



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ “การเตรียมฟิล์มบางของวัสดุซีเรียที่ถูกเจือเป็นสารอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง
แบบออกไซด์ของแข็งโดยเทคนิคการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้า”

โดยผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นุศรินทร์ เมษะปะบุตร และคณะ
มหาวิทยาลัยศิลปากร

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ “การเตรียมฟิล์มบางของวัสดุซีเรียที่ถูกเจือปนสารอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง
แบบออกไซด์ของแข็งโดยเทคนิคการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้า”

คณะผู้วิจัย

1. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เหมะปะบุตร
2. รองศาสตราจารย์ ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์

สังกัด

มหาวิทยาลัยศิลปากร
วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมฟิล์มบางของวัสดุซีเรียที่ถูกเจือด้วยขามาเรียมและแกดโดลิเนียม โดยใช้เทคนิคการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต สำหรับนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง การทดลองได้แบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลัก ๆ ส่วนแรกเป็นการพัฒนาเครื่องพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตที่มีอยู่แล้ว โดยมีส่วนประกอบที่สำคัญดังนี้ เครื่องกำเนิดไฟฟ้าแรงดันสูง ซึ่งสามารถสร้างแรงดันไฟฟ้าได้สูงสุดถึง 30 กิโลโวลต์ ชุดควบคุมอุณหภูมิที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้สูงสุด 500 องศาเซลเซียส โครงสร้างพื้นฐานของเครื่องพ่นฝอยที่สามารถปรับระยะพ่นได้สูงสุด 20 เซนติเมตร และหน่วยป้อนสารละลาย ส่วนที่สอง เป็นการศึกษาปัจจัยของกระบวนการที่มีผลต่อการเตรียมฟิล์มบางของวัสดุซีเรียที่ถูกเจือด้วยขามาเรียมและแกดโดลิเนียม ด้วยเครื่องพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตที่ได้จัดสร้างขึ้น จากการศึกษาด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy พบว่าสามารถเตรียมฟิล์มทั้งสองชนิดที่มีองค์ประกอบทางเคมีสอดคล้องกับค่าที่ได้จากสารละลายตั้งต้น ผลการทดลองพบว่า เครื่องพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าแรงดันสูงที่ได้ออกแบบและจัดสร้างขึ้น สามารถพ่นฝอยสารละลายตั้งต้นของซีเรียที่ถูกเจือด้วยขามาเรียมและซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโดลิเนียมได้อย่างมีประสิทธิภาพเพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีความหนาแน่นและไม่มีรอยแตก นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อความเป็นผลึกของฟิล์มซีเรียที่ถูกเจือด้วยขามาเรียมและแกดโดลิเนียมอีกด้วย เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้ฟิล์มที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกมากขึ้นด้วย และจากการศึกษาสมบัติความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนภายใต้บรรยากาศออกซิเจน พบว่าฟิล์มซีเรียที่ถูกเจือด้วยขามาเรียมและฟิล์มซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโดลิเนียมที่เตรียมได้สามารถนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 650 องศาเซลเซียส และ 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ สุดท้ายเป็นการออกแบบและจัดสร้างเครื่องพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตและเครื่องกำเนิดไฟฟ้าสถิตกระแสตรงแบบพกพาเพื่อนำไปใช้และพัฒนากการเตรียมฟิล์มบางเซรามิกให้มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นได้ต่อไป

Abstract

In this research, samarium and gadolinium-doped ceria thin films were fabricated by electrostatic spray deposition (ESD) technique so as to be further used in the applications of solid oxide fuel cells. This observation was classified into three major parts. The first part described the development of the apparatus of electrostatic spray deposition, which comprised of high voltage unit with the adjustable maximum voltage of 30 kV, the temperature controller with the highest alterable temperature of 500^oC, the infrastructure of electrostatic spray deposition setup with the adjustable deposition distance of 20 cm, and the solution feed unit. In the second part, the effects of process parameters on the preparation of samarium and gadolinium-doped ceria thin films using the developed electrostatic spray deposition apparatus were investigated. The chemical analysis of both thin films obtained was examined by energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. The observed chemical compositions of the samples were in a good agreement with those of the starting solutions. The results revealed that the electrostatic spray deposition apparatus obtained can be operated efficiently for spraying the precursor of samarium and gadolinium-doped ceria to achieve dense and crack-free films. Additionally, the influence of temperature on crystallinity of samarium and gadolinium-doped ceria thin films was also elucidated. An increment of processing temperature gave the thin films with higher crystallinity. From electrical measurements under oxygen atmosphere, it was found that samarium and gadolinium-doped ceria films can be used as electrolyte in solid oxide fuel cell applications at temperatures above 650^oC and 700^oC, respectively. Finally, the design and construction of two new apparatus, including electrostatic spray deposition and portable DC high-voltage generator, were also performed to further develop for the enhanced preparation of ceramic thin films.

1. Executive Summary

1.1 วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาวิธีการเตรียมฟิล์มบางเซรามิกโดยเทคนิคการพ่นฝอยโดยอาศัยกระแสไฟฟ้า และพัฒนาวัสดุอิเล็กทรอนิกส์หรือสารพาประจุสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งที่สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำลง เพื่อลดต้นทุนในการผลิตและยืดอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิง เพื่อนำไปสู่การพัฒนาส่วนประกอบต่าง ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง จนสามารถนำไปใช้งานได้จริง

1.2 การดำเนินงานวิจัย

1. ได้ทำการพัฒนาเครื่องพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าที่สร้างขึ้นเองที่มีอยู่แล้วให้มีประสิทธิภาพสำหรับนำมาใช้งานได้
2. การคัดเลือกสารตั้งต้นและตัวทำละลายที่เหมาะสมของระบบสารซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโดลิเนียม และซามาเรียม
3. ศึกษาผลกระทบของตัวแปรต่าง ๆ ต่อสัณฐานวิทยาของฟิล์มซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโดลิเนียมและซามาเรียมที่ได้ และทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มที่เตรียมได้
4. นอกจากนี้นี้ยังได้พัฒนางจรไฟฟ้าเพื่อประดิษฐ์เป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าสติดขนาดเล็ก และได้สร้างเครื่องพ่นฝอยสำหรับทำฟิล์มบางเซรามิกด้วยไฟฟ้าสติดขึ้นมาใหม่เพื่อพัฒนาการเตรียมฟิล์มบางเซรามิกให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น

1.3 ผลงานวิจัยที่ได้รับอย่างย่อ ๆ

เครื่องพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าที่ได้พัฒนาขึ้นมานั้นสามารถสร้างแรงดันไฟฟ้าได้มากที่สุดถึง 30 กิโลโวลต์ โครงสร้างของเครื่องสามารถปรับระยะการพ่นในช่วง 0 - 20 เซนติเมตร และชุดปรับระดับอุณหภูมิ สามารถปรับอุณหภูมิได้สูงสุดถึง 500 องศาเซลเซียส

ส่วนของการเตรียมฟิล์มบางวัสดุซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโดลิเนียมและซามาเรียม สามารถเตรียมฟิล์มทั้งสองชนิดที่มีความหนาแน่น (Dense film) ได้ โดยการศึกษาผลกระทบของตัวแปรต่าง ๆ และฟิล์มที่เตรียมได้มีองค์ประกอบทางเคมีคือ $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ และ $Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ และสามารถนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 650 องศาเซลเซียส และ 700 องศาเซลเซียส สำหรับ $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ และ $Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ ตามลำดับ

เครื่องพ่นฝอยสำหรับทำฟิล์มบางเซรามิกด้วยไฟฟ้าสติดเครื่องใหม่ที่สามารถควบคุมทิศทางการพ่นได้โดยการหมุนเสาธง การปรับมุมระหว่างแผ่นรองรับกับหัวพ่นฝอย

เครื่องกำเนิดไฟฟ้าสติดขนาดเล็กพกพา ที่ให้ไฟฟ้าแรงดันสูง แต่ให้ระดับกระแสไฟฟ้าต่ำ โดยใช้แบตเตอรี่อัลคาไลน์ เป็นแหล่งจ่ายไฟ ทำให้ไม่ก่อให้เกิดอันตรายต่อผู้ใช้งาน อีกทั้งยังมีขนาดเล็ก น้ำหนักเบา และสามารถพกพาได้สะดวก

2. เนื้อหางานวิจัย

2.1 การพัฒนาเครื่องฟ้นฝอยด้วยไฟฟ้าที่สร้างขึ้นเองที่มีอยู่แล้ว

สำหรับในงานวิจัยนี้อุปกรณ์สำหรับการเตรียมแผ่นฟิล์มบางประกอบด้วย

- ก. เครื่องกำเนิดไฟฟ้าแรงดันสูง
- ข. โครงสร้างเครื่องและชุดควบคุมอุณหภูมิ
- ค. ปัมป์แบบ Peristaltic หรือปัมป์แบบ Syringe

