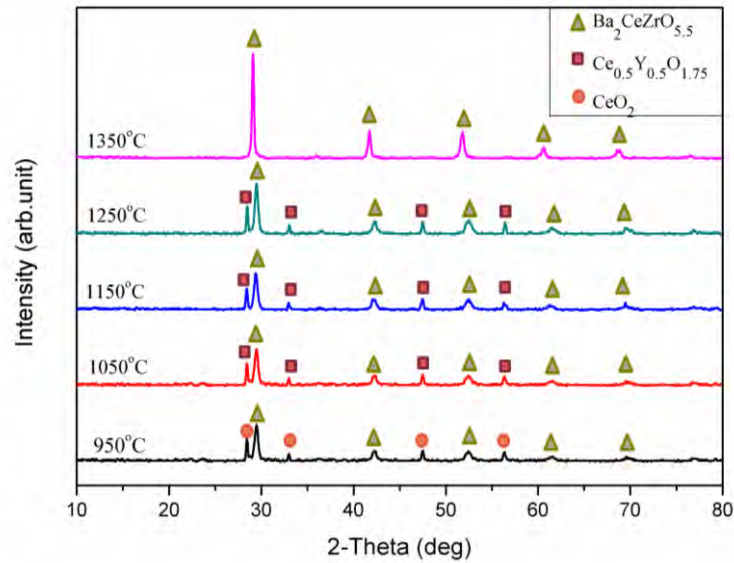
ผลการวิเคราะห์เฟสที่เกิดขึ้นในสารตั้งต้นเตรียมจากสารละลาย A33:67 ที่ช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 950 - 1350 องศาเซลเซียส (รูปที่ 19) พบว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส พบเฟสของ $\text{Ce}_{0.27}\text{Y}_{0.73}\text{O}_{1.635}$ (JCPDS 01-083-0327) และ $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$ (JCPDS 00-048-0335) ปะปนกันอยู่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ เป็น 1050-1150 องศาเซลเซียส พบเฟสของ $\text{Ce}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{O}_{1.75}$ (JCPDS 01-075-0178) และ $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$ โดยพีคของเฟส $\text{Ce}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{O}_{1.75}$ และ $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$ สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ไปจนถึง 1250 - 1350 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดเฟสของ $\text{Ce}_{0.202}\text{Y}_{0.798}\text{O}_{1.601}$ (JCPDS 01-083-0328) และ $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$ ปะปนกันอยู่ โดยที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงถึง 1350 องศาเซลเซียส สารตั้งต้นชุด A ก็ยังคงไม่สามารถเกิดแคลซิเนชันที่สมบูรณ์ได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้เปลี่ยนชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์มบาง BCZY

จากสารตั้งต้นประเภทคลอไรด์ (ชุด A) ไปเป็นสารตั้งต้นประเภทอะซิเตต (ชุด B) เพื่อให้เกิดการแคลซิเนชันที่สมบูรณ์ ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ไม่เกิน 1350 องศาเซลเซียสและเป็นการลดปัญหาแก๊สคลอรีนที่อาจเกิดขึ้นจากสารตั้งต้นประเภทคลอไรด์ระหว่างการเผาแคลไซน์อีกด้วย

ผลการวิเคราะห์เฟสที่เกิดขึ้นในสารตั้งต้นเตรียมจากสารละลาย B40:60 ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ใน 950 - 1350 องศาเซลเซียส (รูปที่ 20) พบว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส พบเฟสของ CeO_2 (JCPDS 03-065-2975) และ $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$ (JCPDS 00-048-0335) ปะปนกันอยู่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 1050-1250 องศาเซลเซียส พบเฟสของ $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ (JCPDS 01-075-0178) และ $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$ โดยพีคของเฟส $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$ สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ไปจนถึง 1350 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดเฟสของ $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$ เพียงเฟสเดียว ซึ่งเกิดจากการเกิดแคลซิเนชันที่สมบูรณ์ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้สารละลาย B40:60 ในหารขึ้นรูปฟิล์ม BCZY และใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์สำหรับการเผาผนึกฟิล์มบางเพื่อให้เกิดเฟส $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$ ที่ 1350 - 1500 องศาเซลเซียส



รูปที่ 19 XRD pattern ของผงที่เตรียมจากสารละลาย A33:67 ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 950 - 1350 องศาเซลเซียส



รูปที่ 20 XRD pattern ของผงที่เตรียมจากสารละลาย B40:60 ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 950 - 1350 องศาเซลเซียส

3.6 ผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY เมื่อใช้สารละลาย B40:60 พอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si

เมื่อได้สารละลายที่เสถียรแล้ว (B40:60) สภาวะที่ใช้ศึกษาปัจจัยของตัวแปรที่ใช้ในการขึ้นรูปที่ส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY แสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si ของสารละลายชุด B

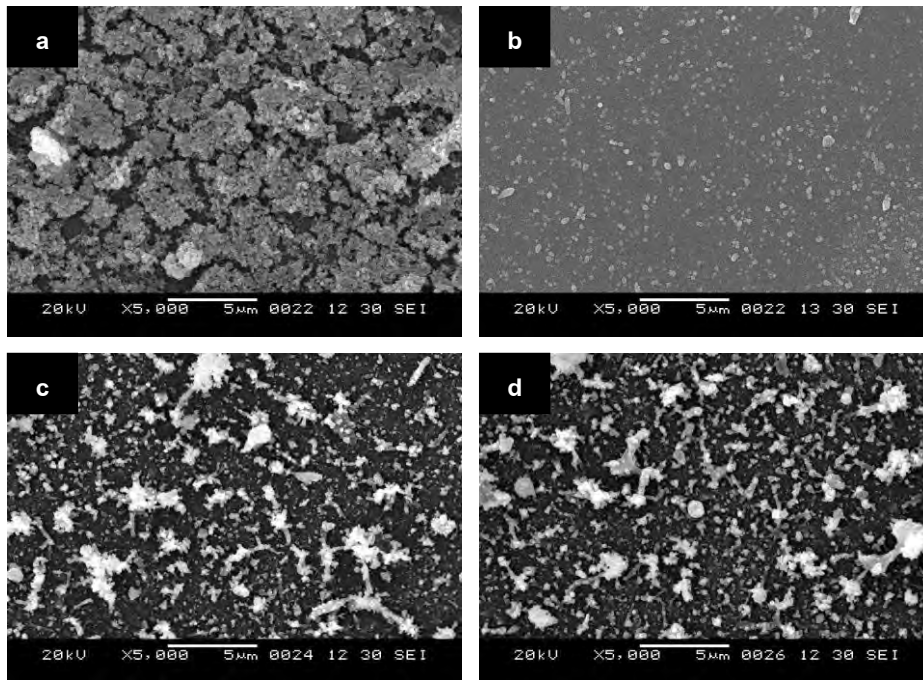
ตัวแปร	สภาวะ B1	สภาวะ B2	สภาวะ B3	สภาวะ B4
ความต่างศักย์ (กิโลโวลต์)	10, 15	10	10	10
อุณหภูมิแผ่นรอง (องศาเซลเซียส)	250	200, 250, 300, 350	250	250
อัตราการไหลของสารละลาย (มิลลิลิตร/ชั่วโมง)	2.8	2.8	1.4, 2.8, 4.2	2.8
ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรอง (เซนติเมตร)	6	6	6	4, 6, 8
เวลาที่ใช้ (นาที)	60	60	60	60

1. ผลของความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรอง

ผลของความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si โดยใช้สภาวะ B1 ในตารางที่ 4 แสดงให้เห็นว่า ที่ความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรอง 10 กิโลโวลต์ ฟิล์มที่ได้มีพื้นผิวเรียบ มีความหนาแน่นสูงและพบการเกาะตัวของอนุภาคขนาดเล็กบนผิวฟิล์มจำนวนเล็กน้อย เนื่องจากเมื่อให้ความต่างศักย์ หยอดของสารละลายจะแตกตัวออกเป็นละอองเกิดการแผ่กระจายลงบนแผ่นรอง โดยที่อัตราการระเหยของสารละลายมีความเหมาะสมกับความเร็วของละอองที่ตกลงมาจากการให้ความต่างศักย์ที่เหมาะสม ทำให้ฟิล์มที่เกิดขึ้นมีความหนาแน่นสูงและพื้นผิวเรียบ แต่เมื่อให้ความต่างศักย์เพิ่มขึ้นเป็น 15 กิโลโวลต์ ได้ลักษณะฟิล์มที่มีความหนาแน่นแต่ก็พบการเกาะตัวของอนุภาคขนาดใหญ่บนผิวฟิล์มจำนวนมาก เพราะฉะนั้นความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองที่เหมาะสมแก่การขึ้นรูปฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตจากสารตั้งต้นชนิด B40:60 จึงอยู่ที่ 10 กิโลโวลต์

2. ผลของอุณหภูมิแผ่นรอง

ผลของอุณหภูมิแผ่นรองที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si โดยใช้สภาวะ B2 ในตารางที่ 4 แสดงในรูปที่ 21 ที่อุณหภูมิแผ่นรอง 200 องศาเซลเซียส ฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นต่ำ มีอนุภาคขนาดใหญ่รวมตัวบนผิวซึ่งเกิดจากอุณหภูมิแผ่นรองที่ต่ำเกินไป ตัวทำละลายมีอัตราการระเหยช้า ทำให้ละอองตกลงมาทับถมกันแล้วระเหยในภายหลังกลายเป็นอนุภาคขนาดใหญ่เกาะบนผิวฟิล์ม แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแผ่นรองเป็น 250 องศาเซลเซียส ฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นสูงและเรียบแต่ก็ยังมีอนุภาคขนาดเล็กกระจายอยู่เล็กน้อย เนื่องจากอัตราการระเหยของตัวทำละลายในละอองของสารละลายอาจใกล้เคียงกับอัตราการเกิดฟิล์ม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแผ่นรองเป็น 300 - 350 องศาเซลเซียส ลักษณะฟิล์มที่ได้ไม่มีความเป็นเนื้อเดียวกันและมีอนุภาคกระจายบนผิวฟิล์ม เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงเกินไป ทำให้อัตราการระเหยของตัวทำละลายสูง ทำให้ละอองสารละลายที่ตกลงมายังแผ่นรองนั้นแห้งก่อนที่จะถึงแผ่นรอง จึงเกิดเป็นอนุภาคกระจายบนผิวฟิล์ม ดังนั้นที่อุณหภูมิแผ่นรอง 250 องศาเซลเซียส จึงเหมาะสมแก่การขึ้นรูปฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตจากสารตั้งต้นชนิด B40:60



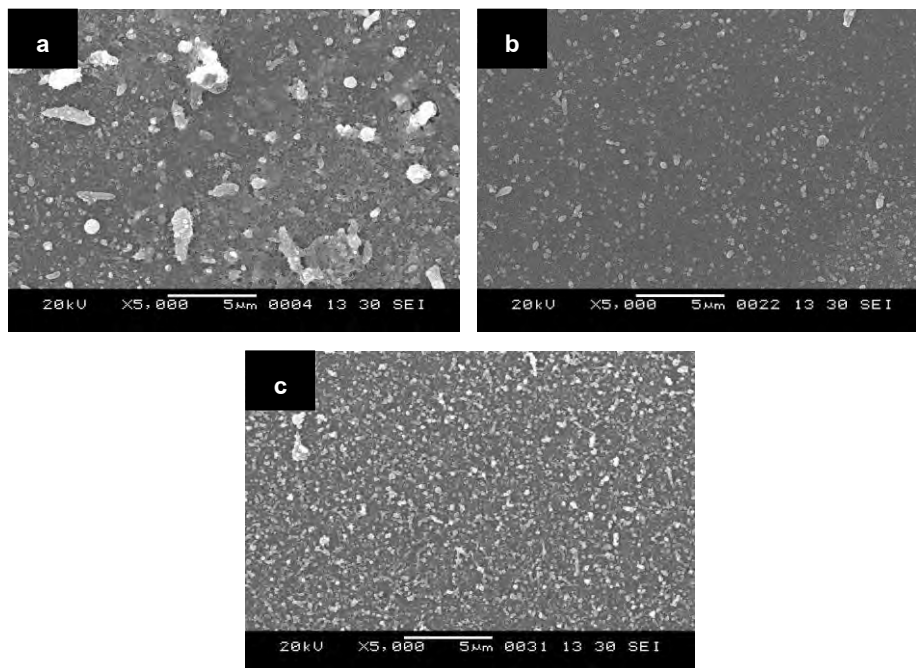
รูปที่ 21 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยมีอุณหภูมิแผ่นรองต่างกัน (a) 200 องศาเซลเซียส (b) 250 องศาเซลเซียส (c) 300 องศาเซลเซียส (d) 350 องศาเซลเซียส โดยใช้สารตั้งต้นชนิด B40:60

