

ผลของสภาวะออกซิเดชันของไอออนบวกต่อการนำไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์
ชนิด CeO_2 ที่ได้ปด้วย Sm_2O_3 สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

นางสาวพรรณิ หล่ออุดมพันธ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2551

**EFFECT OF OXIDATION STATE OF CATIONS ON THE
ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF Sm₂O₃-DOPED CeO₂
ELECTROLYTE FOR SOLID OXIDE FUEL CELL**

Panee Lawudomphan

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Ceramic Engineering**

Suranaree University of Technology

Academic Year 2008

ผลของสถานะออกซิเดชันของไอออนบวกต่อการนำไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์
ชนิด CeO_2 ที่ได้ปด้วย Sm_2O_3 สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นักวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

(อ. ดร. วีระยุทธ ลอประยูร)

ประธานกรรมการ

(รศ. ดร. สุทิน คูหาเรืองรอง)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

(ผศ. ดร. สุขเกษม กังวานตระกูล)

กรรมการ

(ศ. ดร. ไพโรจน์ สัตยธรรม)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ

(รศ. น.อ. ดร. วรพจน์ จำพิศ)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

พรรณิ หล่ออุดมพันธ์ : ผลของสภาวะออกซิเดชันของไอออนบวกต่อการนำไฟฟ้าของ
อิเล็กโทรไลต์ชนิด CeO_2 ที่โด๊ปด้วย Sm_2O_3 สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง
(EFFECT OF OXIDATION STATE OF CATIONS ON THE ELECTRICAL
CONDUCTIVITY OF Sm_2O_3 -DOPED CeO_2 ELECTROLYTE FOR SOLID OXIDE
FUEL CELL) อาจารย์ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร.สุทิน คุณหาเรื่องรอง, 152 หน้า.

CeO_2 เป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง ซึ่งค่า
การนำไฟฟ้าของวัสดุนี้จะสูงขึ้นเมื่อโด๊ปด้วย Gd หรือ Sm เนื่องจากทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนขึ้น
การศึกษาในครั้งนี้มีจุดประสงค์ เพื่อศึกษาผลของสภาวะออกซิเดชันของไอออนบวกต่อการนำ
ไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์ชนิด CeO_2 ที่โด๊ปด้วย Sm_2O_3 สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง โดย
สังเคราะห์ $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.1-0.3$) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมจากไนเตรทเฮกซะไฮเดรท การ
ทดลองแบ่งออกเป็น 2 ตอน คือ การทดลองตอนที่ 1 เป็นการศึกษาผลของสารที่ช่วยให้ตกตะกอน
ชนิดแอมโมเนียมคาร์บอเนต แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตและเฮกซะเมทิลลีนเตตระมีน รวม
ไปถึงสภาวะในการสังเคราะห์ต่อรูปร่างและขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ วัตถุประสงค์ของสาร และ
ขนาดเกรนของวัสดุหลังจากเผาผนึก ส่วนการทดลองตอนที่ 2 เป็นการศึกษาเลขออกซิเดชันของ
ไอออน Ce และ Sm รวมทั้งเลขโคออร์ดิเนตและระยะห่างระหว่างอะตอมซึ่งส่งผลต่อค่าการนำ
ไฟฟ้าของวัสดุ

ผลการทดลองตอนที่ 1 พบว่าสารที่ช่วยให้ตกตะกอนที่เหมาะสมที่สุดในการศึกษาครั้งนี้
คือ แอมโมเนียมคาร์บอเนต โดยใช้อัตราส่วนจำนวนโมลระหว่างไอออนบวกต่อแอมโมเนียม
คาร์บอเนตเท่ากับ 0.15:1.5 โมลาร์ และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 70°C และแช่ทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง
ซึ่งสารที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเป็นเม็ดกลมที่มีขนาด 20-25 นาโนเมตร โดยวัสดุหลังจากเผาผนึกที่
อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงมีความหนาแน่นและมีเกรนขนาดเล็กเมื่อเทียบกับวัสดุที่
สังเคราะห์สารจากสารที่ช่วยให้ตกตะกอนอีก 2 ชนิดและใช้สภาวะในการสังเคราะห์อื่น ๆ ค่าการ
นำไฟฟ้าของวัสดุหลังจากเผาผนึก พบว่าวัสดุมีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ Sm มากขึ้น
และมีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดเมื่อใช้ปริมาณ Sm 20% โดยอะตอม โดยมีค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ
 500°C เท่ากับ 9.42×10^{-3} S/cm แต่เมื่อใช้ปริมาณในการโด๊ปสูงขึ้นเป็น 30% โดยอะตอม ทำให้ค่า
การนำไฟฟ้าของวัสดุลดลง