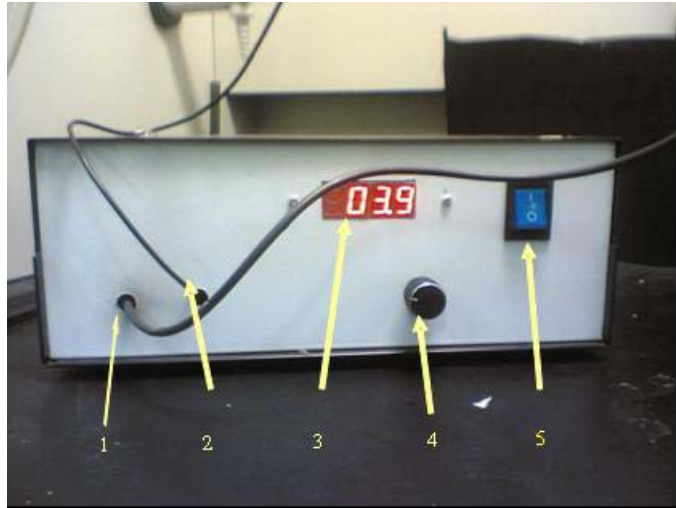
ก. เครื่องกำเนิดไฟฟ้าแรงดันสูง

สำหรับเครื่องกำเนิดไฟฟ้าแรงดันสูงที่ได้พัฒนาขึ้นมาเองนั้นเป็นเครื่องที่สามารถปรับระดับแรงดันไฟฟ้าได้ตั้งแต่ 0 – 30 กิโลโวลต์ กระแสไฟขาออก 125 ไมโครแอมแปร์ โดยไฟฟ้าที่ได้จะเป็นไฟฟ้ากระแสตรง เครื่องกำเนิดไฟฟ้าแรงดันสูงนี้มีส่วนประกอบหลักที่สำคัญดังต่อไปนี้

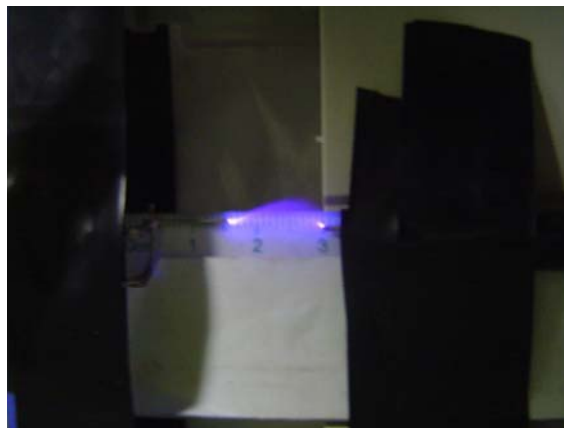
- วงจรม้อแปลงแรงดันจากไฟฟ้ากระแสสลับ 220 VAC เป็นไฟฟ้ากระแสตรง 0-60 VDC และ 12 VDC
- วงจรกำเนิดสัญญาณนาฬิกา
- วงจรม้อแปลงยกระดับแรงดันไฟฟ้า

สำหรับแหล่งกำเนิดไฟฟ้าแรงดันสูงเมื่อนำวงจรต่าง ๆ รวมกัน และประกอบลงกล่อง จะต้องมีการต่ออุปกรณ์เพิ่มเติมและปรับแต่งให้เรียบร้อยดังแสดงในรูปที่ 2.1.1 โดยเครื่องกำเนิดไฟฟ้าแรงดันสูงนี้ได้ผ่านการทดสอบระดับแรงดันไฟฟ้าโดยใช้ Probe HV-40 model AF-54643 สำหรับลดแรงดัน และวัดโดยมัลติมิเตอร์เพื่อทำการเทียบมาตรฐานเครื่อง จากการทดสอบพบว่า เครื่องสามารถให้แรงดันไฟฟ้าได้ตามที่ต้องการโดยมีค่าเฉลี่ยของแรงดันไฟฟ้าที่วัดได้คือ 10 ± 0 , 15 ± 0 , 20 ± 0.55 , 25 ± 1.14 และ 31 ± 1.67 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าค่าแรงดันไฟฟ้าที่ปรากฏบนจอแสดงผลมีความเที่ยงตรงสอดคล้องกับแรงดันไฟฟ้าที่วัดได้

การเทียบมาตรฐานค่า High voltage output กับวงจรที่ต่อขึ้นโดยทำการทดสอบความเสถียรของแรงดันและวงจรไฟฟ้าโดยทำการเกิดประกาย (Spark) ที่ระยะ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้แรงดันไฟฟ้า 15 กิโลโวลต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.1.2 ผลการทดสอบพบว่า เมื่อเกิดประกายขึ้นระดับแรงดันยังมีค่าคงที่เมื่อนำกลับมาใช้ใหม่ และไม่เกิดความเสียหายของวงจรขึ้น



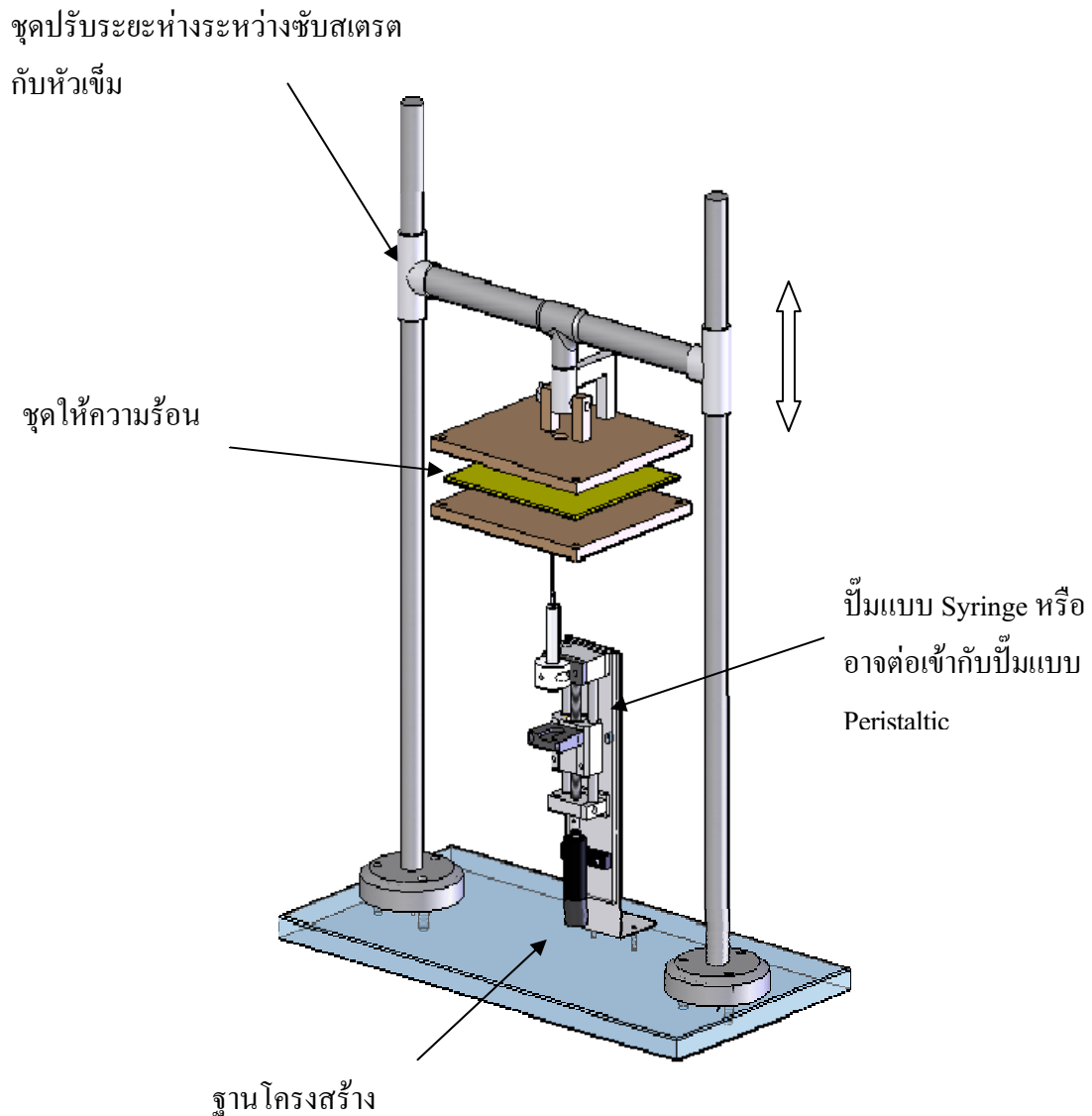
รูปที่ 2.1.1 เครื่องกำเนิดไฟฟ้าแรงดันสูงหลังประกอบเสร็จ 1) สายไฟฟ้าแรงดันสูง 2) สายกราวด์ 3) หน้าจอแสดงผลแรงดันไฟฟ้า 4) ปุ่มปรับแรงดันไฟฟ้า 5) สวิตช์เปิด-ปิดเครื่อง



รูปที่ 2.1.2 การเทียบมาตรฐานค่า High voltage output กับวงจรที่ต่อขึ้นที่ระยะประกาย 1.5 เซนติเมตร โดยใช้หัวแบบเข็ม