3. ผลของอัตราการไหลของสารละลาย

ผลของอัตราการไหลของสารละลายที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si โดยใช้สภาวะ B3 ในตารางที่ 4 แสดงให้เห็นว่า ที่อัตราการไหลของสารละลาย 1.4 มิลลิลิตร/ชั่วโมง ได้ฟิล์มที่มีความหนาแน่นสูงและเรียบแต่ก็ยังมีอนุภาคที่ขนาดไม่สม่ำเสมอกระจายอยู่บนผิวฟิล์ม เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของสารละลายเป็น 2.8 มิลลิลิตร/ชั่วโมง ได้ลักษณะฟิล์มที่มีความสม่ำเสมอ ความหนาแน่นสูง เรียบ และมีอนุภาคขนาดเล็กกระจายอยู่บนผิวฟิล์มจำนวนเล็กน้อยใกล้เคียงกับฟิล์มที่ใช้อัตราการไหลที่ 1.4 มิลลิลิตร/ชั่วโมง แต่เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของสารละลายเป็น 4.2 มิลลิลิตร/ชั่วโมง ได้ฟิล์มผิวขรุขระ ไม่สม่ำเสมอ เนื่องจากอัตราการไหลของสารละลายที่เร็วขึ้นทำให้ละอองของสารละลายมีขนาดใหญ่ขึ้นทำให้อัตราการสร้างฟิล์มเกิดขึ้นเร็วแต่อัตราการระเหยต่ำ ทำให้เกิดอนุภาคขนาดใหญ่อยู่บนผิวฟิล์มจำนวนมาก ฟิล์มจึงขรุขระ ดังนั้นอัตราการไหลของสารละลายที่เหมาะสมแก่การขึ้นรูปฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตจากสารตั้งต้นชนิด B40:60 จึงอยู่ที่ 2.8 มิลลิลิตร/ชั่วโมง

4. ผลของระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรอง

ผลของระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si โดยใช้สภาวะ B4 ในตารางที่ 4 แสดงในรูปที่ 22 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรอง 4 เซนติเมตร ฟิล์มที่ได้มีความหนาแน่นสูงแต่มีอนุภาคกระจายบนผิวฟิล์มเนื่องจากระยะทางที่สั้นเกินไป ตัวทำละลายจึงไม่สามารถระเหยได้หมดก่อนที่จะละอองตกลงสู่แผ่นรองจึงเกิดอนุภาคขนาดใหญ่กระจายตัวบนแผ่นรอง เมื่อเพิ่มระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองเป็น 6 เซนติเมตร พบว่าอนุภาคที่กระจายบนผิวฟิล์มมีจำนวนลดน้อยลง ฟิล์มมีความหนาแน่นสูง เรียบและไม่มีรูพรุน แต่เมื่อเพิ่มระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองเป็น 8 เซนติเมตร พบว่าฟิล์มมีความหนาแน่นสูง มีอนุภาคขนาดเล็กกระจายบนผิวฟิล์มจำนวนมาก เนื่องจากระยะทางที่ยาวเกินไปที่ละอองของสารละลายใช้ในการเดินทางมาถึงแผ่นรองทำให้ตัวทำละลายเกิดการระเหยก่อนที่จะตกลงมาถึงแผ่นรองจึงพบอนุภาคขนาดเล็กกระจายบนผิวฟิล์มจำนวนมาก ดังนั้นระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองที่เหมาะสมแก่การขึ้นรูปฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตจากสารตั้งต้นชนิด B40:60 จึงอยู่ที่ 6 เซนติเมตร

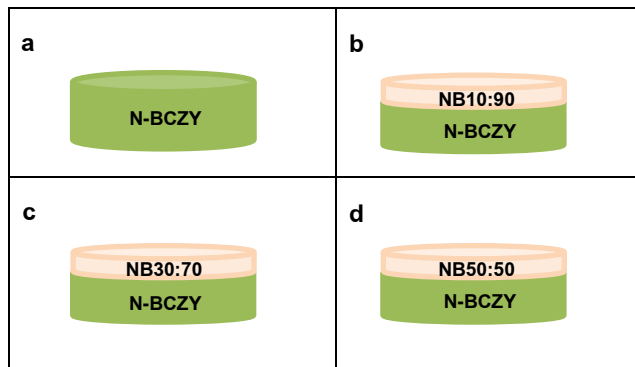


รูปที่ 22 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่ขึ้นรูปโดยมีระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองต่างกัน (a) 4 เซนติเมตร (b) 6 เซนติเมตร (c) 8 เซนติเมตร โดยใช้สารตั้งต้นชนิด B40:60

3.7 ผลของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรองแอโนด

3.7.1 การเตรียมแผ่นรองแอโนดชนิด NiO ผสม BCZY

1. เตรียมผง BCZY โดยการทำปฏิกิริยาของแข็งของ BaCO_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 และ CeO_2 โดยการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ยืนไฟนาน 10 ชั่วโมง ด้วยอัตราความร้อน 5 องศาเซลเซียส/นาทีก
2. เตรียมผง NiO-BCZY-แป้ง (N-BCZY) โดยการชั่งสาร NiO และ BCZY อัตราส่วนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก 60:40 ตามลำดับ จากนั้นผสมแป้งข้าวโพด 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นำไปบดบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส จนแห้ง
3. เตรียมผง NiO-BCZY โดยการชั่งสาร NiO และ BCZY อัตราส่วน 10:90 30:70 และ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ จากนั้นผสม ZnO 1 เปอร์เซ็นต์โดย นำไปบดบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส จนแห้ง
4. ขึ้นรูปแผ่นรองแอโนดเป็นเม็ดกลมแบนเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกแบบทิศทางเดียว (uniaxial pressing, NT-100H) ความดัน 20 MPa โดยแบ่งแอโนดเป็น 4 ชุด
 - (i) N-BCZY ดังแสดงในรูปที่ 23a
 - (ii) ชั้นล่างเป็น N-BCZY ชั้นบนเป็น NiO ผสม BCZY ในอัตราส่วน 10:90 โดยน้ำหนักผสมกับ ZnO 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (NB10:90) ดังแสดงในรูปที่ 23b โดยใช้อัตราส่วนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของชั้นล่างต่อชั้นบนเท่ากับ 86:14
 - (iii) ชั้นล่างเป็น N-BCZY ชั้นบนเป็น NiO ผสม BCZY ในอัตราส่วน 30:70 โดยน้ำหนักผสมกับ ZnO 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (NB30:70) ดังแสดงในรูปที่ 23c โดยใช้อัตราส่วนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของชั้นล่างต่อชั้นบนเท่ากับ 86:14
 - (iv) ชั้นล่างเป็น N-BCZY ชั้นบนเป็น NiO ผสม BCZY ในอัตราส่วน 50:50 โดยน้ำหนักผสมกับ ZnO 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (NB50:50) ดังแสดงในรูปที่ 23d โดยใช้อัตราส่วนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของชั้นล่างต่อชั้นบนเท่ากับ 86:14 นำแอโนดที่ได้ไปเผาผืนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ยืนไฟนาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราความร้อน 5 องศาเซลเซียส/นาทีก



รูปที่ 23 ภาพจำลองแผ่นรองแอโนดต่างชนิดกัน (a) ชนิด N-BCZY (b) ชนิด NB10:90 (c) ชนิด NB30:70 (d) ชนิด NB50:50

เมื่อได้แผ่นรองแอโนดแล้ว คณะผู้วิจัยได้ทำการขึ้นรูปฟิล์ม BCZY ลงแผ่นรองแอโนดชนิดต่างๆ โดยใช้ตัวแปรดังรวบรวมในตารางที่ 5

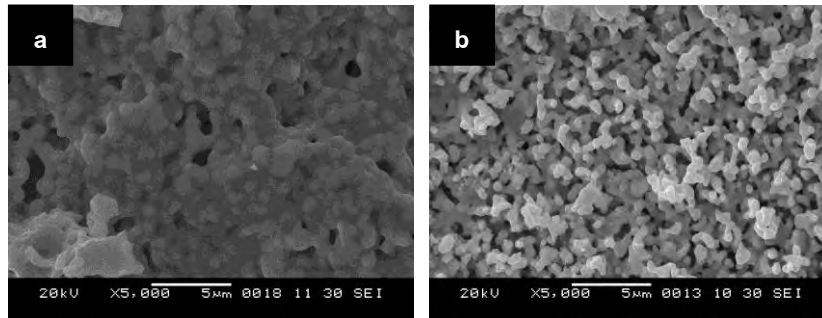
ตารางที่ 5 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อเฟสและโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตของสารละลาย B40:60

ตัวแปร	สภาวะ 1	สภาวะ 2
ความต่างศักย์ (กิโลโวลต์)	-	10
อุณหภูมิแผ่นรอง (องศาเซลเซียส)	250	250
อัตราการไหลของสารละลาย (มิลลิลิตร/ชั่วโมง)	2.8	2.8
ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรอง (เซนติเมตร)	6	6
เวลาที่ใช้ (นาที)	120	120

3.7.2 ผลของการขึ้นรูปฟิล์มลงบนแผ่นรองแอโนด N-BCZY และ การปิดรูพรุนของแผ่นรองแอโนดด้วยตัวพาทมิก

ผลของการปิดรูพรุนของแผ่นรองแอโนด N-BCZY ด้วยตัวพาทมิกที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรองแอโนด N-BCZY โดยใช้สภาวะ 1 ในตารางที่ 5 แสดงในรูปที่ 24 ผลของการปิดรูพรุนของแผ่นรองแอโนด N-BCZY ด้วยตัวพาทมิก แล้วนำไปพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต

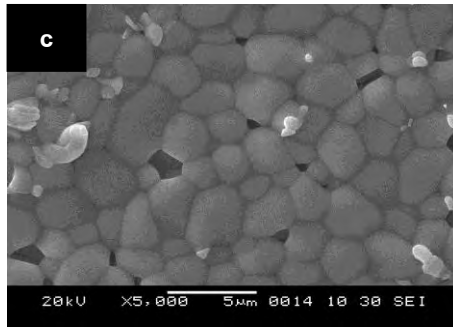
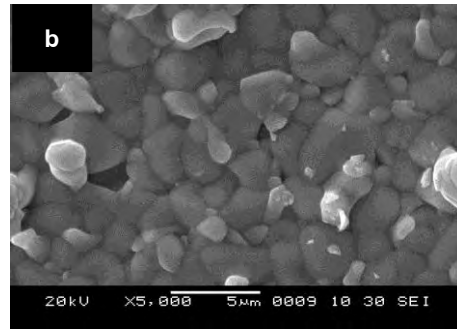
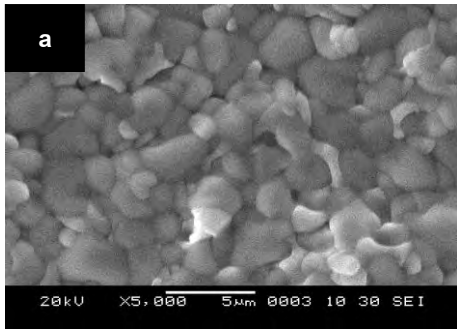
และเผาผิวกี่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส พบว่าฟิล์มที่ได้มีความพรุนตัวสูงขึ้น (รูปที่ 24b) เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มที่ขึ้นรูปบนแผ่นรองแอโนด N-BCZY ที่ไม่ได้ผ่านการปิดรูพรุน (รูปที่ 24a) ซึ่งคาดว่าเกิดจากการสลายตัวของสารเคมีในตัวพาหิมิก หลังเผา นอกจากนี้ยังพบการแตกตัวของผิวแผ่นรองแอโนด N-BCZY หลังเคลือบผิวแผ่นรองแอโนดด้วยตัวพาหิมิก จึงอาจจะเป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ได้แผ่นรองแอโนด N-BCZY ที่มีพื้นผิวไม่เรียบ เมื่อนำแผ่นรองไปพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตและเผาผิวกี่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส จึงได้ฟิล์มที่มีรูพรุนมาก มีผิวขรุขระและไม่ต่อเนื่อง