ผลการทดลองในตอนที่ 2 จากการศึกษาเลขออกซิเดชันด้วยเทคนิค XANES พบว่าเลข
ออกซิเดชันของไอออน Ce และ Sm ในสารสังเคราะห์ทั้งหมดเป็น +4 และ +3 ตามลำดับ ในขณะที่
จากการศึกษาด้วยเทคนิค XPS เลขออกซิเดชันของไอออน Ce มีทั้ง +4 และ +3 อยู่ร่วมกัน ส่วนเลข
ออกซิเดชันของไอออน Sm มีทั้ง +3 และ +2 อยู่ร่วมกัน ผลการทดลองจากเทคนิค XPS ที่มีความ

แตกต่างจากเทคนิค XANES อาจเนื่องมาจากสภาวะการทดลองภายใน XPS chamber ที่มีสภาพเป็นสุญญากาศและการฉายรังสีเอ็กซ์ลงบนสารตัวอย่างทำให้สารตัวอย่างเกิดการรีดิวซ์ขึ้น แอมพลิจูดของ shell Ce-O ที่ได้จากสเปกตรัม EXAFS หลังจากแปลงแบบฟูเรียร์ของสาร $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ มีค่าต่ำที่สุด ซึ่งเป็นผลมาจากจำนวนของอะตอม O ที่อยู่ล้อมรอบอะตอม Ce ลดลง หรืออาจกล่าวได้ว่าสารนี้มีปริมาณช่องว่างออกซิเจนเกิดขึ้นมากที่สุด จึงส่งผลให้มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับสาร $Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-\alpha}$ และ $Ce_{0.7}Sm_{0.3}O_{2-\beta}$ แต่อย่างไรก็ตาม ไม่สามารถระบุเลขโคออร์ดิเนตและจำนวนช่องว่างออกซิเจนที่เกิดขึ้นจากการฟิตกราฟด้วยโปรแกรม EXAFSPAK ได้ อย่างชัดเจน

PANNEE LAWUDOMPHAN : EFFECT OF OXIDATION STATE OF
CATIONS ON THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF Sm₂O₃-DOPED
CeO₂ ELECTROLYTE FOR SOLID OXIDE FUEL CELL. THESIS
ADVISOR : ASSOC. PROF. SUTIN KUHARUANGRONG, Ph.D., 152 PP.

SOLID OXIDE FUEL CELL/COPRECIPITATION/OXIDATION STATE/XANES/
XPS/EXAFS

CeO₂ is a candidate material for SOFC electrolyte. With Gd or Sm ion dopants, its electrical conductivity increases, suggesting an increase of oxygen vacancy. The purpose of this investigation is to study the effect of oxidation state of cations on the electrical conductivity of Sm₂O₃-doped CeO₂ electrolyte. Ce_{1-x}Sm_xO_{2-δ} (x = 0.1-0.3) were synthesized via coprecipitation method from nitrate hexahydrate. The experiments were separated into two parts. The first one was conducted to study effects of various precipitants, ammonium carbonate, ammonium hydrogen carbonate and hexamethylenetetramine, including synthesis condition on morphology and size of precipitated particle, phase and grain size of sintered specimens. The second part was concentrated on the oxidation number of Ce and Sm ions including coordination number and interatomic distance attributing to the electrical conductivity of these compositions.

The results of the first part show that the best precipitant for this work is ammonium carbonate with a molar ratio of cation to ammonium carbonate at 0.15:1.5 M and the suitable synthesis temperature at 70°C with an aging time of 1 h. The synthesized powder is spherical particle in a range of 20-25 nm. The dense sintered

sample with small grains is obtained after sintering at 1300°C with a soaking time of 2 h as compared to other precipitants and synthesis conditions. The electrical conductivity of sintered samples increases with increasing Sm substitution and reaches maximum for 20 at% Sm with the conductivity value of 9.42×10^{-3} S/cm at 500°C. However, with an increasing Sm dopant to 30 at%, the electrical conductivity of CeO₂ decreases.