ข. โครงสร้างเครื่องและชุดควบคุมอุณหภูมิ

สำหรับโครงสร้างของเครื่องพ่นฝอยด้วยไฟฟ้านั้น จะออกแบบเพื่อให้ง่ายต่อการใช้งานในสถานะที่มีความร้อนสูง และมีความต้านทานต่อความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงมาก ๆ โครงสร้างบางส่วนต้องป้องกันไม่ให้ไฟฟ้าไหลผ่านได้ หรือใช้วัสดุที่ไม่นำไฟฟ้า

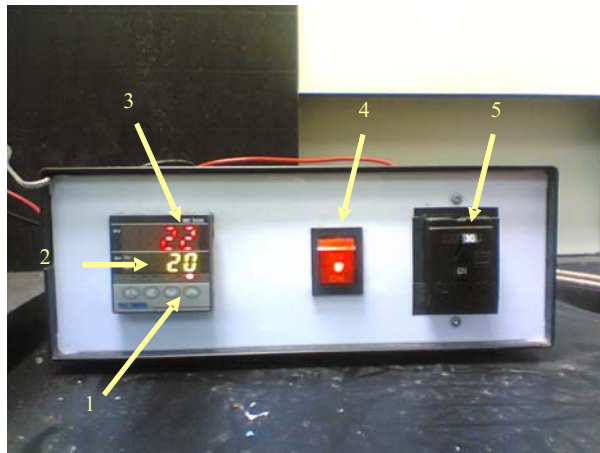


รูปที่ 2.1.3 ชุดโครงสร้างหลักที่ปรับระยะห่างได้จากการออกแบบด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์

ชุดโครงสร้างหลักนี้ได้ออกแบบให้สามารถยึดชุดปั๊มแบบ Peristaltic ได้ในแนวตั้ง และสามารถปรับระยะห่างระหว่างชั้นสเตรตกับหัวเข็มในการพ่นได้โดยอยู่ในช่วง 0 - 20 เซนติเมตร โดยในส่วนชุดปรับเลื่อนระยะชั้นสเตรตนั้นจะมีชุดแผ่นให้ความร้อนที่มีกำลังถึง 1200 วัตต์ สามารถให้ความร้อนได้อยู่ในช่วง 30 - 500 องศาเซลเซียส ได้อย่างต่อเนื่อง

สำหรับชุดควบคุมอุณหภูมิได้มีการประกอบและติดตั้งไว้ในกล่อง ดังในรูปที่ 2.1.4 ซึ่งจะประกอบไปด้วย

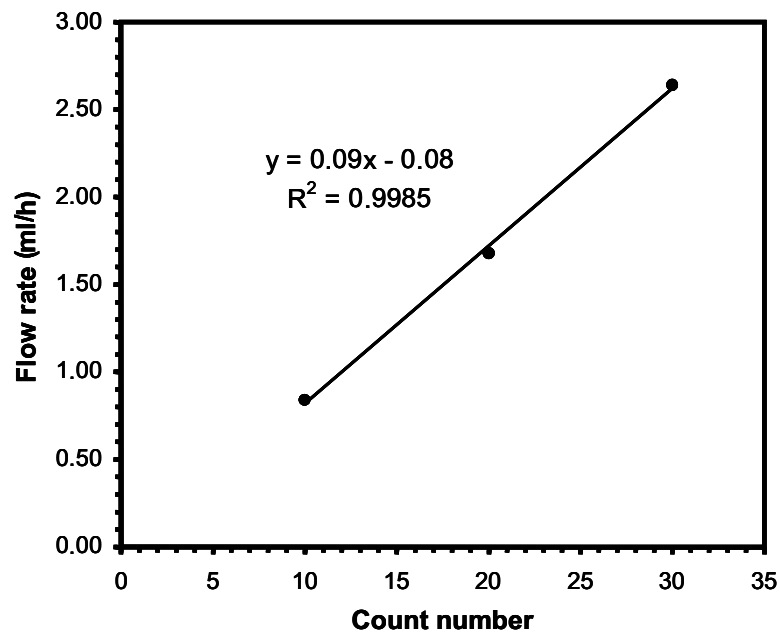
1. ปุ่มปรับค่าต่าง ๆ
2. ตัวเลขแสดงอุณหภูมิที่ต้องการ
3. ตัวเลขแสดงอุณหภูมิจริง
4. สวิตช์เปิด-ปิด
5. Breaker switch ตัดที่กระแสเกิน 30 แอมแปร์



รูปที่ 2.1.4 ชุดควบคุมอุณหภูมิ

ค. ป้อนแบบ Peristaltic หรือ ป้อนแบบ Syringe

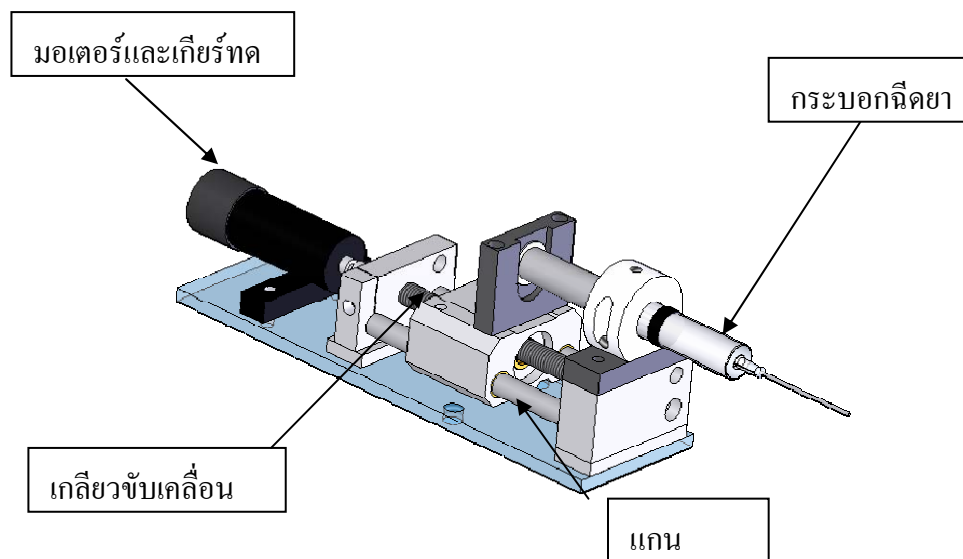
- ป้อนแบบ Peristaltic จะมีตัวเลขแสดงจาก 0 – 99 สำหรับปรับอัตราการไหลของสารละลาย แต่จึงต้องสร้างกราฟเทียบมาตรฐาน (Calibration curve) เพื่อหาอัตราการไหลของสารละลาย โดยทำการเก็บผลการไหลของน้ำที่อัตราการไหล ณ ตัวเลขต่าง ๆ ในช่วงเวลา 1 ชั่วโมง โดยทำซ้ำจำนวน 5 ครั้ง ช่วงของตัวเลขที่ใช้ในการเทียบมาตรฐานนี้จะเลือกจากช่วงอัตราการไหลที่ต้องการใช้จริงในการทดลองสำหรับเตรียมฟิล์มบาง



รูปที่ 2.1.5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าตัวเลขที่ปรับจากปั๊มแบบ Peristaltic กับค่าอัตราการไหล