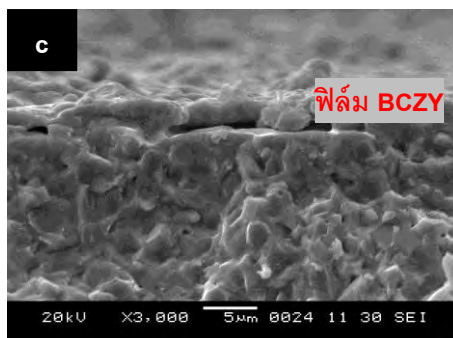
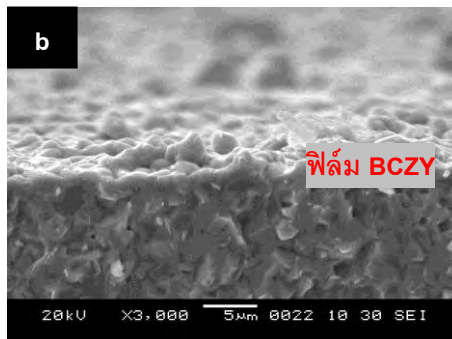
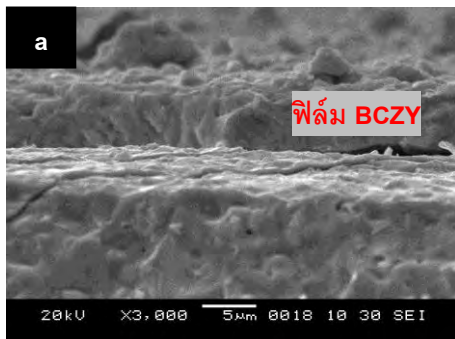
รูปที่ 24 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มหลังเผาที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ที่ขึ้นรูปลงบนแผ่นรองแอโนดต่างกัน (a) แผ่นรองแอโนด N-BCZY ที่ไม่ได้ผ่านการปิดรูพรุน (b) แผ่นรองแอโนด N-BCZY ที่ผ่านการปิดรูพรุนด้วยตัวพาหิมิก

3.7.3 ผลของการเพิ่มชั้นแผ่นรองแอโนดรูพรุนต่ำ

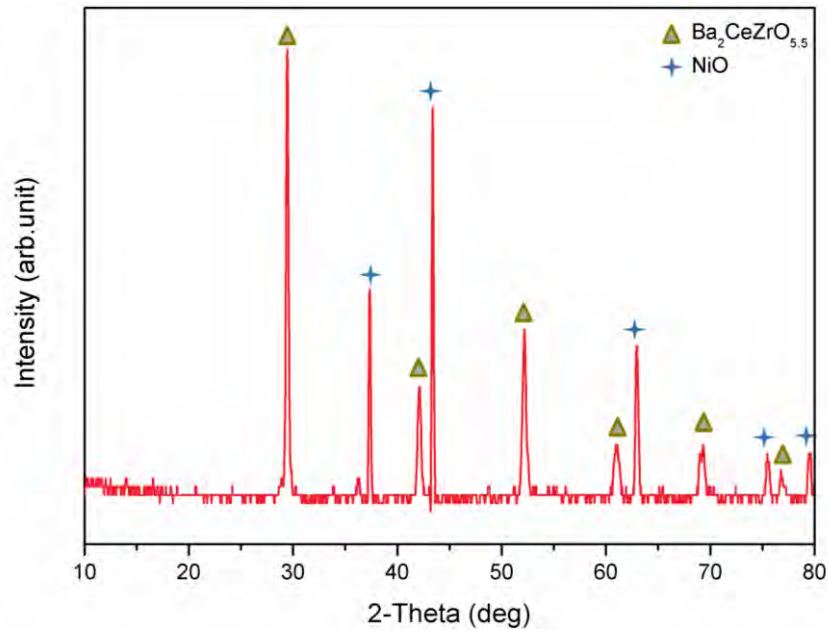
การเพิ่มชั้นแอโนดรูพรุนต่ำลงบนแอโนด N-BCZY เป็นการปรับผิวของแผ่นรองให้มีความหนาแน่นมากขึ้น และมีรูพรุนน้อยลงเพื่อให้ฟิล์ม BCZY ที่พอกพูนลงมายังแผ่นรองเกิดการแผ่และกระจายตัวได้ดี มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นและมีรูพรุนน้อยลง ผลของการพอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนของแผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90 NB30:70 และ NB50:50 โดยใช้สภาวะ 2 ในตารางที่ 5 ดังแสดงในรูปที่ 25-26 ลักษณะของฟิล์ม BCZY ที่ได้จากการขึ้นรูปบนแผ่นรองแอโนด N-BCZY ที่มีการเพิ่มชั้นแผ่นรองแอโนดรูพรุนต่ำนั้น จำนวนรูพรุนที่เกิดขึ้นที่ฟิล์มมีจำนวนเรียงลำดับจากน้อยไปมาก คือ ฟิล์มที่ได้จากการขึ้นรูปลงบนแผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90 < NB30:70 < NB50:50 ตามลำดับ จากภาพตัดขวาง พบว่าผิวฟิล์มที่ได้มีความเรียบ ความหนาแน่นสูงและมีความต่อเนื่อง ความหนาอยู่ในช่วง 3 - 10 ไมโครเมตร จากนั้นนำฟิล์ม BCZY ที่ได้ไปวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 27) พบว่า ปรากฏฟิสิกของเฟสของ $Ba_2CeZrO_{5.5}$ (JCPDS 00-048-0335) ซึ่งเป็นเฟสของ BCZY ที่อยู่ในโครงสร้างแบบ perovskite (ABO_3) ที่ต้องการและพบเฟสของ NiO (JCPDS 01-073-1519) ซึ่งเป็นเฟสของชั้นแผ่นรองแอโนด จากผลของการวิเคราะห์ที่ได้ทำให้งานวิจัยนี้ จึงเลือกฟิล์ม BCZY ที่ได้จากการขึ้นรูปบนแผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90/N-BCZY ไปขึ้นรูปเป็นเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิก ชนิดนาโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวแล้วนำไปทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีที่อุณหภูมิระดับกลาง



รูปที่ 25 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY ที่พอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสติดลงบนของแผ่นรองที่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่างชนิดกัน หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ยืนไฟนาน 10 ชั่วโมง (a) ชนิด NB10:90 (b) ชนิด NB30:70 (c) ชนิด NB50:50



รูปที่ 26 ภาพตัดขวางของฟิล์ม BCZY ที่พอกพูนสารละลาย B40:60 แบบละอองด้วยไฟฟ้าสติดลงบนของแผ่นรองแอโนดที่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่างชนิดกัน หลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ยืนไฟนาน 10 ชั่วโมง (a) ชนิด NB10:90 (b) ชนิด NB30:70 (c) ชนิด NB50:50



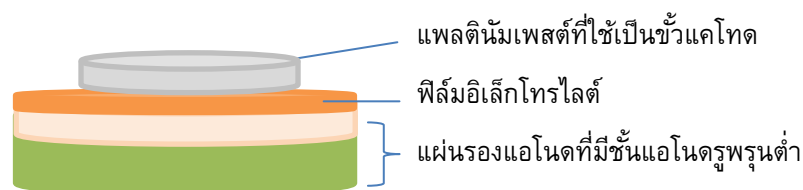
รูปที่ 27 XRD pattern แบบมุมต่ำของฟิล์ม BCZY ที่ขึ้นรูปบนแผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90 หลังเผาผนึกร่วมที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ยืนไฟนาน 10 ชั่วโมง

3.8 ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมี

3.8.1 การขึ้นรูปเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน

การขึ้นรูปเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90 ที่ผ่านการขึ้นรูปฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตและเผาผนึกที่อุณหภูมิสูง มีขั้นตอนดังนี้

1. ทาแพลตินัมเพสต์ซึ่งเป็นขั้วแคโทดด้วยพู่กันลงบนอีกด้านของอิเล็กโทรไลต์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตร เพื่อประกอบเป็นเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว ดังแสดงในรูปที่ 28
2. นำเซลล์เดี่ยวอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที
3. นำเซลล์เดี่ยวไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 - 11 นาที
4. ติดซิลเวอร์เมชและลวดซิลเวอร์ที่เซลล์เดี่ยวจากนั้นปิดผนึกเซลล์ด้วยเซรามิกซีล
5. นำไปทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิระดับกลาง (400 - 700 องศาเซลเซียส)



รูปที่ 28 ภาพจำลองเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอน

งานวิจัยนี้ทำการทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวในช่วงอุณหภูมิ 400 – 700 องศาเซลเซียส โดยใช้เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเซลล์เดี่ยว (fuel cell test station) ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จาก ดร.สุมิตรา จรสโรจน์กุล ดังแสดงในรูปที่ 29 โดยใช้อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 125 มิลลิลิตร/นาที และอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนเท่ากับ 100 มิลลิลิตร/นาที จากนั้นทำการวัดค่าแรงดันวงจรเปิดและวงจรมัดของเซลล์หรือความต่างศักย์ (open circuit voltage, close circuit voltage) และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density, J) และนำไปคำนวณเป็นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง (power density)



รูปที่ 29 เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเซลล์เดี่ยว (fuel cell test station)

3.8.2 ผลของประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90

เซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90 ในช่วงอุณหภูมิการทดสอบ 400 - 700 องศาเซลเซียส ได้กราฟ I-V ดังแสดงในรูปที่ 30 และตารางที่ 6 เมื่อนำเซลล์เดี่ยวไปทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีในช่วงอุณหภูมิ 400 - 700 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 550 ± 10 และ 600 ± 10 องศาเซลเซียส สามารถวัดแรงดันวงจรเปิดและวงจรมัดของเซลล์ได้ โดยแรงดันวงจรเปิดอยู่ที่ 0.438 และ 0.555 โวลต์ ซึ่งต่ำกว่าแรงดันผันกลับทางทฤษฎี และเมื่อทำการวัดแรงดันวงจรมัดแล้วคำนวณเป็นความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า จากนั้นนำมาสร้างเป็นกราฟ I-V จากกราฟที่ได้แสดงให้เห็นถึงการเกิด activation losses ในช่วงกระแสไฟฟ้าต่ำและ ohmic losses ในช่วงกระแสไฟฟ้าสูง เนื่องมาจากข้อจำกัดในการทำงานของเซลล์ทำให้ความสามารถในการทำงานลดลง ซึ่งเกิดจากการสูญเสียภายในระบบเนื่องจาก

การทำปฏิกิริยาเคมีบนขั้วไฟฟ้า ความต้านทานภายในของอิเล็กโทรไลต์และอิเล็กโทรด ทำให้ความสามารถในการนำอิเล็กตรอนและโปรตอนต่ำลง กล่าวคือเซลล์เกิดปฏิกิริยาเคมีที่ไม่สมบูรณ์และเมื่อเพิ่มขึ้นแอโนดรูพรุนต่ำที่มีความหนา 155 ไมโครเมตร ทำให้ความต้านทานของเซลล์สูงขึ้น อีกทั้งชั้นแอโนดรูพรุนต่ำที่เพิ่มเข้าไปนั้นมีสัดส่วนของ BCZY อยู่ที่ 90 เปอร์เซ็นต์ มีรูพรุนน้อยมากทำให้อัตราการแพร่ของแก๊สเข้าไปทำปฏิกิริยาน้อยลง จึงส่งผลให้ได้ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์ค่อนข้างต่ำ โดยความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์อยู่ที่ 1.0 – 3.0 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร

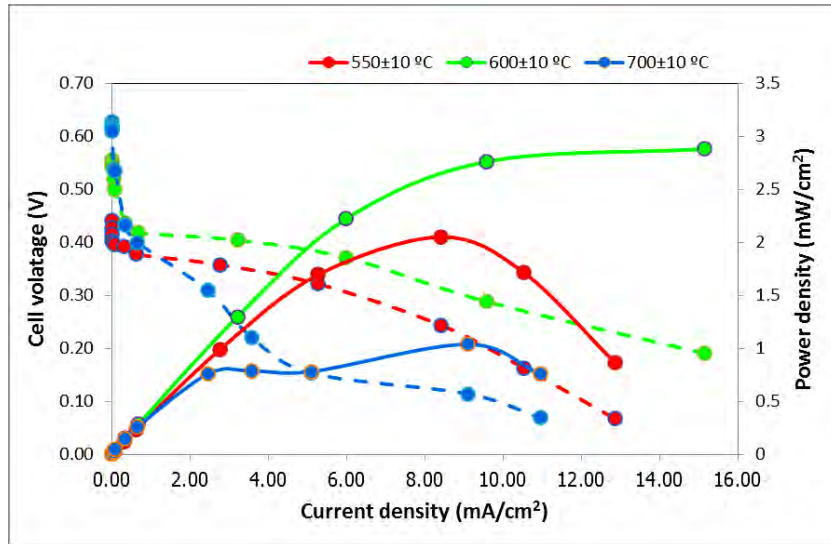
ผลการทดลองที่ได้ยังแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ทดสอบเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 30 อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทดสอบไปที่ 700 ± 10 องศาเซลเซียส แรงดันวงจรเปิดของเซลล์อยู่ที่ 0.627 โวลต์ มีความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าอยู่ที่ 1 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร ประสิทธิภาพของเซลล์ที่อุณหภูมินี้ลดลงเนื่องจากแพลตินัมที่ใช้เป็นขั้วแคโทดอาจเกิดการแยกชั้น ดังแสดงในรูปที่ 31 เนื่องจากแพลตินัมและฟิล์ม BCZY มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนไม่เท่ากัน ทำให้ผิวสัมผัสในการทำปฏิกิริยาน้อยลง จึงส่งผลให้กำลังไฟฟ้าของเซลล์ต่ำลง