For the second part results, the oxidation states of Ce and Sm for all compositions characterized by XANES are tetravalent and trivalent, respectively. In contrast, the results from XPS show mixed tetravalent - trivalent and mixed trivalent - divalent for Ce and Sm ions, respectively. The different results from XANES and XPS are possibly due to the experimental condition within the UHV chamber of XPS and the X-ray radiation may cause gradual reduction of their valency. The amplitude of first shell Ce-O obtained from Fourier transform of EXAFS spectra is minimum for Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}, corresponding to lower coordination numbers of O around Ce. In other word, the highest amount of oxygen vacancy in this composition results in higher conductivity as compared to Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-α} and Ce_{0.7}Sm_{0.3}O_{2-β}. However, the coordination number and oxygen vacancy obtained from EXAFSPAK fitting data are not clearly specified.

School of Ceramic Engineering

Academic Year 2008

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี เนื่องจากผู้วิจัยได้รับกำลังใจและความช่วยเหลือจากผู้มีพระคุณทุกท่านดังต่อไปนี้

1. คุณสุรศักดิ์ และ คุณเกษร หล่ออุดมพันธ์ บิดามารดาผู้ให้การดูแล เลี้ยงดู สนับสนุน และให้โอกาสทางการศึกษา อีกทั้งเป็นแรงกำลังใจในการทำงานและการเรียน
2. รศ. ดร.สุทิน คุณหาเรื่องรอง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ให้คำปรึกษาและคำแนะนำ ในสิ่งที่เป็ประโยชน์แก่ผู้วิจัย
3. รศ. ดร.จรัสศรี ลอประยูร และ อ. ดร.วิระยุทธ ลอประยูร รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านใน สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ความเมตตาแก่ผู้วิจัย มาโดยตลอด
4. คุณศศิธร คนทน และเพื่อนร่วมเรียนระดับบัณฑิตศึกษาทุกท่าน ที่ให้กำลังใจและ คำปรึกษามาโดยตลอด รวมทั้งคุณพันทิพา นำสว่างรุ่งเรือง ที่ให้ความช่วยเหลือ ประสานงานด้านเอกสารตลอดระยะเวลาศึกษา
5. สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอนแห่งชาติ (องค์การมหาชน) ที่สนับสนุนทุนทำวิจัย
6. ครูอาจารย์ในอดีตทุกท่าน

ประโยชน์อันใดที่เกิดจากการทำงานวิจัยในครั้งนี้ ย่อมเป็นผลจากความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวมาข้างต้น รวมทั้งผู้ช่วยเหลือและให้กำลังใจที่ได้เฝ้านาม จนผู้วิจัยสามารถดำเนินการวิจัย จนสำเร็จลุล่วงได้ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอขอบพระคุณอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

พรรณี หล่ออุดมพันธ์

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูป.....	ฏ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
2 ปรัชญ่วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 บทนำ.....	3
2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง.....	4
2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC).....	4
2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยน โปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC).....	4
2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC).....	5
2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC).....	6
2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC).....	7

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.3	ข้อดีและข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง.....	8
2.4	หลักการทํางานและส่วนประกอบที่สำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ ของแข็ง.....	9
2.4.1	อโนด (Anode).....	10
2.4.2	แคโทด (Cathode).....	11
2.4.3	อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte).....	11
2.4.4	ตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์เชื้อเพลิง (Interconnect).....	12
2.5	รูปแบบของ Stack design สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง.....	13
2.5.1	Seal-less Tubular Design.....	13
2.5.2	Planar หรือ Flat-plate Design.....	13
2.5.3	Monolithic Design.....	14
2.5.4	Segmented-Cell-in-Series Design.....	14
2.6	การพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง ที่อุณหภูมิปานกลาง.....	16
2.6.1	วัสดุอิเล็กโทรไลต์ในระบบ ZrO ₂ -based Oxide.....	17
2.6.2	วัสดุอิเล็กโทรไลต์ในระบบ CeO ₂ -based Oxide.....	19
2.7	การสังเคราะห์วัสดุ CeO ₂ -based Oxide.....	22
2.7.1	วิธีการตกตะกอนร่วม (Coprecipitation).....	22
2.7.2	วิธี Hydrothermal และ Solvothermal.....	23
2.7.2.1	วิธี Hydrothermal synthesis.....	24
2.7.2.2	วิธี Hydrothermal oxidation.....	24
2.7.2.3	วิธี Hydrothermal crystallization.....	24
2.7.3	วิธี Sol-gel.....	25
2.7.4	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	26
2.8	การศึกษาวัสดุ CeO ₂ -based Oxide ด้วยเทคนิค X-ray spectroscopy.....	29
2.8.1	X-ray Absorption Spectroscopy (XAS).....	29
2.8.1.1	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	34