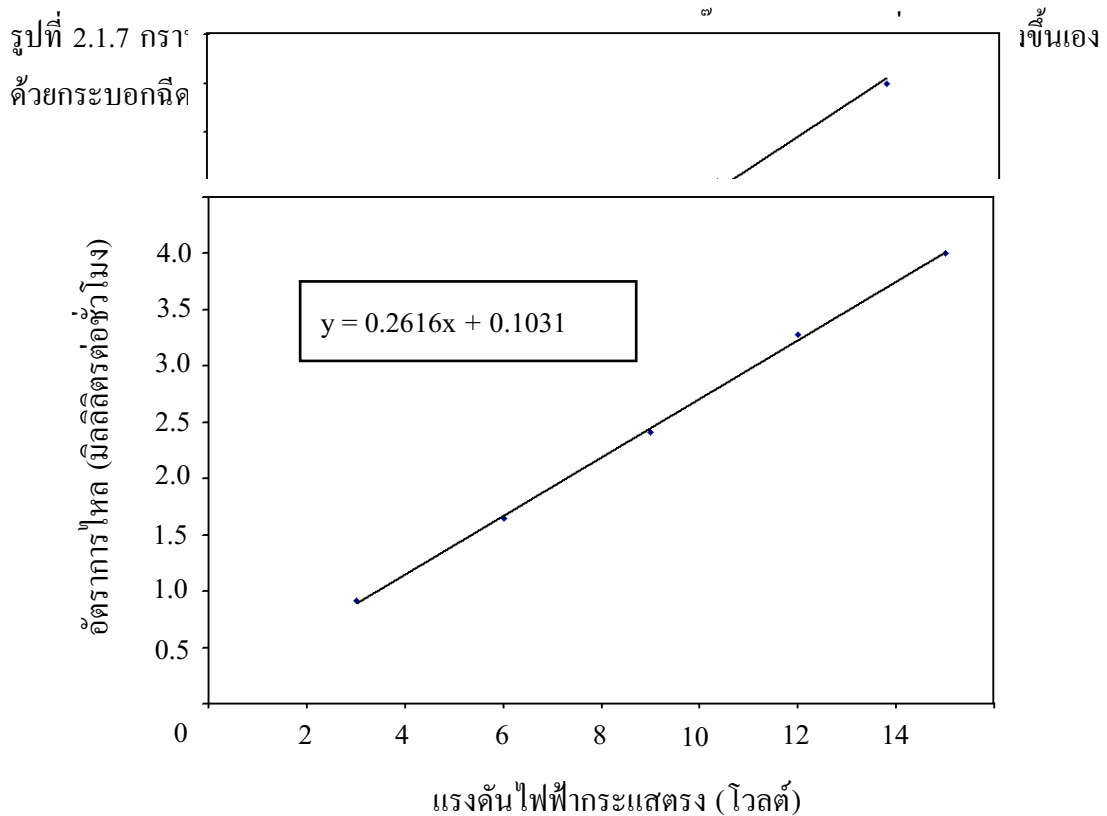
- ปั๊มแบบ Syringe

ปั๊มแบบ Syringe ได้ถูกออกแบบ และสร้างขึ้นโดยต้องคำนึงถึงอัตราการไหลของสารละลายในช่วง 0.5 - 2.0 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ปั๊มแบบ Syringe สามารถใช้ได้กับสารละลายหลายชนิดโดยการเปลี่ยนกระบอกฉีดยาเท่านั้น และมีราคาถูก สามารถหาซื้ออุปกรณ์ได้ง่าย ส่วนประกอบที่สำคัญของชุดปั๊มแบบ Syringe แสดงในรูปที่ 2.1.6



รูปที่ 2.1.6 ส่วนประกอบที่สำคัญของปั๊มแบบ Syringe

กระบอกฉีดยาที่ได้เลือกใช้สำหรับการเทียบมาตรฐานมีความจุ 3 และ 5 มิลลิลิตร ซึ่งสามารถให้อัตราการไหลอยู่ในช่วงที่ต้องการและต่อเนื่องในเวลาดำเนินงาน 1-2 ชั่วโมง



รูปที่ 2.1.8 กราฟเทียบมาตรฐานของอัตราการไหลจากการใช้ปั๊มแบบ Syringe ที่ได้จัดสร้างขึ้นเอง ด้วยกระบอกฉีดยาขนาด 5 มิลลิลิตร

2.2 การเตรียมฟิล์มบางของวัสดุซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโดลิเนียมและซามาเรียมโดยเทคนิคการพ่นฝอยโดยอาศัยกระแสไฟฟ้าจากเครื่องพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าที่ได้พัฒนาขึ้นมา

2.2.1 การเตรียมฟิล์มบางของวัสดุซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโดลิเนียมโดยเทคนิคการพ่นฝอยโดยอาศัยกระแสไฟฟ้า

- การเตรียมสารละลายตั้งต้นสำหรับการพ่นเคลือบ

เตรียมวัสดุซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโดลิเนียมด้วยอัตราส่วนของซีเรียต่อแกดโดลิเนียมเท่ากับ 0.9 ต่อ 0.1 หรือเขียนได้เป็น $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ โดยใช้สารละลายผสมตั้งต้นระหว่างซีเรียมไนเตรต และแกดโดลิเนียมไนเตรต ในตัวทำละลายผสมของเอทานอลกับพิวทิลคาร์บิโธลด้วยอัตราส่วน 80 ต่อ 20 โดยปริมาตร ๓ ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์

- สภาวะกระบวนการของการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าแรงดันสูง

1. อุณหภูมิที่ใช้ในการพ่น

ศึกษาอุณหภูมิของชั้นสเตรตในขณะที่ทำการพ่นเคลือบจากการศึกษาด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis ในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกศึกษาอุณหภูมิขณะทำการพ่นเคลือบ 5 ค่า คือ 300, 350, 400, 450 และ 500 องศาเซลเซียส

2. ระยะการพ่น

ศึกษาระยะการพ่นหรือระยะห่างระหว่างชั้นสเตรต และหัวเข็มที่เหมาะสมในการพ่นเคลือบ โดยใช้แผ่นสแตนเลสที่มีความกว้าง และยาวเท่ากับชุดให้ความร้อน เพื่อศึกษารัศมีหรือขอบเขตในการพ่นเคลือบ โดยใช้ตัวทำละลายเอทานอลระยะเวลาในการพ่น 2 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่าที่ระยะห่างระหว่างหัวเข็ม และแผ่นสแตนเลสเท่ากับ 4 เซนติเมตร ทำให้มีรัศมีในการเคลือบเล็ก และผิวของฟิล์มที่ได้ไม่เรียบ ในขณะที่ระยะห่างระหว่างหัวเข็ม และแผ่นสแตนเลสเท่ากับ 15 เซนติเมตร จะได้ฟิล์มที่มีการกระจายตัวบนแผ่นสแตนเลสเป็นบริเวณกว้าง จนบริเวณตรงกลางมีการเคลือบน้อยมาก ดังนั้นในการทดลองจึงได้ทำการศึกษาระยะการพ่น สำหรับการเตรียมฟิล์มบางของวัสดุซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโกลีนียม 3 ค่า คือ 6, 9, และ 12 เซนติเมตร

3. อัตราการไหลของสารละลายที่ใช้ในการพ่น

ทำการศึกษาอัตราการไหลเชิงปริมาตรของสารละลายที่ใช้ในการพ่น 3 ค่า คือ 0.5, 1.0 และ 1.65 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง เพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของสารละลายผสมตั้งต้นมีผลต่อการเคลือบบนชั้นสเตรตอย่างไร

4. แรงดันไฟฟ้า

ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ค่าแรงดันไฟฟ้าระหว่างหัวเข็ม และชั้นสเตรตเท่ากับ 15 กิโลโวลต์ เพื่อความปลอดภัย และความเสถียรของวงจรไฟฟ้าสำหรับกระบวนการพ่นที่ต่อเนื่องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

5. การใช้แม่เหล็กถาวรภายนอก

การศึกษาอิทธิพลของสนามแม่เหล็กที่มีต่อการขึ้นรูปฟิล์มด้วยเทคนิคพ่นฝอยด้วยไฟฟ้า โดยใช้แม่เหล็กถาวรสองแท่งวางอยู่ในตำแหน่งที่สูงกว่าแผ่นชั้นสเตรตในระยะห่าง 6 เซนติเมตร โดยมีรูปแบบการวางของแท่งแม่เหล็กทั้งสองที่แตกต่างกัน คือ แบบขั้วเดียวกันและขั้วตรงข้ามกัน

- การเตรียมฟิล์มบางของวัสดุซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโดลิเนียมโดยเทคนิคการพ่นฝอย โดยอาศัยกระแสไฟฟ้า และการคัดเลือกสารตั้งต้นและตัวทำละลายที่เหมาะสมของระบบสารซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโดลิเนียม จากการทดลองพบว่าสารตั้งต้นที่สามารถใช้เตรียมฟิล์มบางของวัสดุซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโดลิเนียมคือ แกดโดลิเนียมไนเตรด และซีเรียมไนเตรด ในตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลกับบิวทิลคาร์บิวทอล ซึ่งสามารถเตรียมฟิล์มของวัสดุออกไซด์ที่มีอัตราส่วนของซีเรียมต่อแกดโดลิเนียมที่ 0.9 ต่อ 0.1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่ใกล้เคียงกับที่คำนวณ

ตารางที่ 2.2.1 ค่าสัดส่วนองค์ประกอบของฟิล์มซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโดลิเนียมที่เตรียมโดยเทคนิคการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้า

วัสดุ	Gd	Ce
$Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ ค่าที่ได้จากการทดลอง	0.12	0.88
ค่าที่ได้จากการคำนวณ	0.10	0.90