เมื่อลดอุณหภูมิที่ใช้ทดสอบเซลล์มาอยู่ในช่วง 400 - 500 องศาเซลเซียส พบว่าแรงดันวงจรเปิดและวงจรปิดของเซลล์มีความไม่เสถียรและลดต่ำลงเข้าใกล้ 0 อย่างรวดเร็ว ซึ่งอาจเกิดจากความต้านทานที่สูงขึ้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ลดต่ำลงในช่วงอุณหภูมิต่ำทำให้ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีต่ำมากจนไม่สามารถวัดได้

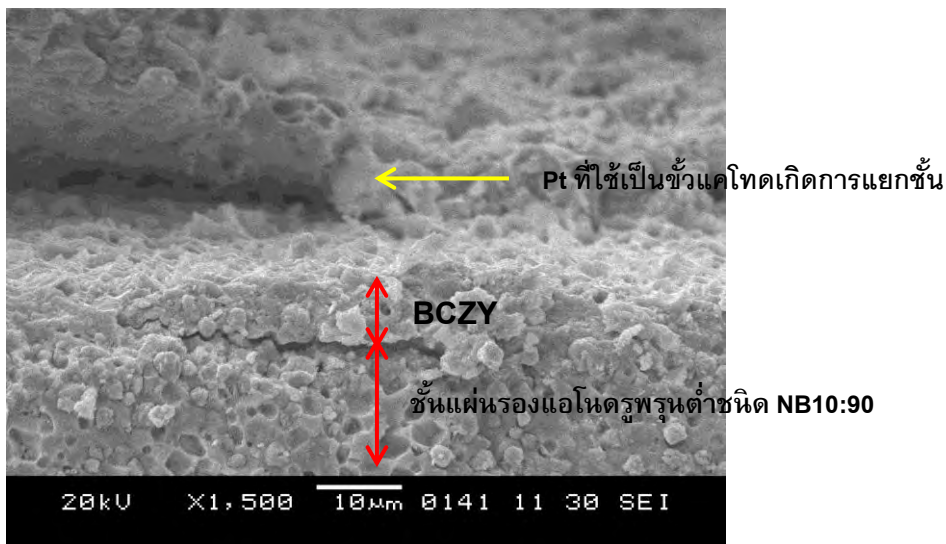
(หมายเหตุ ในบางอุณหภูมิที่ใช้ทดสอบเซลล์ แรงดันวงจรปิดที่ได้มีความแปรปรวนจึงทำการปรับข้อมูลโดยใช้วิธี Savitzky-Golay Smoothing Filters (span = 5) ซึ่งเป็นการปรับข้อมูลเพียงเล็กน้อยโดยไม่ทำให้แนวโน้มของข้อมูลเปลี่ยนแปลงไป)

ตารางที่ 6 แรงดันวงจรเปิดและกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ใช้ NB10:90 เป็นแอโนด

อุณหภูมิที่ทดสอบ (°C)	แรงดันผันกลับทางทฤษฎี (V)	แรงดันวงจรเปิดจากการทดสอบ (V)	กำลังไฟฟ้าสูงสุด (mW/cm ²)
550 ± 10	1.109	0.438	2.0493
600 ± 10	1.097	0.555	3.0142
700 ± 10	1.074	0.627	1.0366



รูปที่ 30 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90 ในช่วงอุณหภูมิการทดสอบ 550 - 700 องศาเซลเซียส



รูปที่ 31 ภาพตัดขวางของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90 หลังการทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีในช่วงอุณหภูมิ 400 - 700 องศาเซลเซียส

4 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการขึ้นรูปครึ่งเซลล์และเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนที่ใช้ฟิล์ม BYZ และ BCZY เป็นอิเล็กโทรไลต์โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต โดยทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการขึ้นรูปฟิล์ม BYZ ลงบนแผ่นรองแอโนดชนิด NiO ผสม BYZ และการขึ้นรูป BCZY บนแผ่นรอง SiO₂/Si และแผ่นรองแอโนด

ชนิด NiO ผสม BCZY รวมทั้งศึกษาประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เดี่ยวในช่วงอุณหภูมิระดับกลาง (400 – 700 องศาเซลเซียส) โดยงานวิจัยนี้สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

1. สารตั้งต้นที่สามารถเกิดการละลายได้สมบูรณ์ เหมาะสำหรับใช้เป็นสารละลาย BYZ ได้แก่ $Ba(C_2H_3O_2)_2$, $Y(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$ และ $Zr(C_5H_7O_2)_4$ โดยใช้วิธีการเตรียมสารละลาย คือ (1) การเติมสารตั้งต้น $Zr(C_5H_7O_2)_4$, $Ba(C_2H_3O_2)_2$ และ $Y(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$ ทีละชนิดตามลำดับ (2) กวนผสมที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ลงในตัวทำละลายที่สัดส่วนตัวทำละลายระหว่างน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol เท่ากับ 50:50 ทำให้เกิดสารละลาย BYZ ที่ใส ไม่มีสี ซึ่งเมื่อนำไปเผาแคลไซน์ที่ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง แล้วพบว่าสารตั้งต้นเกิดการทำปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ พบเฟสของ $BaZrO_3$ เพียงเฟสเดียว

2. ปัจจัยที่เหมาะสมในการขึ้นรูปฟิล์ม BYZ โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตที่ทำให้อิเล็กทรอนิกส์ มีความหนาแน่นสูง มีจำนวนรูพรุนต่ำ และมีรอยแตกน้อยที่สุด ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับ 0.05 mol/L ความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดกับแผ่นรองเท่ากับ 10 กิโลโวลต์ และอุณหภูมิแผ่นรองเท่ากับ 230 องศาเซลเซียส แต่อย่างไรก็ตามฟิล์มยังคงมีรอยแตกเกิดขึ้น

3. การเพิ่มขึ้นแอนโดทรูพรุนต่ำสามารถช่วยให้สารละลาย BYZ เกิดการแผ่กระจายบนแผ่นรองแอนโดได้ดียิ่งขึ้น เพราะช่วยลดความพรุนของแผ่นรองแอนโด ทำให้แผ่นรองแอนโดมีความสม่ำเสมอ และผิวเรียบมากขึ้น ซึ่งชนิดที่ทำให้ฟิล์มมีความหนาแน่นสูงและมีจำนวนรูพรุนต่ำสุด คือ แผ่นรองแอนโดชนิด BN90:10 แต่ยังคงพบรอยแตกบนฟิล์ม การแก้ปัญหาการแตกของฟิล์ม โดยการปรับปรุงแรงอัดที่ใช้ในการขึ้นรูปแผ่นรองแอนโด ปริมาณแบงก์ที่เติมในชั้นแอนโด และการเพิ่มอุณหภูมิในการเผา pre-sintering ส่งผลต่อคุณสมบัติของฟิล์มเพียงเล็กน้อยเพราะฟิล์มยังคงมีรอยแตกเกิดขึ้นอยู่

4. สารละลายตั้งต้นที่เหมาะสมสำหรับการขึ้นรูปฟิล์ม BCZY โดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต สามารถเตรียมได้จากการผสมสารตั้งต้น $Ba(C_2H_3O_2)_2$, $Y(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$, $Zr(C_5H_7O_2)_4$ และ $Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$ โดยใช้สัดส่วนตัวทำละลายโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนต่อ butyl carbitol เท่ากับ 40 ต่อ 60

5. ปัจจัยการขึ้นรูปที่ทำให้ได้ฟิล์ม BCZY มีความหนาแน่นสูงและไม่มีรูพรุนเมื่อทำการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรอง SiO_2/Si และแผ่นรองแอนโด ได้แก่ ความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองเท่ากับ 10 กิโลโวลต์ อุณหภูมิแผ่นรอง 250 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของสารละลายอยู่ที่ 2.8 มิลลิลิตร/ชั่วโมง และระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับแผ่นรองเท่ากับ 6 เซนติเมตร ซึ่งจากการศึกษาอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ของสารตั้งต้นที่ได้จากการระเหยสารละลายข้างต้นพบว่าเกิดการแคลไซน์ชั้นที่สมบูรณ์ได้เมื่อใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 1350 องศาเซลเซียส ยืนไฟนาน 10 ชั่วโมง

6. โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม BCZY ที่ขึ้นรูปโดยการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิตลงบนแผ่นรองแอนโดชนิด NB10:90 NB30:70 และ NB50:50 และเผาผนึกร่วมระหว่างแอนโดและอิเล็กทรอนิกส์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ยืนไฟนาน 10 ชั่วโมง พบว่ามีความเรียบ ความหนาแน่นค่อนข้างสูงและมีความต่อเนื่อง โดยมีความหนาอยู่ในช่วง 3 - 10 ไมโครเมตร อย่างไรก็ตามฟิล์มที่ได้ก็ยังประกอบไปด้วยรูพรุนขนาดเล็กกระจายบนผิวโดยเรียงลำดับจำนวนรูพรุนบนผิวดังนี้ NB10:90 NB30:70 และ NB50:50

7. ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์เดี่ยวที่ใช้แผ่นรองแอโนดชนิด NB10:90 อยู่ที่ 1.0 – 3.0 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร ในช่วงอุณหภูมิการทดสอบ 550 – 700 องศาเซลเซียส

8. ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ได้มีค่าต่ำมากเมื่อเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้า เนื่องจากชั้นของอิเล็กโทรไลต์ที่ได้มีความหนาแน่นน้อยกว่าจึงเกิดการรั่วของเชื้อเพลิงและตัวออกซิเดนต์ และการเพิ่มขึ้นแอโนดรูพรุนต่ำยังทำให้เซลล์มีความต้านทานสูงขึ้น นอกจากนี้ชั้นแคโทดที่ใช้เป็นแพลตินัมซึ่งมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนแตกต่างกับอิเล็กโทรไลต์จึงเกิดการแยกชั้นและรูพรุนของแอโนดและแคโทดมีความต่อเนื่องน้อยลงทำให้แก๊สเข้าทำปฏิกิริยาได้น้อยและมีการนำไฟฟ้าที่ต่ำลง

5 ปัญหา อุปสรรค และข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

- ปัญหาการรอยแตกของฟิล์ม BYZ

จากผลการวิจัยในหัวข้อที่ 3 จะเห็นว่าฟิล์ม BYZ ที่ได้มีความหนาแน่นสูงแล้ว แต่ปัญหาเกิดการหลุดตัวที่ไม่สัมพันธ์กันระหว่างฟิล์มและแผ่นรอง ดังนั้นคณะผู้วิจัยจึงจำเป็นต้องหาวิธีการขึ้นรูปและการเผาแผ่นรองใหม่ให้มีการหลุดตัวของแต่ละชั้นที่สัมพันธ์กันมากขึ้นเพื่อลดรอยแตกที่เกิดขึ้น แม้จะใช้แผ่นรองแอโนดรูพรุนต่ำ ก็ยังไม่สามารถแก้ไขปัญหาดังกล่าวได้ ดังนั้น คณะผู้วิจัยจึงขอเสนอว่าการขึ้นรูปฟิล์ม BYZ บนแอโนดต้องทำการปรับปรุงกระบวนการเผาผนึกชิ้นงาน โดยอาจจะมีการปรับการให้ความร้อนเป็นหลายขั้นตอนเพื่อลดความแตกต่างของการหดตัวหลังเผาผนึกของชั้นแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ หรือลดอุณหภูมิการเผาผนึกลง

- ปัญหากำลังไฟฟ้าที่ค่อนข้างต่ำ

เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยวที่ได้จำเป็นต้องขึ้นรูปชั้นอิเล็กโทรไลต์ลงบนแอโนดที่มีชั้นแอโนดรูพรุนต่ำ โดยการเพิ่มขึ้นแอโนดรูพรุนต่ำดังกล่าวจะส่งผลทำให้เซลล์มีความต้านทานสูงขึ้น นอกจากนี้ชั้นแคโทดที่ใช้เป็นแพลตินัมซึ่งมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนแตกต่างกับอิเล็กโทรไลต์จึงเกิดการแยกชั้น ดังนั้นในงานวิจัยในอนาคต คณะผู้วิจัยควรหาวิธีการขึ้นรูปชั้นแอโนดให้มีรูพรุนขนาดเล็กลงแต่สม่ำเสมอโดยไม่ต้องพึ่งพาชั้นแอโนดรูพรุนต่ำที่มีปริมาณ NiO เพียง 10% โดยน้ำหนักเท่านั้น และเลือกใช้วัสดุแคโทดชนิดอื่น

ภาคผนวก

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ และการนำเสนอผลงาน

(1) ผลงานการตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

R. Pornprasertsuk, M. Piyworapaiboon, S. Jinawath, "Fabrication of Y-doped Barium Zirconate Thin Films by Electrostatic Spray Deposition for Protonic Ceramic Fuel Cell Application", Ceram. Int., 40, 9319-9326 (2014) Impact Factor 1.789 (เอกสารแนบ)