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.8.2 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).....	41
2.8.2.1 หลักการ.....	41
2.8.2.2 ส่วนประกอบหลักของเครื่องมือ.....	42
2.8.2.3 สเปกตรัม XPS และการวิเคราะห์.....	43
2.8.2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	51
3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	54
3.1 วัสดุและสารเคมี.....	54
3.2 อุปกรณ์การทดลอง.....	55
3.3 วิธีการทดลอง.....	56
3.3.1 การเตรียมผงตัวอย่าง.....	57
3.3.1.1 กรณีที่ใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตและแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตเป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน.....	57
3.3.1.2 กรณีที่ใช้เฮกซะเมทิลลีนเตตระมีนเป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน.....	60
3.3.2 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของผงตัวอย่าง.....	62
3.3.2.1 การหาขนาดและรูปร่างของอนุภาค.....	62
3.3.2.2 การตรวจสอบวิภาคของผงอนุภาค.....	62
3.3.3 การตรวจสอบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ผงตัวอย่าง.....	63
3.3.4 การตรวจสอบเลขออกซิเดชันของไอออนบวก.....	63
3.3.4.1 การตรวจสอบเลขออกซิเดชันของไอออนบวกด้วย XANES.....	63
3.3.4.2 การตรวจสอบเลขออกซิเดชันของไอออนบวกด้วย XPS.....	64
3.3.5 การตรวจสอบเลขโคออร์ดิเนตและระยะห่างระหว่างอะตอม.....	65
3.3.6 การขึ้นรูป.....	65
3.3.6.1 การขึ้นรูปโดยการอัดแห้ง (Dry press).....	65
3.3.6.2 การอัดขึ้นรูปแบบให้ความดันเท่ากันทุกทิศทาง (Cold Isostatic Press, CIP).....	65

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.3.7	การเผาผนึก (Sintering)	66
3.3.8	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน	66
3.3.9	การตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน	67
4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผล	68
4.1	การศึกษาผลของชนิดของสารที่ช่วยให้ตกตะกอนและสภาวะในการ สังเคราะห์ที่แตกต่างกัน	68
4.1.1	กรณีที่ใช้สารที่ช่วยให้ตกตะกอนเป็นแอมโมเนียมคาร์บอเนต (AC)	68
4.1.1.1	ลักษณะของการตกตะกอน	68
4.1.1.2	รูปร่างและขนาดของอนุภาค	69
4.1.1.3	องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนและการวิเคราะห์ เชิงความร้อน	75
4.1.1.4	วิฤภาคของสารหลังจากอบแห้งและหลังจากเผาแคลไซน์	77
4.1.2	กรณีที่ใช้สารที่ช่วยให้ตกตะกอนเป็นแอมโมเนียมไฮโดรเจน คาร์บอเนต (AHC)	78
4.1.2.1	ลักษณะของการตกตะกอน	78
4.1.2.2	รูปร่างและขนาดของอนุภาค	79
4.1.2.3	องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนและการวิเคราะห์ เชิงความร้อน	82
4.1.2.4	วิฤภาคของสารหลังจากอบแห้งและหลังจากเผาแคลไซน์	85
4.1.3	กรณีที่ใช้สารที่ช่วยให้ตกตะกอนเป็นเฮกซะเมทิลลีนเตตระมีน (HMT)	87
4.1.3.1	ลักษณะของการตกตะกอน	87
4.1.3.2	รูปร่างและขนาดของอนุภาค	90
4.1.3.3	องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนและการวิเคราะห์ เชิงความร้อน	93
4.1.3.4	วิฤภาคของสารหลังจากอบแห้งและหลังจากเผาแคลไซน์	95

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.1.4	โครงสร้างจุลภาคของวัสดุหลังเผาผนึก.....	97
4.1.5	ผลของปริมาณในการได้ปฏิกิริยาและขนาดของอนุภาค ที่สังเคราะห์โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน.....	100
4.2	ผลของปริมาณในการได้ปฏิกิริยาโครงสร้างจุลภาคของวัสดุหลังเผาผนึก.....	102
4.3	การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ.....	104
4.4	การศึกษาเลขออกซิเดชันของไอออนบวก.....	108
4.4.1	การศึกษาด้วยเทคนิค XANES.....	108
4.4.2	การศึกษาด้วยเทคนิค XPS.....	110
4.5	การศึกษาสภาพแวดล้อมโดยรอบอะตอมของ Ce ด้วยเทคนิค EXAFS.....	119
5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	130
5.1	สรุปผลการวิจัย.....	130
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	131
	รายการอ้างอิง.....	132
	ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก.	การแยกโครงสร้าง EXAFS ออกจากสเปกตรัม XAS.....	137
ภาคผนวก ข.	การคำนวณสัดส่วนเลขออกซิเดชันจากสเปกตรัม XPS.....	141
ภาคผนวก ค.	ขั้นตอนและวิธีการ Fit ข้อมูล EXAFS ด้วยโปรแกรม EXAFSPAK.....	144
ภาคผนวก ง.	ผลงานทางวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างศึกษา.....	150
	ประวัติผู้เขียน.....	152