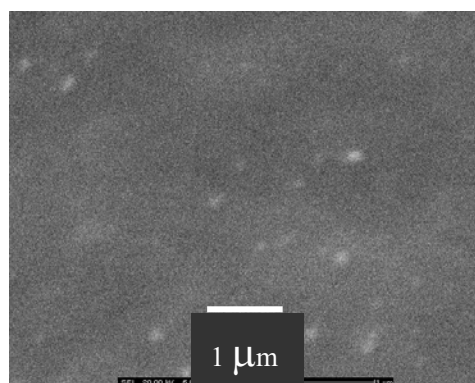
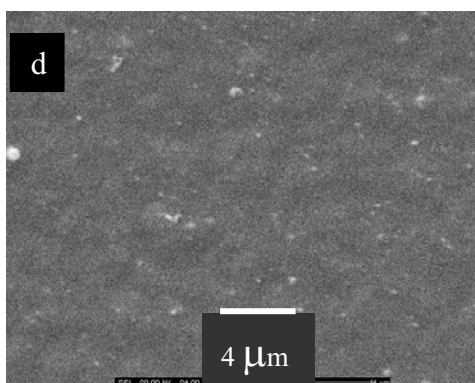
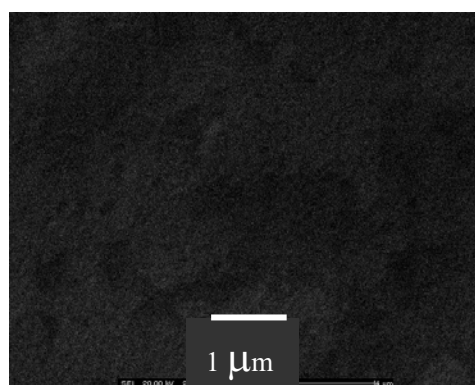
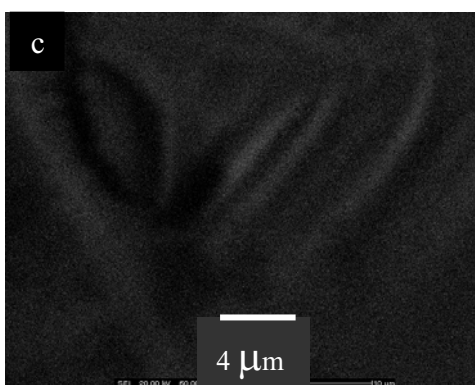
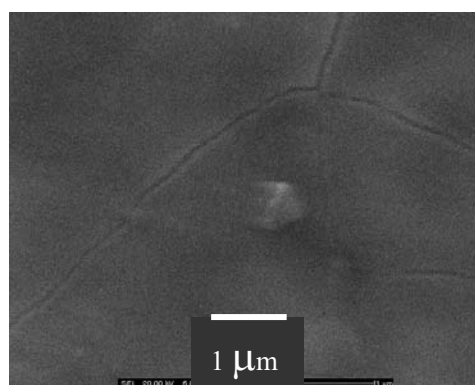
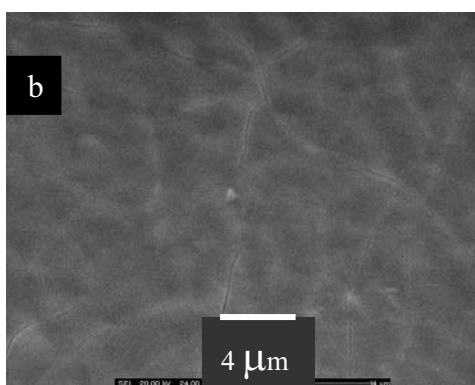
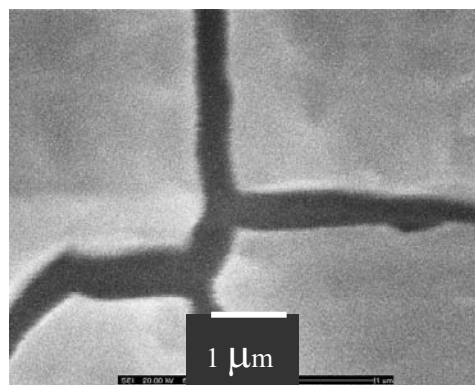
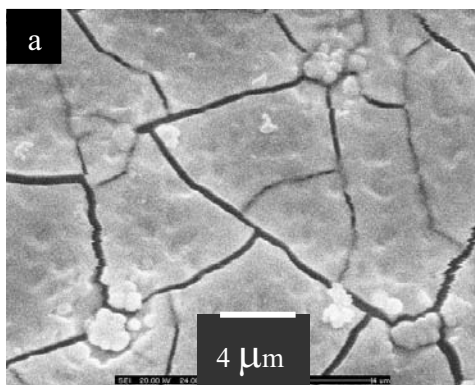
จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของฟิล์มบางที่เตรียมได้โดยเทคนิค Energy-dispersive X-ray analysis ของฟิล์มที่ผ่านการพ่นที่ระยะห่างระหว่างหัวเข็มและซับสเตรดเท่ากับ 9 เซนติเมตร อุณหภูมิที่ใช้พ่นบนซับสเตรดเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส และผ่านการอบอ่อนที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าให้อัตราส่วนขององค์ประกอบของฟิล์ม ที่ค่าเฉลี่ย Gd ต่อ Ce เท่ากับ 0.12 / 0.88 ซึ่งใกล้เคียงกับที่คำนวณจากสารตั้งต้นที่เตรียม

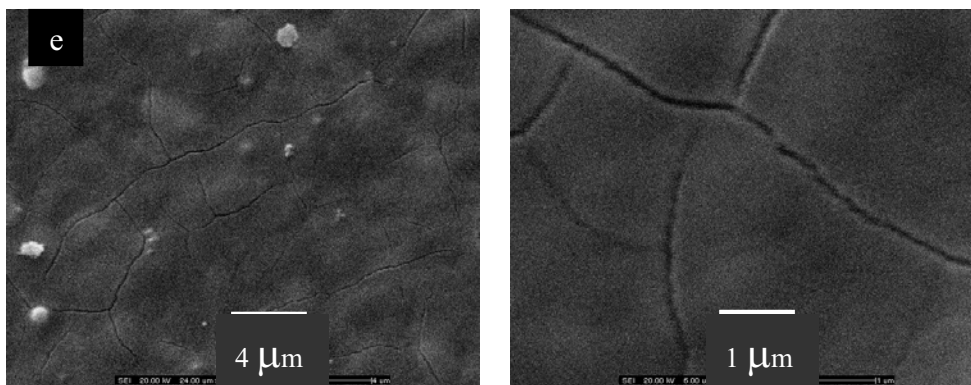
- ศึกษาผลกระทบของตัวแปรต่าง ๆ ต่อสัณฐานวิทยาของฟิล์มซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโดลิเนียมที่ได้

1. ผลของอุณหภูมิบนผิวซับสเตรดในขณะที่ทำการพ่นเป็นตัวแปรที่หนึ่งที่สำคัญที่มีผลต่อสัณฐานวิทยาของฟิล์มที่ได้ เนื่องจากผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการระเหยและการสลายตัวของตัวทำละลายในระหว่างการเคลือบฟิล์มซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโดลิเนียม ซึ่งสังเกตได้จากการสลายตัวทางความร้อนของตัวทำละลายด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis โดยจะทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการพ่นที่ 300, 350, 400, 450 และ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้เย็นตัวในบรรยากาศ ซึ่งผลของผิวฟิล์มซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโดลิเนียมที่ผ่านการพ่นฝอย ณ อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ระยะห่างระหว่างหัวเข็มและซับสเตรดเท่ากับ 6

เซนติเมตร อัตราการไหลของสารละลายที่ 1.65 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ที่ระดับแรงดันไฟฟ้า 15 กิโลโวลต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.2.1

จากการทดลองถึงอิทธิพลของอุณหภูมิที่ผิวหน้าขั้วสเตรตที่ระยะทางพ้น 6 เซนติเมตร และอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นเท่ากับ 1.65 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง พบว่าอุณหภูมิที่ผิวขั้วสเตรตเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส ผิวฟิล์มเกิดรอยแตกเนื่องจากเกิดการหลุดออกไปของไฮเดรตและสารประกอบไนเตรตที่ ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 2.2.1 (a) ที่อุณหภูมิที่ผิวขั้วสเตรตเท่ากับ 350 องศาเซลเซียส เกิดรอยแตกลดน้อยลง ดังรูปที่ 2.2.1 (b) ที่อุณหภูมิที่ผิวขั้วสเตรตเท่ากับ 400 องศาเซลเซียส และ 450 องศาเซลเซียส ได้ฟิล์มที่มีลักษณะเรียบ ดังรูปที่ 2.2.1 (c) และ 2.2.1 (d) ตามลำดับ สำหรับที่อุณหภูมิที่ผิวขั้วสเตรตเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส เกิดรอยแตกอาจเนื่องจากการเย็นตัวอย่างรวดเร็วในบรรยากาศในช่วงอุณหภูมิสูงขณะนำขั้วสเตรตออก