(2) ผลงานการนำเสนอผลงานและการเป็นวิทยากรรับเชิญ

Author/Title	Conference
T. Yoomanthamma, and R. Pornprasertsuk, "Thin Film Fabrication of Y-Doped Barium Zirconate Electrolyte by Electrostatic Spray Deposition"	The 8 th Mathematics and Physical Science Graduate Congress (8 th MPSGC) (14 ธันวาคม พ.ศ. 2556)
R. Pornprasertsuk, O. Kosasang, K. Somroop, W. Yaipimai, M. Piyaworapaiboon and T. Yoomanthamma "Fabrication of Perovskite Oxide Electrolyte, Nanowire Electrode and Single Cell for Protonic Ceramic Fuel Cell Application"	The Global Human Resource Program Bridging across Physics and Chemistry, Tokyo, Japan (8 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2556)
R. Pornprasertsuk, O. Kosasang, K. Somroop, W. Yaipimai, M. Piyaworapaiboon and T. Yoomanthamma "Fabrication of Perovskite Oxide Electrolyte, Nanowire Electrode and Single Cell for Protonic Ceramic Fuel Cell Application"	1 st Joint Seminar and Workshop on the Advancement in Energy- and Bio-related Materials and Technology ระหว่างภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และ School of Mechanical and Aerospace Engineering, Nanyang Technological University ประเทศสิงคโปร์ (5 มีนาคม พ.ศ. 2556)
R. Pornprasertsuk, O. Kosasang, K. Somroop, W. Yaipimai, M. Piyaworapaiboon and T. Yoomanthamma "Fabrication of Perovskite Oxide Electrolyte, Nanowire Electrode and Single Cell for Protonic Ceramic Fuel Cell Application"	Faculty of Science, CU-NUS Bilateral Symposium ประเทศสิงคโปร์ (7 มิถุนายน พ.ศ. 2556)

T. Yoomanthamma, and R. Pornprasertsuk, "Thin Film Fabrication of Y-Doped Barium Zirconate Electrolyte by Electrostatic Spray Deposition"	1 st Joint Seminar and Workshop on the Advancement in Energy- and Bio-related Materials and Technology ระหว่างภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และ School of Mechanical and Aerospace Engineering, Nanyang Technological University ประเทศสิงคโปร์ (5 มีนาคม พ.ศ. 2556)
---	---

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

งานวิจัยนี้ได้ผลิตนักวิจัยรุ่นใหม่ซึ่งเป็นผู้ช่วยวิจัย 2 คน คือ นางสาวมะนาว ปิยวโรไพบุลย์ และนางสาวธนาภรณ์ อยู่มนัธรรม โดยนิสิตทั้ง 2 คนได้เรียนรู้การทำวิจัยทางด้านเซลล์เชื้อเพลิงและการขึ้นรูปฟิล์มบางด้วยเทคนิคการพอกพูนแบบละอองด้วยไฟฟ้าสถิต โดยปัจจุบัน นิสิตทั้ง 2 คนได้จบการศึกษาจากหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์เรียบร้อยแล้ว

3. การเชื่อมโยงทางวิชาการกับนักวิชาการอื่น ๆ ทั้งในและต่างประเทศ

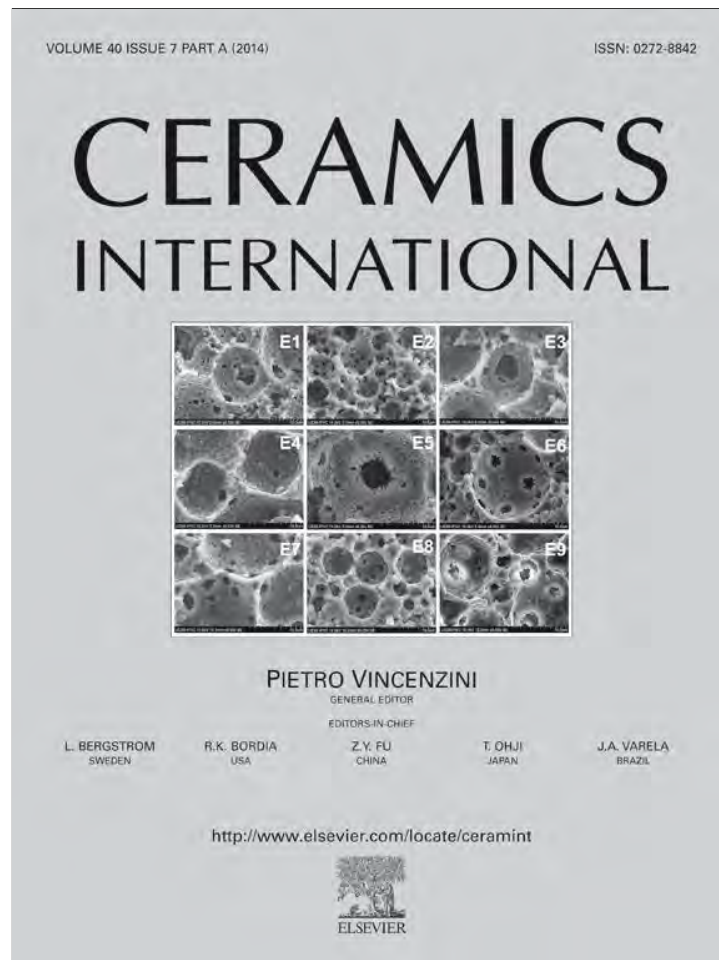
คณะผู้วิจัยได้มีการแลกเปลี่ยนความคิดเห็นทางด้านงานวิจัยกับอาจารย์ในสถาบันต่างประเทศอย่างต่อเนื่อง เช่น การจัดสัมมนาวิจัยร่วม 1st Joint Seminar and Workshop on the Advancement in Energy- and Bio-related Materials and Technology ระหว่างภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และ School of Mechanical and Aerospace Engineering, Nanyang Technological University ประเทศสิงคโปร์ โดยเน้นความร่วมมือทางด้านงานวิจัยด้านเซลล์เชื้อเพลิงกับ Prof. Peichen Su, School of Mechanical and Aerospace Engineering, Nanyang Technological University ประเทศสิงคโปร์ และการจัดสัมมนาย่อยและพูดคุยแลกเปลี่ยนความคิดเห็นกับ Prof. Fritz B. Prinz, Chair of Mechanical Engineering, Stanford University, Prof. Sukwon Cha, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University และ Prof. Ryan O'Hayre, Department of Materials Science and Engineering, Colorado School of Mines ประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งได้มาเยือนภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยเมื่อเดือนสิงหาคม ปี พ.ศ. 2555 และ เดือนมีนาคม ปี พ.ศ. 2556 ตามลำดับ จากการเชื่อมโยงทางวิชาการกับกลุ่มอาจารย์ที่มีงานวิจัยใกล้เคียงกันได้ช่วยเปิดโลกทัศน์ของคณะผู้วิจัย และจากการแลกเปลี่ยนความคิดเห็นระหว่างกันก็สามารถช่วยแก้ปัญหาในบางแง่มุมได้ นอกจากนี้คณะผู้วิจัยก็ยังมีความร่วมมือกับ ดร. สุมิตรา จรสโรจน์กุล ที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ โดยการได้รับอนุเคราะห์เครื่องมือวัดกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ของเซลล์เชื้อเพลิงและเตาเผาอุณหภูมิสูง

4. ความเห็นและข้อเสนอแนะ

คณะผู้วิจัยคาดหวังให้ทาง สกว. สนใจคุณภาพของงานวิจัยมากกว่าจำนวนผลงานตีพิมพ์ และอยากให้ทาง สกว. อนุญาตให้สามารถมีใบเสร็จที่มีมูลค่าสูงกว่า 30,000 บาท/ใบเสร็จได้ เนื่องจากการสั่งซื้อสารเคมีจากต่างประเทศ บางครั้งมีค่าใช้จ่ายสูงกว่ายอดดังกล่าว นอกจากนี้ คณะผู้วิจัยยังขอให้ทาง สกว. พิจารณาปรับลดจำนวนผู้ลงนามในการ เปิดบัญชีโครงการ เนื่องจากเป็นการเพิ่มความยุ่งยากในการจัดการมากกว่าเป็นไปเพื่อการตรวจสอบ

เอกสารแนบ

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/authorsrights>



Fabrication of Y-doped barium cerium zirconate thin films by electrostatic spray deposition technique for protonic ceramic fuel cell application

Rojana Pornprasertsuk^{a,b,*}, Manow Piyaworapaiboon^{a,b,c}, Supatra Jinawath^a

^aDepartment of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^bCenter of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^cSiam Research and Innovation Company Limited, Saraburi 18260, Thailand

Received 12 December 2013; received in revised form 21 January 2014; accepted 30 January 2014

Available online 10 February 2014

Abstract

This study aims to fabricate $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) thin film by electrostatic spray deposition (ESD) technique. Effects of ESD parameters, i.e. type of precursor, substrate temperature, applied voltage, nozzle-to-substrate distance and flow rate, were systematically studied and optimized for acquiring dense and crack-free as-deposited thin films. The half-cells of protonic ceramic fuel cell (PCFC) were subsequently fabricated by electro-depositing and co-sintering BCZY thin film electrolytes on the 60 wt% NiO–40 wt% BCZY anode substrates. Since dense BCZY films could not be attained on bare NiO–BCZY anode substrates, the anode functional layers (AFLs) with lower mass fractions of NiO: BCZY at 10:90, 30:70 and 50:50 was co-pressed on top of NiO–BCZY anode substrates. After co-sintering at 1500 °C for 10 h in air, the increasing BCZY film density was observed in the following order: AFL50:50 < AFL30:70 < AFL10:90. The PCFC half-cell with dense BCZY film on AFL10:90 anode was then achieved, thus confirming the potential application of the ESD technique for the thin-film PCFC application. © 2014 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: A. Films; B. Microstructure; D. Perovskites; E. Fuel cells

1. Introduction

Protonic ceramic fuel cell (PCFC) is one of the most promising fuel cell technologies due to its high power density output in the intermediate temperature regime (400–700 °C) [1–3]. Proton conducting perovskite oxides, such as Y-doped BaZrO_3 (BZY) and Y-doped BaCeO_3 (BCY), have been extensively studied as PCFC electrolytes, owing to their high proton conductivities in the above operating temperatures [4–9]. Although BCY exhibited the higher proton conductivity than BZY, it had a drawback on the chemical instability under CO_2 atmosphere [1,3,10,11]. By mixing BZY with BaCeO_3 , Sawant et al. [10] revealed that $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ had the increasing chemical stability under CO_2 atmosphere in the following

order: $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} > \text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.6}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} \approx \text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} > \text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} > \text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Their result also showed that $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ exhibited excellent stability in CO_2 and water and had almost twice proton conductivity to that of $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [10].

Guo et al. [1] fabricated and tested the performance of PCFC single cells, which consisted of ~35- μm thick $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY_x) electrolytes, 60 wt% NiO and 40 wt% BCZY_x anodes and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes. Their results revealed that BCZY_x at $x \leq 0.3$ was not suitable for PCFC operation under reforming gas. By taking into account of the chemical stability under CO_2 atmosphere and sintering ability, they also suggested BCZY_{0.4} as a potential PCFC electrolyte for the intermediate temperature operation [1]. Thus, based on these observations, $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) electrolytes were chosen for this thin film fabrication study.

Several works on the fabrication techniques of PCFC thin film electrolytes were previously reported [8,9,12–15]. Pergolesi et al. [12] fabricated 4- μm BZY thin films by pulse laser deposition

*Corresponding author at: Chulalongkorn University, Department of Materials Science, Faculty of Science, Bangkok 10330, Thailand.

Tel.: +66 2 218 5547; fax: +66 2 218 5561.

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

(PLD) technique on NiO–BZY anode substrates. Ji et al. [14] also fabricated the 700-nm bi-layer BZY thin film electrolyte by PLD technique on Pt-coated porous alumina substrates. Shim et al. [15] fabricated the free-standing BZY electrolyte by atomic layer deposition (ALD) technique. By applying DC-sputtered Pt for both electrodes, their PCFC single cell had the maximum power densities of 136 and 53 mW/cm² at 400 and 350 °C, respectively. These works eventually confirm that the utilization of thin film proton-conducting perovskites as PCFC electrolytes lead to high power density output at the intermediate operating temperatures.

Most thin film fabrication techniques (for thickness below 5 μm), such as PLD, ALD and sputtering, require expensive and complex equipments with high maintenance cost. Besides, the deposition rates of the above techniques are typically very slow, and high-cost precursors/targets are usually required. Consequently, in this study, the electrostatic spray deposition (ESD) technique was selected as another alternative method for the BCZY thin film fabrication due to its advantages of simple equipment, inexpensive precursor, no vacuum system required, high deposition rate and easy control over composition and film morphology [13,16–19].

By utilizing the ESD technique, Kelder et al. [16] could obtain the dense yttria stabilized zirconia (YSZ) and BaCeO₃ thin films deposited on alumina plates coated with Pt. Kim et al. [18] also successfully deposited YSZ on top of porous Ni–YSZ anode substrates. Taniguchi et al. [19] reported the fabrication of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ thin films on stainless steel disk and Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} pellets, and more recently, Somroop et al. [13] could fabricate ~1.5-μm-thick BZY films on the polycrystalline YSZ substrates. Since not many works had reported on the fabrication of more than 3-metal-precursor films (especially on porous substrates) by the ESD process, we pursued the BCZY thin film fabrication using four metal precursors on the porous NiO–BCZY anodes.

The BCZY precursors were first electrospayed on SiO₂/Si substrates by ESD technique to investigate and analyze effects of ESD parameters on the microstructures of as-deposited thin films. All ESD parameters were then optimized to yield the dense, uniform and crack-free films for the potential use in PCFC application. After attaining the optimal ESD conditions, PCFC half-cells were fabricated by depositing BCZY thin films on porous BCZY anode substrates and co-sintering at 1350–1500 °C. Since Bi et al. [20] reported that the addition of a less porous anode functional layer (AFL) can improve the fuel cell performance due to the better electrode–electrolyte contact, the NiO–BCZY anodes with and without AFL layers were fabricated and used as anode substrates in this study. The microstructure and phase analysis of the ESD-BCZY half-cells was then performed and reported.

2. Experimental procedures

2.1. Preparation of ESD precursor solutions

Two sets of ESD precursors, (i) Set-A: BaCl₂·2H₂O, YCl₃·6H₂O, Zr(C₅H₇O₂)₄, Ce(C₅H₇O₂)₃·3H₂O (Aldrich) and (ii) Set-B: Ba(C₂H₃O₂)₂ (Ajax), Y(C₂H₃O₂)₃·4H₂O,

Zr(C₅H₇O₂)₄, Ce(C₅H₇O₂)₃·3H₂O (Aldrich), were used in the precursor preparation study. Set-A precursor solutions were prepared by dissolving precursors at the stoichiometric amount in the mixed solvents of deionized (DI) water and butyl carbitol (Aldrich) at the volume ratios in a range from 33:67 to 100:0 and stirred for 1 h at room temperature. Set-B precursor solutions were prepared by (i) dissolving stoichiometric amount of Ba(C₂H₃O₂)₂ and Y(C₂H₃O₂)₃·4H₂O in DI water at room temperature, (ii) dissolving stoichiometric amount of Zr(C₅H₇O₂)₄ and Ce(C₅H₇O₂)₃·3H₂O in butyl carbitol at 45 ± 5 °C, (iii) stirring each solution separately for 1 h, and (iv) mixing both solutions together and stirring at 45 ± 5 °C for 1 h. The volume ratios of DI water:butyl carbitol in Set-B solution were varied in a range from 40:60 to 100:0. The total metal concentrations in Set-A and Set-B solutions were kept constant at 0.08 M in all experiments. The stability test was subsequently performed by investigating the sedimentation of precursors after 24 h without stirring.

For the calcination study, the stable precursor solutions were dried and collected in powder forms. The powders were then calcined in air at 950–1350 °C for 10 h followed by phase analysis using the X-ray diffraction (XRD) technique (Bruker D8-Advance employing Cu K_α radiation (λ=0.154 nm) operating at 40 kV and 40 mA). Only one set of precursors which showed the highest stability and calcinability would be selected for the BCZY thin film fabrication.

2.2. Fabrication of ESD thin films on SiO₂/Si substrates

Once the stable solution was obtained, the precursor was electrospayed onto SiO₂/Si wafers (with 5 mm × 5 mm size and 700-nm thick SiO₂ layer on Si surface) using the ESD equipment set-up shown in Fig. 1. The starting ESD conditions used in this study were obtained from our previous BYZ deposition work in Ref. [13]. However, since different types of precursors were used, the re-optimization of the BCZY deposition conditions were then required, as shown in Table 1. The effects of ESD parameters, i.e. applied potential, substrate temperature, nozzle-to-substrate distance and solution flow rate, on the microstructures of as-deposited films were then systematically investigated and analyzed by scanning

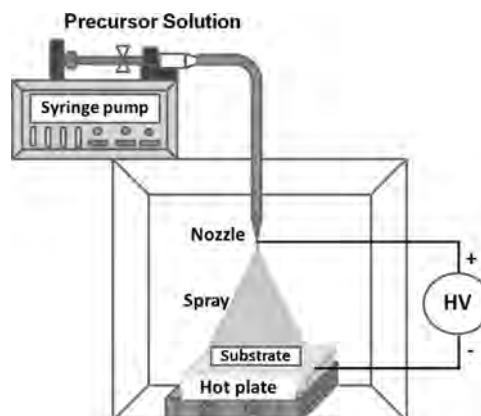


Fig. 1. Illustration of electrostatic spray deposition (ESD) equipment.

electron microscopy technique (SEM, JEOL model JSM-6480LV operating at 15–20 kV).

2.3. Fabrication of NiO–BCZY anode substrates

BCZY powder for the NiO–BCZY anode fabrication was prepared by solid state reaction of BaCO₃, CeO₂, ZrO₂ and Y₂O₃ nanopowders (MTI Cor.). The powders at the stoichiometric amount were ball milled in isopropanol media for 24 h using 3-mm 3 mol% YSZ balls and calcined at 1350 °C for 10 h at a heating rate of 5 °C/min. The phase analysis of the calcined powders by XRD technique (Bruker D8-Advance employing Cu K_α radiation ($\lambda=0.154$ nm) operating at 40 kV and 40 mA) was subsequently performed to ensure the complete solid state reaction. The 40 wt% BCZY and 60 wt% NiO nanopowder (MTI Cor.) with 10 wt% corn flour addition were mixed by ball milling in isopropanol media for 24 h using 5-mm YSZ balls. NiO–BCZY–flour (0.5 g) mixture was subsequently uniaxial-pressed into a 13-mm diameter pellet at a pressure of 20 MPa.

Some anode substrates had an additional surface layer as an AFL, which contained the mixture of NiO and BCZY at the mass ratio of 10:90, 30:70 or 50:50 (referred to as AFL10:90, AFL30:70 and AFL50:50, respectively). ZnO (1 wt%) nanopowder (Inframmat), previously reported as a sintering aid for Ba_{1.03}Ce_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O_{3- δ} [21], was also added to the AFL mixtures to further increase the density of AFLs. An AFL (0.07 g) was formed on top of NiO–BCZY–flour (0.5 g) as a bilayer pellet by uniaxial co-pressing at 20 MPa. All anode substrates were subsequently pre-sintered at 800 °C in air for 2 h at the heating rate of 5 °C/min.

2.4. Fabrication of BCZY thin films on NiO–BCZY anode substrates

The BCZY precursors were electrosprayed on the pre-sintered NiO–BCZY anode substrates under the optimum ESD parameters obtained from the previous section (Condition C5, Table 1). The as-deposited films and anode substrates were subsequently co-sintered at 1350–1500 °C to ensure the complete chemical reactions of the precursors and to increase the electrolyte film density. The phase, cross-sectional and surface microstructure analyses were performed by low-angle XRD (Bruker D8-Discover employing Cu K_α radiation ($\lambda=0.154$ nm) operating at 40 kV and 40 mA) and SEM techniques (JEOL model JSM-6480LV operating at 15–20 kV), respectively.

Table 1
Summary of the ESD conditions used in all parameter optimization studies.

ESD parameter	C1	C2	C3	C4	C5
Applied potential (kV)	10, 15	10	10	10	10
Substrate temperature (°C)	250	200, 250, 300, 350	250	250	250
Flow rate (mL/h)	2.8	2.8	2.8	1.4, 2.8, 4.2	2.8
Distance (cm)	6	6	4, 6, 8	6	6
Deposition time (min)	60	60	60	60	60–120

3. Results and discussion

3.1. Stability of precursor solution

Set-A and Set-B precursor solutions were initially prepared at 0.1 M. However, due to the lower solubility of BCZY precursors compared to those used in the BZY fabrication [13], the precursor concentration was reduced to 0.08 M in this study. Set-A and Set-B precursor solutions were then prepared in the solvent mixture of DI water and butyl carbitol at the volume ratios in a range of 33:67–100:0 and 40:60–100:0, respectively. Owing to the larger molecules of Ba and Y precursors in Set-B solutions compared to those in Set-A, more precursor preparation steps and the higher mixing temperature of 45 ± 5 °C were required to reach the solution homogeneity. After leaving the precursor at room temperature without stirring for 24 h, the stability test results revealed the higher solution stability (less sedimentation) with the increasing butyl carbitol volume ratio in both sets of precursors as summarized in Tables 2 and 3. Thus, Set-A and Set-B precursor solutions were stable with no sedimentation at DI water:butyl carbitol volume ratio of 33:67 (A33:67) and 40:60 (B40:60), respectively. A33:67 and B40:60 precursors were subsequently selected for the calcination and phase analysis studies discussed in the next section.

Table 2
Summary of the stability test results of the Set-A precursor solutions.

Precursor	DI water:butyl carbitol volume ratio	Result
A100:0	100:0	Sedimentation
A75:25	75:25	Sedimentation
A67:33	67:33	Sedimentation
A50:50	50:50	Slight sedimentation
A33:67	33:67	No sedimentation

Table 3
Summary of the stability test results of the Set-B precursor solutions.

Precursor	DI water:butyl carbitol volume ratio	Result
B100:0	100:0	Sedimentation
B80:20	80:20	Sedimentation
B60:40	60:40	Slight sedimentation
B40:60	40:60	No sedimentation

3.2. Phase analysis of calcined precursors

XRD spectra of the calcined A33:67 and B40:60 precursors are shown in Fig. 2. The calcined A33:67 consisted of two phases, $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZ) and Y-dope CeO_2 (YDC), throughout the calcining temperature range of 950–1350 °C (Fig. 2a), which accordingly revealed the partially incomplete chemical reaction of A33:67 precursors up to 1350 °C. For B40:60 precursors, at the calcining temperatures of 950–1250 °C (Fig. 2b), the calcined B40:60 also consisted of BCZ with either CeO_2 or YDC phases, similar to A33:67 results. However, once the calcining temperature reached 1350 °C, a single perovskite BCZ phase was eventually achieved. Thus, the heat-treatment temperature of at least 1350 °C was required to complete the chemical reactions of B40:60 precursors.

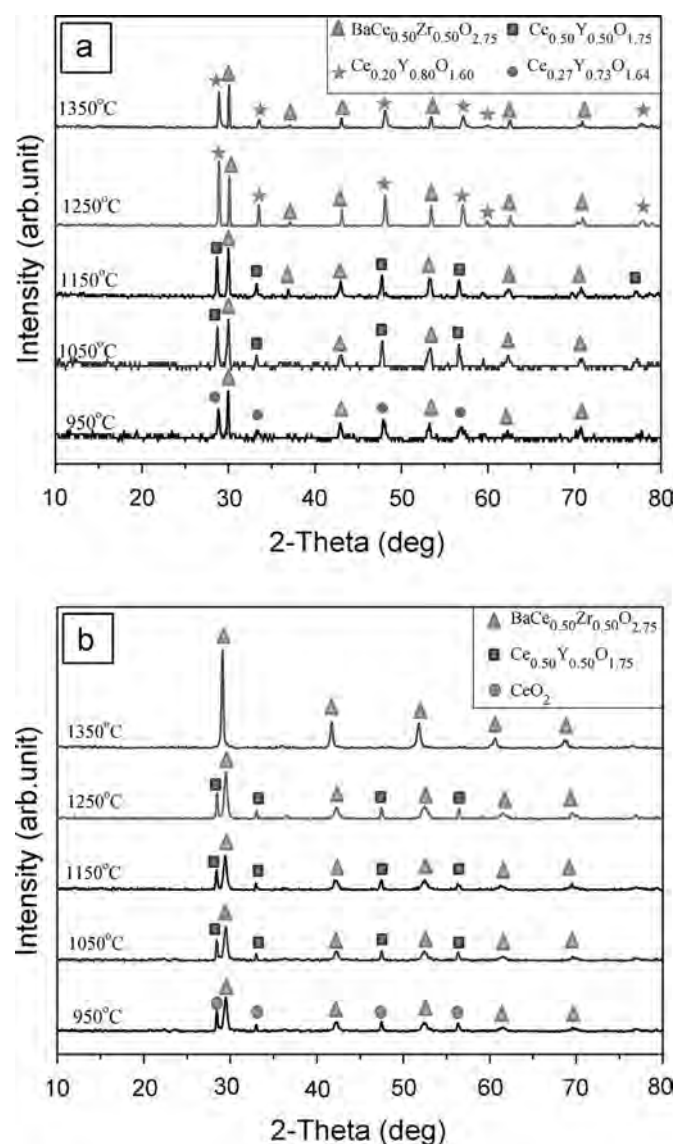


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) A33:67 and (b) B40:60 precursors after calcination at 950–1350 °C for 10 h ($\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2.75}$, JCPDS 00-048-0335; Y-dope CeO_2 , JCPDS 01-075-0178, 01-083-0328, 01-083-0327; and CeO_2 , JCPDS 03-065-2975).