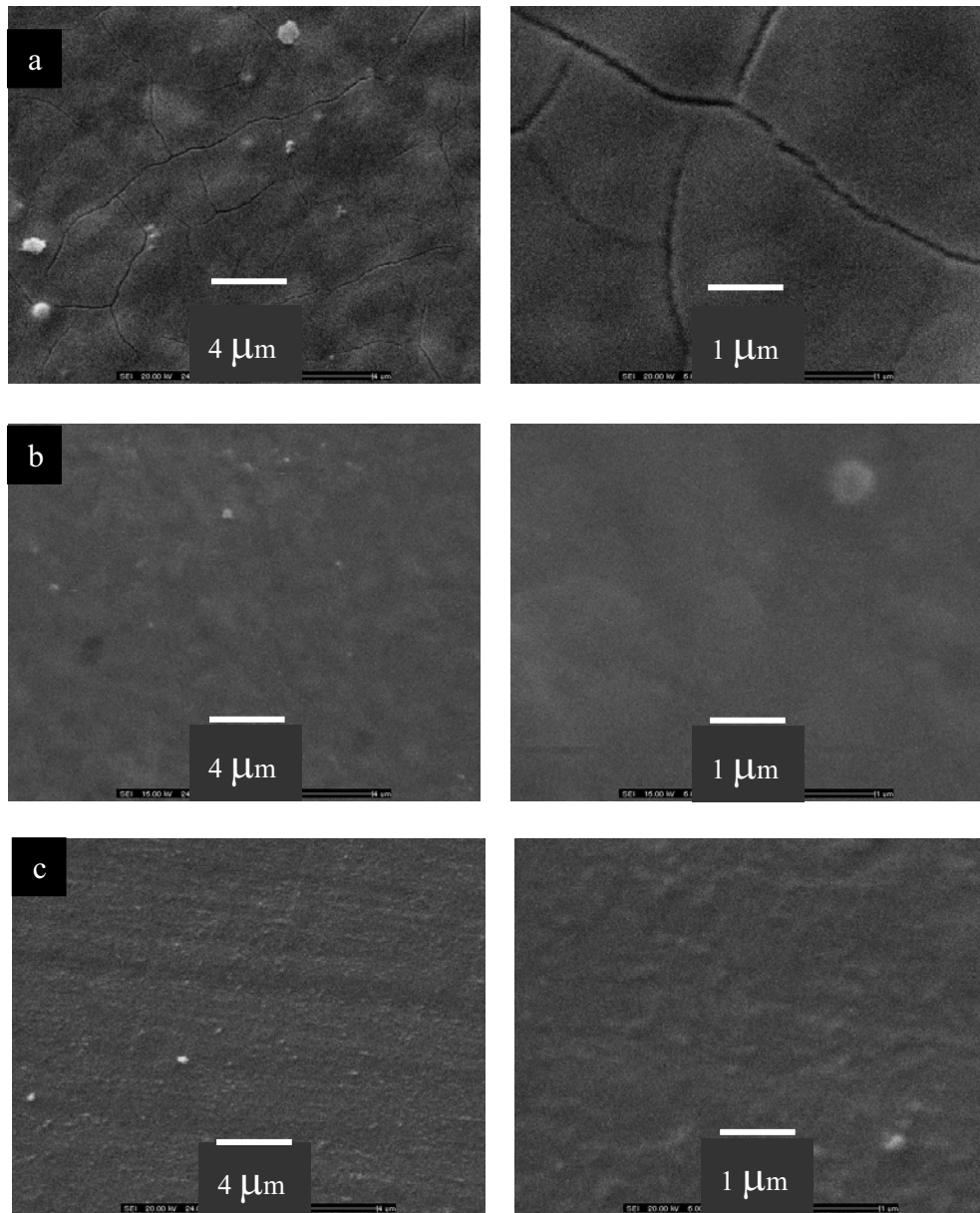


รูปที่ 2.2.1 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโดลิเนียม ที่อัตราการไหลของสารละลาย ตั้งต้นเท่ากับ 1.65 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ระยะห่างระหว่างหัวเข็มและขั้วสเตรตเท่ากับ 6 เซนติเมตร โดยใช้แรงดันไฟฟ้าที่ 15 กิโลโวลต์ ณ อุณหภูมิที่ผิวขั้วสเตรตที่ต่างกัน (a) 300°C (b) 350°C (c) 400°C (d) 450°C และ (e) 500°C ที่กำลังขยาย 5000 และ 20000 เท่า ตามลำดับ

2. ผลของระยะทางระหว่างหัวเข็มกับผิวของขั้วสเตรต

ในการศึกษาถึงอิทธิพลของระยะทางการพ่นของหัวเข็มกับผิวขั้วสเตรตที่ 6, 9 และ 12 เซนติเมตร จะทำการเลือกอุณหภูมิการพ่นที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ระดับแรงดันไฟฟ้า 15 กิโลโวลต์ เนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่เกิดการหลุดออกไปของสารอินทรีย์ที่มากที่สุด โดยมีอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นเป็น 1.65 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง เพื่อศึกษาอิทธิพลของระยะห่างในการพ่นได้อย่างชัดเจนดังแสดงในรูปที่ 2.2.2

จากการศึกษาถึงอิทธิพลของระยะห่างการพ่นระหว่างหัวเข็มกับผิวขั้วสเตรต ที่อัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นเท่ากับ 1.65 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง อุณหภูมิการพ่นที่ 500 องศาเซลเซียส พบว่าที่ระยะห่างการพ่นเท่ากับ 6 เซนติเมตร เกิดการแตกของพื้นผิวฟิล์ม ดังรูปที่ 2.2.2 (a) ซึ่งเนื่องมาจากระยะห่างที่น้อย ทำให้มีแรงขับเคลื่อนจากไฟฟ้าแรงสูงที่มากเกิดรัศมีการกระจายตัวที่น้อยทำให้เกิดการเคลือบที่หนา ซึ่งเมื่อระยะห่างที่มากขึ้นที่ระยะทาง 9 และ 12 เซนติเมตร ละอองฝอยเกิดการกระจายตัวที่มากขึ้น ได้ฟิล์มที่มีลักษณะเรียบและหนาแน่น (Dense) ไม่มีรอยแตก ดังรูปที่ 2.2.2 (b) และ (c) ตามลำดับ เมื่อฟิล์มมีขนาดที่หนาทำให้อัตราการเย็นตัวของฟิล์ม และขั้วสเตรตต่างกันทำให้เกิดรอยร้าวในขณะที่ทำการเย็นตัวในบรรยากาศ

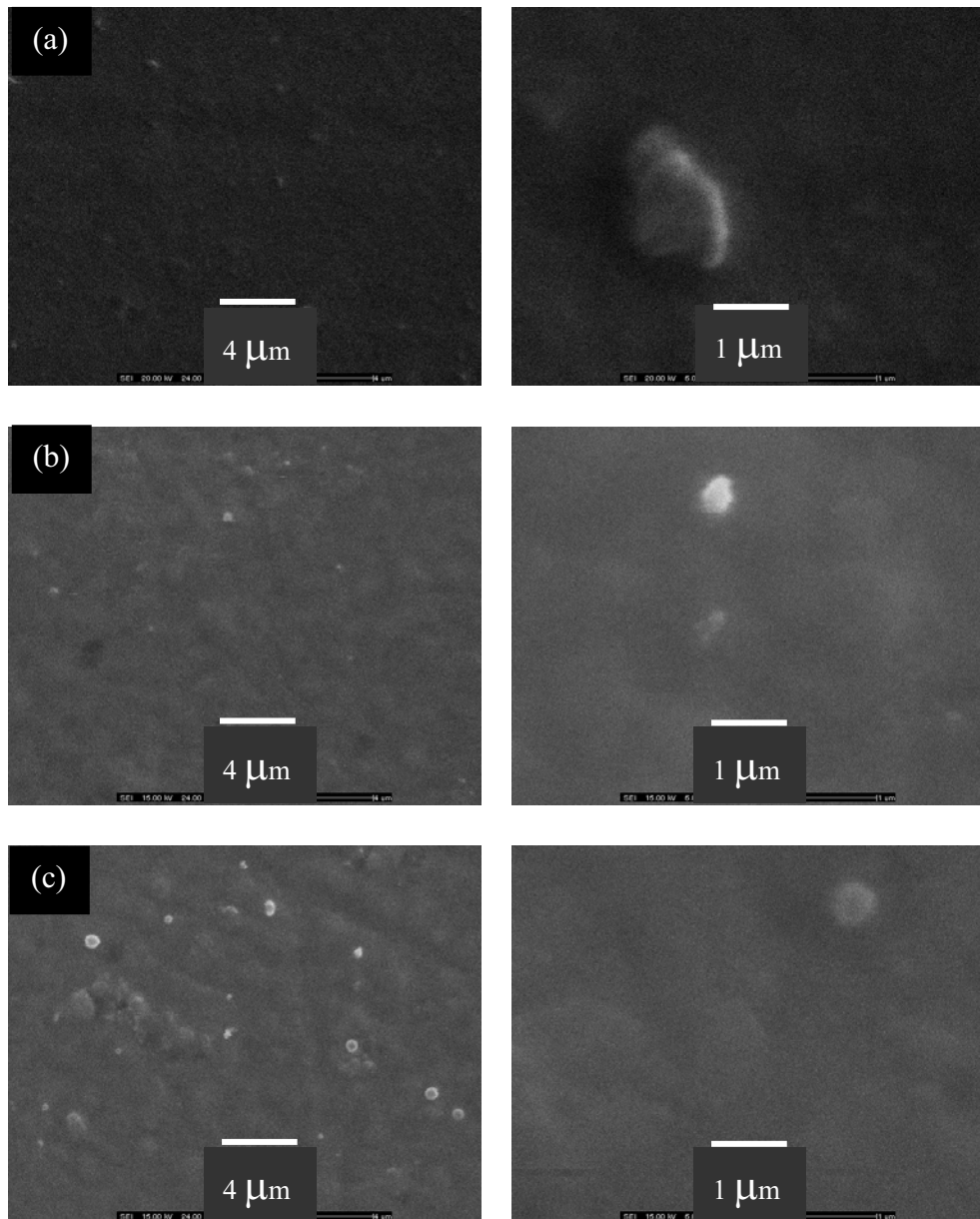


รูปที่ 2.2.2 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโดลิเนียม ที่อัตราการไหลของสารละลาย ตั้งต้น เท่ากับ 1.65 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง อุณหภูมิของซัสเตรต 500 องศาเซลเซียส ระยะห่างระหว่าง หัวเข็มกับผิวซัสเตรตที่ระยะต่างกัน (a) 6 เซนติเมตร (b) 9 เซนติเมตร และ (c) 12 เซนติเมตร ที่ กำลังขยาย 5000 และ 20000 เท่าตามลำดับ