According to our previous work on BZY fabrication [13], when the precursor solution was composed of barium and yttrium chlorides combined with zirconium acetylacetonate in the mixed butyl carbitol and DI water solvent, the single perovskite phase of BZY was achieved at the calcining temperature of 1350 °C. Since our Set-A precursors were similar to those used in Ref. [13], except the addition of cerium acetylacetonate, the lower calcinability of Set-A may arise from the lower reaction activity of metallic components of cerium acetylacetonates with barium and yttrium chlorides. As a result, Set-A precursors required the higher calcining temperatures to complete the chemical reaction. On the contrary, the replacement of barium and yttrium acetate precursors, together with the slight increase in the mixing temperature of Set-B precursors, could give rise to the increase in the precursor dispersibility, the better uniformity and the higher calcinability of the precursor solution compared to those of Set-A. B40:60 precursors were thus selected for the BCZY thin film fabrication by ESD technique.

3.3. Thin film fabrication on SiO_2/Si substrates

To optimize the ESD conditions (i.e. applied voltage, substrate temperature, nozzle-to-substrate distance and flow rate) for the dense as-deposited film formation, the B40:60 solution was electrospayed on SiO_2/Si substrates using Conditions C1–C4 in Table 1. The effect of applied potential on the as-deposited film microstructures is shown in Fig. 3 (Condition C1, Table 1). At 10 kV, the as-deposited film was dense and crack-free with only small agglomerated particles on the film surfaces (Fig. 3a). However, as the applied potential reached 15 kV (Fig. 3b), larger agglomerates on the film surface were observed. In a good agreement with Ref. [13] the higher applied potential led to higher deposition rate and gave rise to the particle agglomeration. The applied potential at 10 kV was thus chosen for further optimization studies.

For the substrate temperature optimization, the B40:60 precursor solution was electrospayed at the substrate temperatures of 200–350 °C (Condition C2, Table 1). At 200 °C (below the boiling point of butyl carbitol of 231 °C), the rough and non-uniform as-deposited films were observed due to the solvent evaporation during film formation (Fig. 4a). At 250 °C, the dense and smooth film surface with only slight amount of surface agglomerations was attained (Fig. 4b), thus revealing the equivalent rates of solvent evaporation and film deposition at this temperature. At 300–350 °C, due to the high solvent evaporation rate, the droplets became too dry and were not spreading well on the substrate; as a result, the accumulation of particles and the inhomogeneous film growth were observed as shown in Fig. 4c and d. Thus, the substrate temperature of 250 °C was the optimal temperature for the film deposition.

The optimization of nozzle-to-substrate distances was subsequently performed using Condition C3, Table 1 and the results are shown in Fig. 5. According to Fig. 5a, the high deposition rate at the nozzle-to-substrate distance of 4 cm

allowed the insufficient solvent evaporation time and caused the formations of pin-holes (from solvent evaporation during film formation) and large agglomerates on the film surface. At the longer nozzle-to-substrate distances of 6–8 cm, the as-deposited film became smoother with only small agglomerates (Fig. 5b and c). Since the as-deposited film in Fig. 5b showed the highest film density and smoothest surface, the nozzle-to-substrate distance of 6 cm was then chosen for the flow-rate optimization.

The microstructures of as-deposited films at the flow rates of 1.4–4.2 mL/h (Condition C4, Table 1) in Fig. 6 showed the

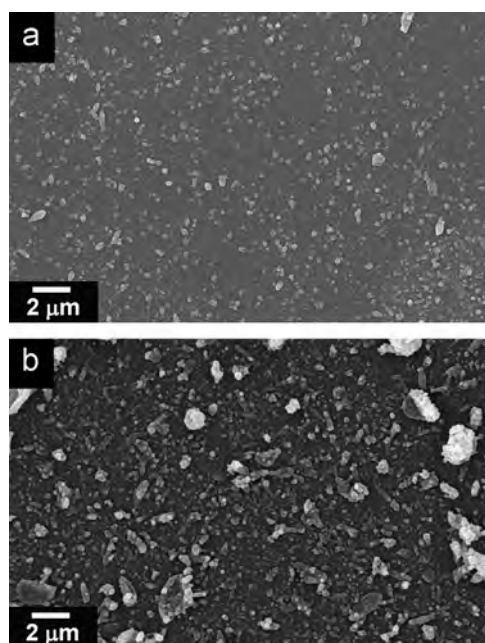


Fig. 3. Surface microstructures of the as-deposited films at the applied potentials of (a) 10 kV and (b) 15 kV (Condition C1, Table 1).

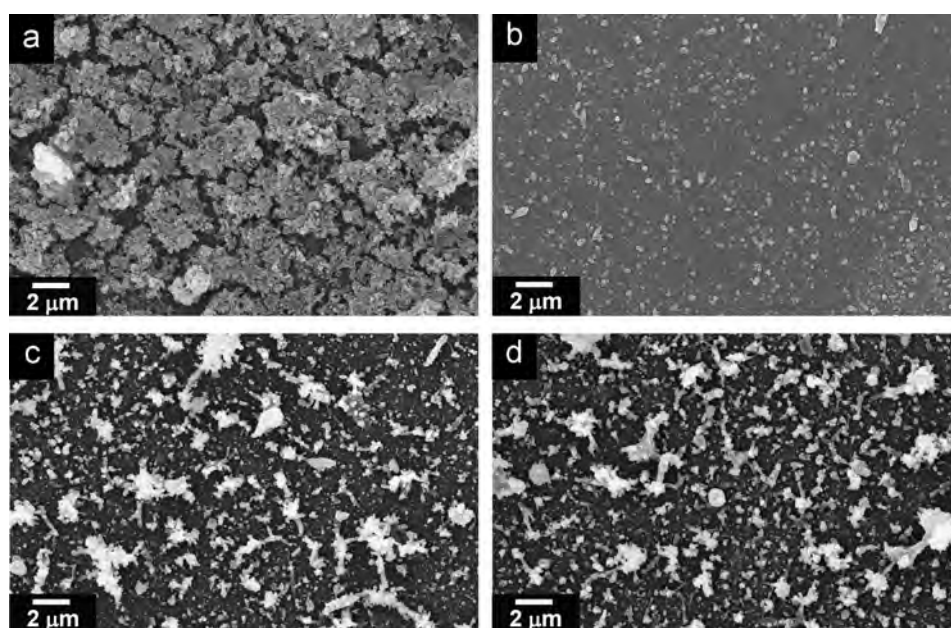


Fig. 4. Surface microstructures of the as-deposited films at the substrate temperatures of (a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, and (d) 350 °C (Condition C2, Table 1).

higher number of surface agglomerates with increasing flow rates. At the flow rates of 1.4–2.8 mL/h (Fig. 6a and b), the as-deposited film surfaces were dense with only slight agglomeration of particles. However, once the flow rate reached 4.2 mL/h, the high deposition rate caused the insufficient solvent evaporation time, resulting in large particle accumulation on the film surface (Fig. 6c).

In order to investigate the uniformity of cross-sectional films, the ESD films were annealed at 1150 °C (lower than Si melting temperature of ~ 1414 °C) for 10 h to strengthen the films prior to cutting. At the flow rates of 2.8 mL/h and 4.2 mL/h, the cross-sectional SEM images of the annealed films revealed the uniform films with the average film thicknesses of 1.18 ± 0.06 μm and 1.70 ± 0.05 μm (Fig. 6d), respectively, thus suggesting the uniformity of the deposited films throughout the whole thickness. The results also reveal the proportional increase in the film thickness with respect to the solution flow rate, together with the slight increase in the film-thickness variation at the lower solution flow rate (at the deposition time of 1 h).

The optimum ESD conditions are summarized in Condition C5, Table 1. Despite the change in precursor type, solvent mixing ratio and the reduction in precursor concentration from 0.1 M to 0.08 M, the optimum ESD conditions were still the same as those used in BZY film fabrication in Ref. [13]. The optimal substrate temperature was rather dependent on the type of solvent than the type of precursors used in the solution. Therefore, the change of precursor type and the slight change in the solvent mixing ratio and precursor concentration showed no significant effect on the optimum ESD conditions.

3.4. BCZY thin film fabrication on NiO-BCZY anode substrates

The B40:60 precursors were subsequently electrospayed on NiO-BCZY anode substrates using the optimized conditions

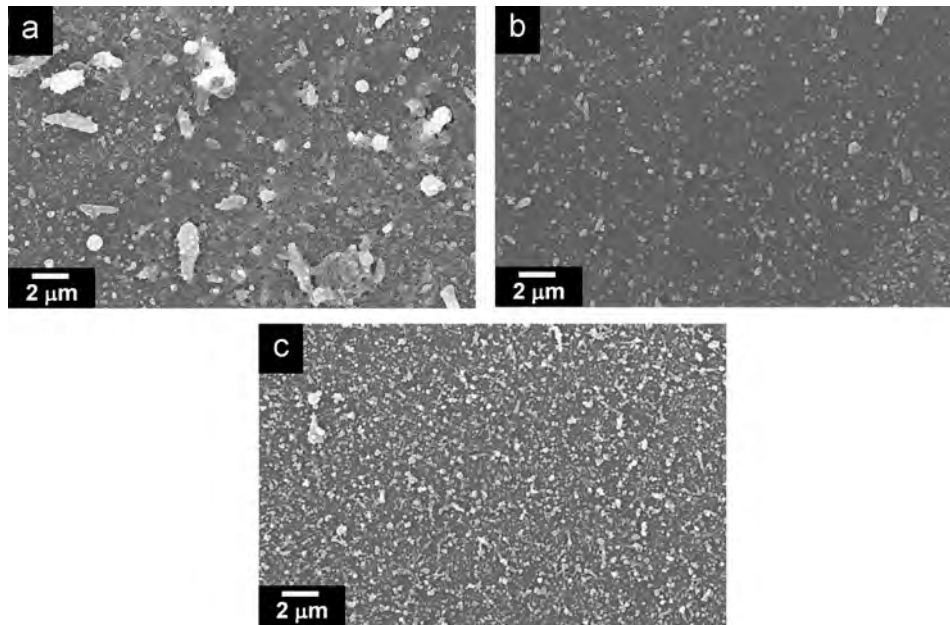


Fig. 5. Surface microstructures of the as-deposited films at the nozzle-to-substrate distances of (a) 4 cm, (b) 6 cm, and (c) 8 cm (Condition C3, Table 1).

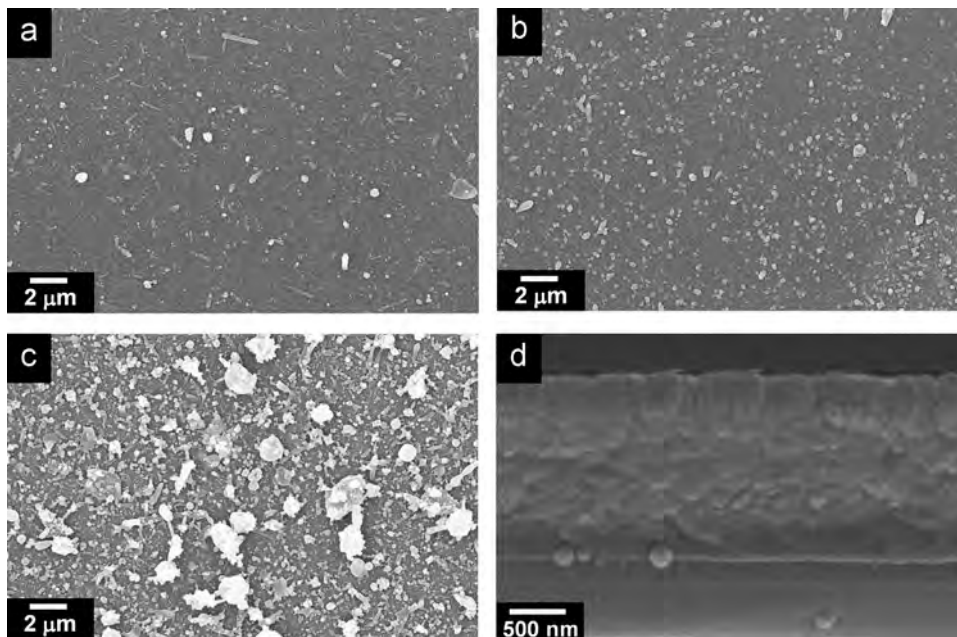


Fig. 6. Surface microstructures of the as-deposited films at the flow rates of (a) 1.4 mL/h, (b) 2.8 mL/h, (c) 4.2 mL/h and (Condition C4, Table 1) (d) cross-sectional microstructure of the film deposited at the flow rate of 4.2 mL/h after heat-treatment at 1150 °C for 10 h.

obtained from the previous section (Condition C5, Table 1). Since the BCZY film deposition was initially required to cover the surface pores on the porous NiO–BCZY substrates, the deposition time was increased from 60 min (on SiO₂/Si substrates) to 120 min. The samples were subsequently co-sintered at temperatures of 1350 °C for 10 h to ensure the complete precursor reactions and to increase the film density.

Without AFL, the pre-sintered NiO–BCZY anode substrates were rough and non-uniform with high surface porosity. As a result, after electrospaying and co-sintering at 1350 °C, the non-

uniform BCZY film with average grain size of 1.02 μm and pore sizes in a range from 280 nm to 3.5 μm was observed (Fig. 7). Therefore, to improve the electrode–electrolyte interface and to reduce the surface roughness and surface porosity of anodes, the AFLs with lower mass fraction of NiO:BCZY, referred to as AFL50:50, AFL30:70 and AFL10:90, were uniaxially co-pressed on top of the NiO–BCZY anode substrates.

Furthermore, according to the previously reported work on BZY thin film deposition on a bare NiO–BZY substrate, Somroop [22] observed the decrease in the film porosity with

the increasing co-sintering temperature to 1500 °C. However, some small pores were still observed on the BZY films on bare NiO–BZY substrates even after co-sintering at 1500 °C [22]. Thus, in this study, the co-sintering temperature of BCZY films only on AFL50:50, AFL30:70 and AFL10:90 substrates were raised to 1500 °C (for 10 h) to further increase the film density of BCZY electrolytes.

According to Fig. 8, the microstructures of BCZY thin films on anodes with AFLs reveal the increasing BCZY film density with decreasing NiO content in the following order: AFL50:50 < AFL30:70 < AFL10:90. The lower NiO content in AFL could effectively reduce the pin-hole formation and decrease anode surface roughness, which gave rise to the more uniform film formation and the reduction of intergranular pores during sintering. The cross-sectional SEM images of the BCZY thin films showed the average thickness in a range of 2.5–5.0 μm (Fig. 8d) with the average grain sizes of 1.8, 2.3 and 2.2 μm (Fig. 8a–c) for AFL10:90, AFL30:70 and AFL50:50,

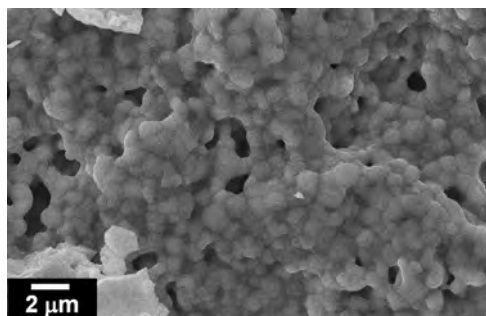


Fig. 7. Surface microstructures of the BCZY film deposited on the NiO–BZY anode substrate without an anode functional layer after co-sintered at 1350 °C for 10 h in air.

respectively (Table 4). The average BCZY deposition rate of 0.04 μm/min was thus achieved on the AFL10:90 sample.

The low-angle XRD spectra of the AFL10:90 half-cell revealed only two phases of BCZ and NiO (Fig. 9), which mean that the complete chemical reaction of the precursors was achieved. Even though the low-angle XRD technique was employed, the signal of NiO from anode substrate was still clearly shown, likely due to some variation in the thickness of BCZY films. Thus, the PCFC half-cell was eventually achieved by depositing BCZY film on the AFL10:90 anode substrate by ESD technique and co-sintering at 1500 °C in air for 10 h.

4. Conclusions

BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-δ} thin films were deposited on NiO–BZY anode substrates by ESD technique using Ba(C₂H₃O₂)₂, Ce(C₅H₇O₂)₃·3H₂O, Zr(C₅H₇O₂)₄, Y(C₂H₃O₂)₃·4H₂O precursors dissolved in the solvent mixtures of DI water and butyl carbitol at the volume ratio of 40:60. The optimum parameters used in the BCZY deposition were the applied potential of 10 kV, substrate temperature of 250 °C, flow rate of 1.4–2.8 mL/h and nozzle-to-substrate distance of 6 cm. To

Table 4
Summary of film thickness and average grain sizes of AFL10:90, AFL30:70 and AFL50:50 samples.

Samples	Film thickness (μm)	Average grain size (μm)
AFL10:90	5.0	1.8
AFL30:70	3.1	2.3
AFL50:50	2.5	2.2

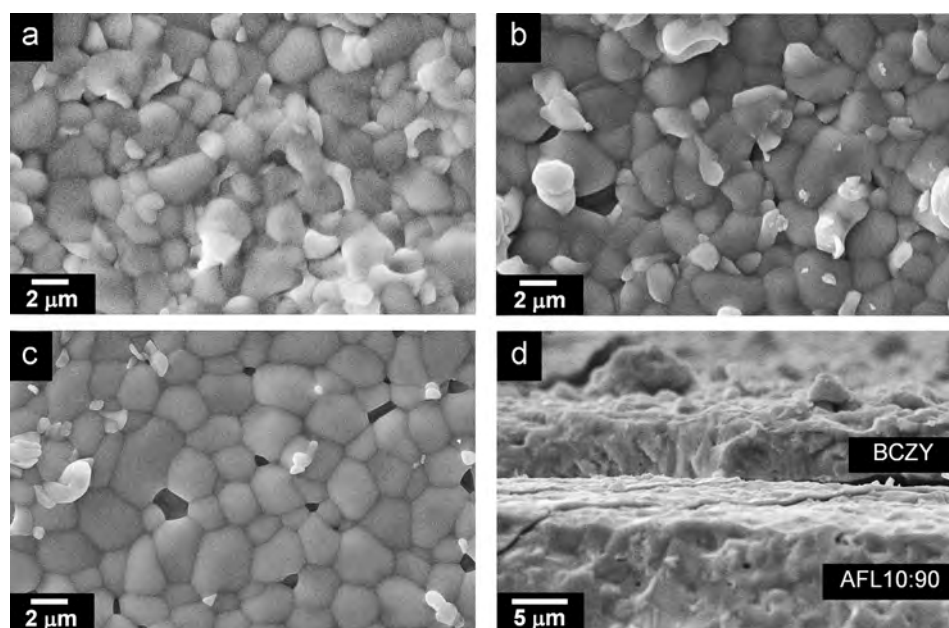


Fig. 8. Surface microstructures of co-sintered BCZY films on (a) AFL10:90, (b) AFL30:70, (c) AFL50:50 anode substrates, and (d) cross-sectional microstructure of co-sintered BCZY film on AFL10:90.

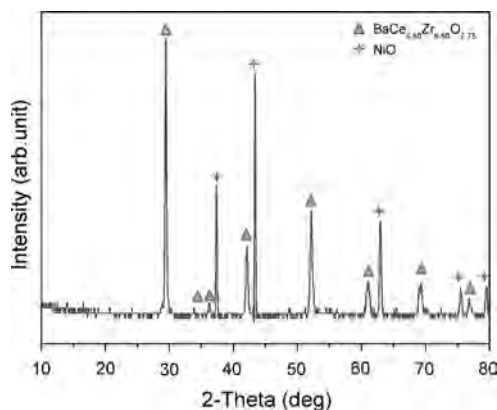


Fig. 9. Low-angle X-ray diffraction pattern of BCZY film on AFL10:90 after co-sintered at 1500 °C for 10 h in air.

lower the surface porosity and roughness of anodes, AFLs with lower mass ratios of NiO:BCZY (i.e. 10:90, 30:70 and 50:50) were co-pressed on top of the anode substrates, and the co-sintering temperature was further increased to 1500 °C. The resulting BCZY thin films thus show the increase in the film density with decreasing NiO content in the AFL. The results thus confirmed that the use of AFL can improve the electrolyte density, and the BCZY films deposited on AFL–NiO–BCZY anodes substrates by ESD technique can potentially be utilized in the PCFC application.

Acknowledgments

The authors would like to thank Asst. Prof. Dr. Thanakorn Wasanapiarnpong, Kittichai Somroop and Wittaya Yaipimai for their assistance on the project, Wirapong Kornpanom, Thanakorn Tepamart and Kittichai Somroop for the XRD and SEM analysis, Dr. Pongpan Chindaudom for SiO₂/Si substrates, Dr. Sumittra Charojrochkul and Pranuda Jivaganont (National Metal and Materials Technology Center) for the help with the high temperature furnace. The research was funded by Thailand Research Fund (Grant# MRG5580141).

References

- [1] Y. Guo, Y. Lin, R. Ran, Z. Shao, Zirconium doping effect on the performance of proton-conducting BaZr_yCe_{0.8-y}Y_{0.2}O_{3-δ} (0.0 ≤ y ≤ 0.8) for fuel cell applications, *J. Power Sources* 193 (2009) 400–407.
- [2] A. D'Epifanio, E. Fabbri, E. Di Bartolomeo, S. Licoccia, E. Traversa, Design of BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} protonic conductor to improve the electrochemical performance in intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs), *Fuel Cells* 8 (2008) 69–76.
- [3] E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo, S. Licoccia, E. Traversa, Tailoring the chemical stability of Ba(Ce_{0.8-x}Zr_x)Y_{0.2}O_{3-δ} protonic conductors for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs), *Solid State Ion.* 179 (2008) 558–564.

- [4] H. Iwahara, Proton conducting ceramics and their applications, *Solid State Ion.* 86–88 (1996) 9–15.
- [5] K.D. Kreuer, Proton-conducting oxides, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 333–359.
- [6] K.D. Kreuer, W. St. Adam, A. Münch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier, Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications, *Solid State Ion.* 145 (2001) 295–306.
- [7] E. Fabbri, D. Pergolesi, S. Licoccia, E. Traversa, Does the increase in Y-dopant concentration improve the proton conductivity of BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ} fuel cell electrolytes?, *Solid State Ion* 181 (2010) 1043–1051.
- [8] R. Pornprasertsuk, O. Kosasang, K. Somroop, M. Horprathum, P. Limnonthakul, P. Chindaudom, S. Jinawath, Proton conductivity of Y-doped BaZrO₃: Pellets and thin films, *Solid State Sci.* 13 (2011) 1429–1437.
- [9] O. Kosasang, K. Somroop, P. Chindaudom, R. Pornprasertsuk, Effect of doping concentration on the proton conductivity of Y-doped BaZrO₃ thin films, *ECS Trans.* 19 (2009) 145–151.
- [10] P. Sawant, S. Varma, B.N. Wani, S.R. Bharadwaj, Synthesis, stability and conductivity of BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-δ} as electrolyte for proton conducting SOFC, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 3848–3856.
- [11] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO₃, *Solid State Ion.* 138 (2000) 91–98.
- [12] D. Pergolesi, E. Fabbri, E. Traversa, Chemically stable anode-supported solid oxide fuel cells based on Y-doped barium zirconate thin films having improved performance, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 977–980.
- [13] K. Somroop, R. Pornprasertsuk, S. Jinawath, Fabrication of Y₂O₃-doped BaZrO₃ thin films by electrostatic spray deposition, *Thin Solid Films* 519 (2011) 6408–6412.
- [14] S. Ji, I. Chang, Y.H. Lee, M.H. Lee, S.W. Cha, Performance enhancement of thin-film ceramic electrolyte fuel cell using bi-layered yttrium-doped barium zirconate, *Thin Solid Films* 539 (2013) 117–121.
- [15] J.H. Shim, J. Park, J. An, T.M. Gür, S. Kang, F.B. Prinz, Intermediate-temperature ceramic fuel cells with thin film yttrium-doped barium zirconate electrolytes, *Chem. Mater.* 21 (2009) 3290–3296.
- [16] E.M. Kelder, O.C.J. Nijs, J. Schoonman, Low-temperature synthesis of thin films of YSZ and BaCeO₃ using electrostatic spray pyrolysis (ESP), *Solid State Ion.* 68 (1994) 5–7.
- [17] C.H. Chen, M.H.J. Emond, E.M. Kelder, B. Meerster, J. Schoonman, Electrostatic sol-spray deposition of nanostructured ceramic thin films, *J. Aerosol. Sci.* 30 (1999) 959–967.
- [18] J. Kim, Y. Park, D.J. Sung, S. Moon, K.B. Lee, S.-I. Hong, Preparation of thin film YSZ electrolyte by using electrostatic spray deposition, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 27 (2009) 985–990.
- [19] I. Taniguchi, R.C. van Landschoot, J. Schoonman, Fabrication of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ thin films by electrostatic spray deposition, *Solid State Ion.* 156 (2003) 1–13.
- [20] L. Bi, E. Fabbri, E. Traversa, Effect of anode functional layer on the performance of proton conducting solid oxide fuel cells (SOFCs), *Electrochem. Commun.* 16 (2012) 37–40.
- [21] C. Zhang, H. Zhao, N. Xu, X. Li, N. Chen, Influence of ZnO addition on the properties of high temperature proton conductor Ba_{1.03}Ce_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O_{3-δ} synthesized via citrate-nitrate method, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 2739–2746.
- [22] K. Somroop, Fabrication of protonic ceramic fuel cell by electrostatic spray deposition (Master thesis), Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Thailand, 2010.