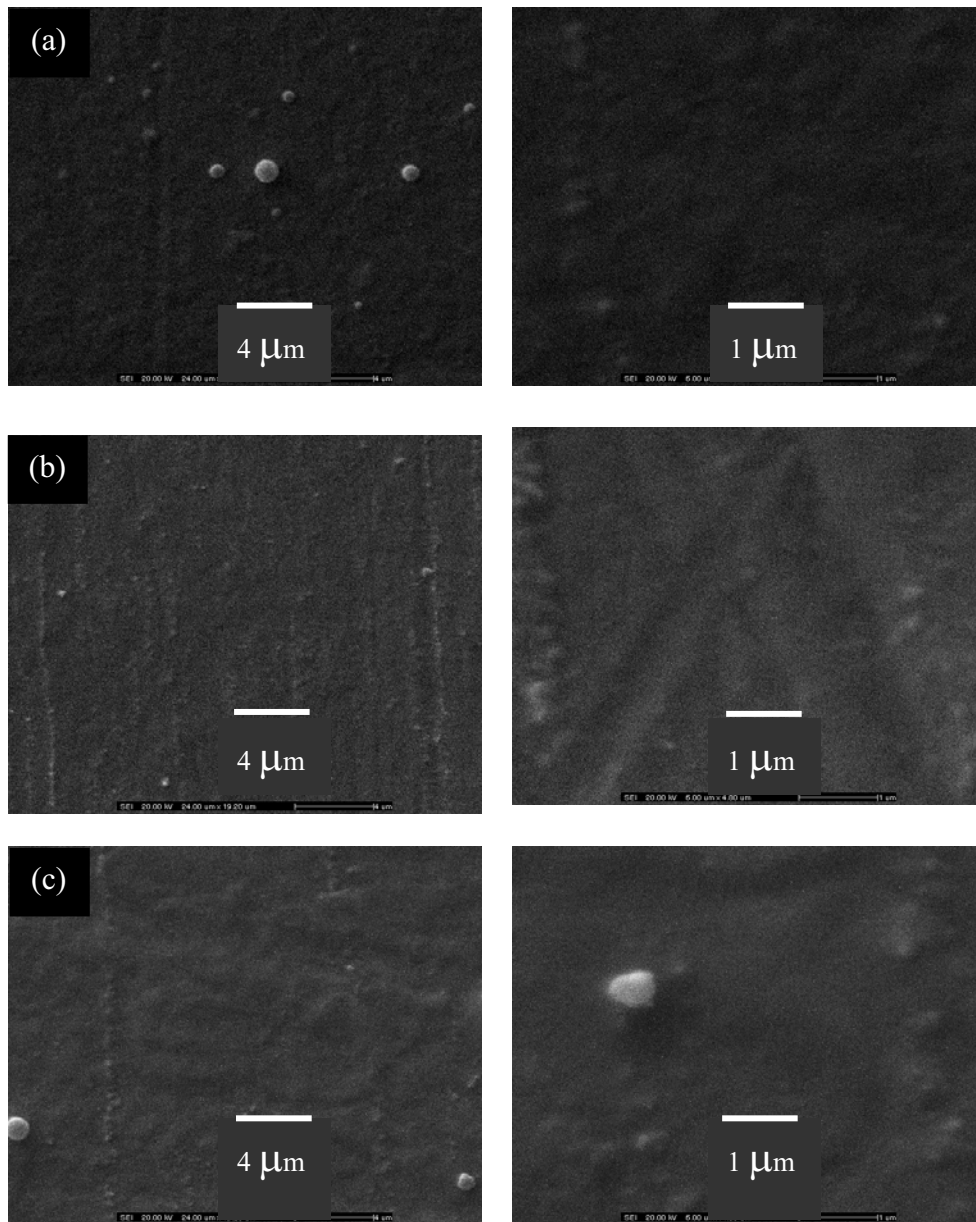
3. อัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นที่ใช้ในการเคลือบบนผิวฉาบสเตรตขณะทำการพ่นเคลือบ

ในการศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้น จะใช้ค่าอัตราการไหล 3 ค่าคือ 0.5, 1.0 และ 1.65 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง โดยเลือกระยะห่างการพ่นของหัวเข็มกับผิวฉาบสเตรตที่ 9 และ 12 เซนติเมตร เนื่องจากการศึกษาอิทธิพลของระยะห่างการพ่นของหัวเข็มกับผิวฉาบสเตรตที่ 9 และ 12 เซนติเมตร พบว่าได้ฟิล์มที่เรียบ และมีความหนาแน่น ณ อุณหภูมิการพ่นที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ระดับแรงดันไฟฟ้า 15 กิโลโวลต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.2.3 และ 2.2.4 ตามลำดับ

รูปที่ 2.2.3 และรูปที่ 2.2.4 แสดงถึงอิทธิพลของอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นที่มีต่อลักษณะผิวของฟิล์ม พบว่า ณ อุณหภูมิของฉาบสเตรตที่ 500 องศาเซลเซียส โดยมีระยะห่างการพ่นของหัวเข็มกับผิวฉาบสเตรตเท่ากับ 9 และ 12 เซนติเมตร ตามลำดับ ณ อัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นเท่ากับ 0.5 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ผิวฟิล์มที่ได้มีความเรียบ และมีความหนาแน่น ดังรูปที่ 2.2.3 (a) และ 2.3.4 (a) ตามลำดับ สำหรับอัตราการไหลเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ผิวฟิล์มที่ได้เกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนขึ้นทำให้ผิวมีความเรียบลดลง ดังรูปที่ 2.2.3 (b) และ 2.2.4 (b) ตามลำดับ และที่อัตราการไหลเท่ากับ 1.65 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ผิวฟิล์มที่ได้มีผิวเรียบน้อยกว่าที่อัตราการไหลเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ดังรูปที่ 2.2.3 (c) และ 2.2.4 (c) ตามลำดับ เนื่องจากอัตราการไหลของสารละลายที่สูงขึ้นนั้นทำให้สารละลายถูกพ่นมีปริมาณมากขึ้น จึงเกิดปริมาณการเคลือบที่มากขึ้น ทำให้ละอองฝอยที่พ่นออกไประเหยไม่ทันและเกิดเป็นหยดบนพื้นผิวของฉาบสเตรต



รูปที่ 2.2.3 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโคลิเนียม ณ อุณหภูมิของซับสเตรต 500 องศาเซลเซียส ระยะห่างระหว่างหัวเข็มกับซับสเตรต 9 เซนติเมตร โดยมีอัตราการไหลของสารละลาย (a) 0.5 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง, (b) 1.0 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง และ (c) 1.65 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ที่กำลังขยาย 5000 และ 20000 เท่า ตามลำดับ



รูปที่ 2.2.4 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโดลิเนียม ณ อุณหภูมิของซับสเตรต 500 องศาเซลเซียส ระยะห่างระหว่างหัวเข็มกับซับสเตรต 12 เซนติเมตร โดยมีอัตราการไหลของสารละลายที่ (a) 0.5 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง, (b) 1.0 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง และ (c) 1.65 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ที่กำลังขยาย 5000 และ 20000 เท่า ตามลำดับ

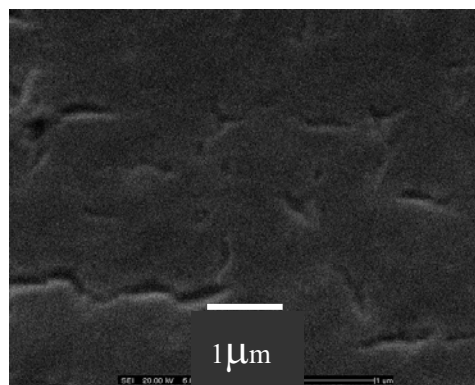
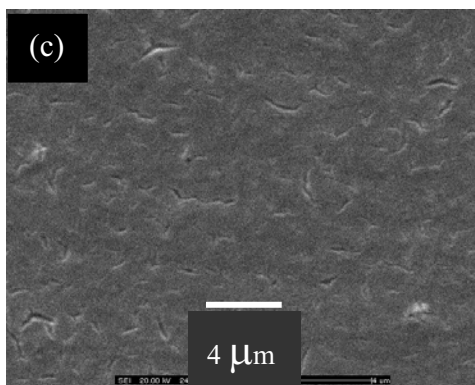
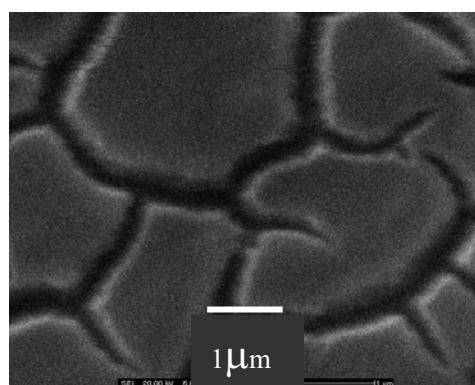
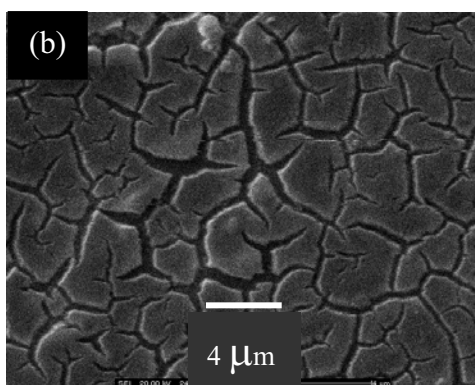
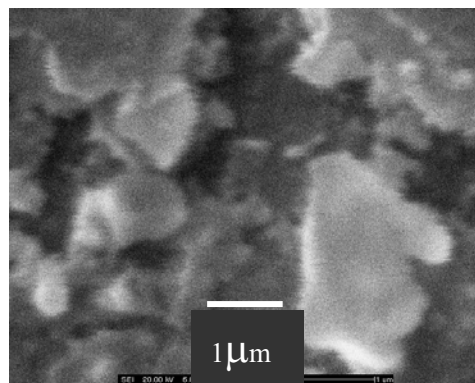
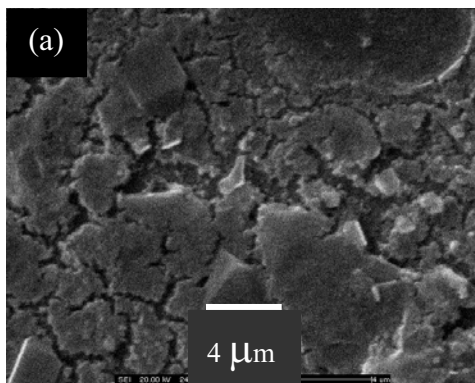
4. ลักษณะพื้นฐานวิทยาของฟิล์มที่ผ่านการอบอ่อน

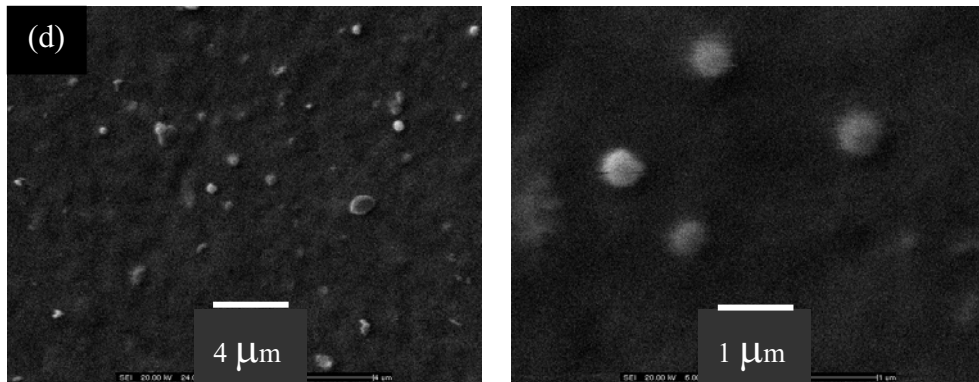
ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาอิทธิพลของกระบวนการอบอ่อนที่มีต่อลักษณะพื้นฐานวิทยาของฟิล์มที่เตรียมได้ เนื่องจากการนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปใช้งานเป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง โดยกระบวนการอบอ่อนจะทำการอบในเตาเผา ณ อุณหภูมิห้อง โดยให้ อัตราการการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ไปจนถึงอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่ไว้ ณ อุณหภูมินี้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นตัวลงในเตาจนถึงอุณหภูมิห้อง โดยทำการศึกษาพื้นฐานวิทยาของฟิล์มจากการผันแปรอุณหภูมิของชั้นสเตรต ระยะการพ่น และอัตราการไหลของสารละลายหลังผ่านกระบวนการอบอ่อน

4.1 อิทธิพลของอุณหภูมิของชั้นสเตรตหลังทำการอบอ่อน

เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิของชั้นสเตรตว่ามีผลเป็นอย่างไรหลังทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยทำการศึกษาอุณหภูมิของชั้นสเตรตที่ 350, 400, 450 และ 500 องศาเซลเซียส ณ ระยะห่างระหว่างหัวเข็ม และชั้นสเตรตเท่ากับ 6 เซนติเมตร อัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นเท่ากับ 1.65 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ที่ระดับแรงดันไฟฟ้า 15 กิโลโวลต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.2.5

จากการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิหลังทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยมีระยะห่างการพ่นของหัวเข็มกับผิวชั้นสเตรตเท่ากับ 6 เซนติเมตร อัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นเท่ากับ 1.65 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ที่อุณหภูมิการพ่น 350 องศาเซลเซียส พบว่าลักษณะผิวฟิล์มเกิดรอยแตกอย่างมากที่ผิวหน้า ดังรูปที่ 2.2.5 (a) ณ อุณหภูมิการพ่นเท่ากับ 400 และ 450 องศาเซลเซียส พบว่าลักษณะผิวฟิล์มเกิดรอยแตกน้อยลงตามลำดับ ดังรูปที่ 2.2.5 (b) และ (c) ตามลำดับ สำหรับอุณหภูมิการพ่นที่ 500 องศาเซลเซียส พบว่าฟิล์มที่ได้มีผิวเรียบในขณะก่อนทำการอบอ่อนผิวฟิล์มมีรอยแตก เนื่องมาจากขณะทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และให้เกิดการเย็นตัวในเตา ซึ่งเป็นการเย็นตัวอย่างช้า ๆ ทำให้เกิดการหดตัวทางความร้อนของฟิล์ม และแผ่นสแตนเลสที่เป็นชั้นสเตรตมีค่าการหดตัวทางความร้อนใกล้เคียงกัน ดังนั้นฟิล์มที่ผ่านการอบอ่อนจะมีลักษณะทางกายภาพของฟิล์มที่เรียบขึ้นตามอุณหภูมิการพ่นที่สูงขึ้น





รูปที่ 2.2.5 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มซีเรียที่ถูกเจือด้วยแกดโคลิเนียม ที่ผ่านการอบอ่อน ณ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ระยะห่างระหว่างหัวเข็มกับซับสเตรต 6 เซนติเมตร อัตราการไหลของสารละลาย 1.65 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ที่อุณหภูมิของซับสเตรต (a) 350 องศาเซลเซียส, (b) 400 องศาเซลเซียส, (c) 450 องศาเซลเซียส และ (d) 500 องศาเซลเซียส ที่กำลังขยาย 5000 และ 20000 เท่า ตามลำดับ

4.2 อิทธิพลของระยะทางการพ่นหลังทำการอบอ่อน

ในการศึกษาอิทธิพลของระยะทางการพ่นหลังทำการอบอ่อน จะทำการเลือกอุณหภูมิในการพ่นที่ 500 องศาเซลเซียส เนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่เข้าใกล้อุณหภูมิทำงานในช่วงอุณหภูมิมีร์ยันตร์ของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ ระยะเวลาการพ่น 6, 9 และ 12 เซนติเมตร ด้วยอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้น 1.65 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง เพื่อศึกษาอิทธิพลของระยะทางการพ่นได้อย่างชัดเจน

จากการศึกษาอิทธิพลของระยะทางการพ่นที่มีผลต่อฟิล์มหลังทำการอบอ่อนที่อัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นเท่ากับ 1.65 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง อุณหภูมิของซับสเตรตในการพ่นที่ 500 องศาเซลเซียส พบว่าที่ระยะทางการพ่นเท่ากับ 6 เซนติเมตรจะ ได้ฟิล์มที่เรียบ ดังรูปที่ 2.2.6 (a) ณ ระยะทางการพ่น 9 เซนติเมตร จะได้ฟิล์มที่เรียบมากขึ้นและมีความหนาแน่นดังแสดงในรูปที่ 2.2.6 (b) แต่ที่ระยะทางการพ่น 12 เซนติเมตร พบว่าได้ฟิล์มที่มีผิวไม่เรียบ ดังรูปที่ 2.2.6 (c) เนื่องมาจากที่ระยะการพ่น 12 เซนติเมตร ละอองฝอยเกิดการกระจายตัวมากทำให้เกิดการเคลือบฟิล์มที่บางลง และเมื่อผ่านการอบอ่อนทำให้ฟิล์มเกิดการเคลื่อนที่ได้ฟิล์มจึงมีผิวไม่เรียบ ดังนั้นระยะทางการพ่นที่ 9 เซนติเมตร ฟิล์มหลังทำการอบอ่อนจึงเรียบที่สุด