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงประสิทธิภาพและระดับมลภาวะทางเสียงของวิธีการต่าง ๆ ในการผลิตพลังงานไฟฟ้า.....	4
2.2 เปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของรูปแบบ Stack design สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง.....	16
2.3 ความหนาของอิเล็กโทรไลต์ วัสดุที่ใช้ในส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ และ Peak power density ที่อุณหภูมิ 650°C ในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน/อากาศ.....	17
2.4 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ในระบบ ZrO ₂ -based oxide.....	19
2.5 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุในระบบ CeO ₂ -based oxide ที่อุณหภูมิ 800°C.....	21
2.6 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและสถานะในการสังเคราะห์สาร CeO ₂ -based Oxide ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	23
2.7 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและสถานะในการสังเคราะห์สาร CeO ₂ -based Oxide ด้วยวิธี Hydrothermal crystallization.....	25
2.8 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและสถานะในการสังเคราะห์สาร CeO ₂ -based Oxide ด้วยวิธี Sol-gel.....	26
2.9 งานวิจัยที่เตรียมผงอนุภาค CeO ₂ โด๊ปด้วย RE ₂ O ₃ 20% โดยอะตอม ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	29
2.10 กลุ่มของธาตุทรานซิชันและแรเอิร์ทที่มีคุณสมบัติ Paramagnetic และ Diamagnetic.....	46
2.11 เลขควอนตัม สัญลักษณ์ที่ใช้ทางเคมีและสัญลักษณ์ที่ใช้ทางรังสีของชั้นพลังงาน ในอะตอมของวัสดุ.....	49
2.12 ระดับการเกิด Spin-orbit splitting ที่แต่ละชั้นย่อยในสเปกตรัม XPS.....	50
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	54
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	55

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
3.3 แสดงความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของสารที่สังเคราะห์โดยใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนต (AC) เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน.....	58
3.4 แสดงความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของสารที่สังเคราะห์โดยใช้แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (AHC) เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน.....	59
3.5 แสดงความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของสารที่สังเคราะห์โดยใช้เฮกซะเมทิลซีนเตตระมีน (HMT) เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน.....	61
4.1 ลักษณะของการตกตะกอนจากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนและใช้ความเข้มข้นของ AC ต่างกัน.....	68
4.2 ลักษณะของการตกตะกอนจากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนและใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่างกัน.....	69
4.3 รูปร่างและขนาดของอนุภาคจากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนและใช้ความเข้มข้นของ AC ต่างกัน.....	70
4.4 รูปร่างและขนาดของอนุภาคจากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนและใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่างกัน.....	70
4.5 ลักษณะของการตกตะกอนจากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้ AHC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน.....	79
4.6 รูปร่างและขนาดของอนุภาคจากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้ AHC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน.....	79
4.7 ลักษณะของการตกตะกอนจากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้ HMT เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน.....	88
4.8 รูปร่างและขนาดของอนุภาคจากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้ HMT เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน.....	90

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า	
4.9	ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 และ 5 ชั่วโมง.....	104
4.10	ค่าการนำไฟฟ้า (Total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของชิ้นงาน SmDC ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	106
4.11	ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy, E_A) ของชิ้นงาน SmDC ที่เผาผนึก ที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	107
4.12	แสดงค่าที่ได้จากการ fit พีกจากสเปกตรัม XPS ที่ Ce (3d) ของสารมาตรฐาน CeO ₂	111
4.13	แสดงค่าที่ได้จากการ fit พีกจากสเปกตรัม XPS ที่ Ce (3d) ของสารสังเคราะห์ 10SmDC.....	112
4.14	แสดงค่าที่ได้จากการ fit พีกจากสเปกตรัม XPS ที่ Ce (3d) ของสารสังเคราะห์ 20SmDC.....	113
4.15	แสดงค่าที่ได้จากการ fit พีกจากสเปกตรัม XPS ที่ Ce (3d) ของสารสังเคราะห์ 30SmDC.....	114
4.16	สรุปผลการคำนวณเลขออกซิเดชันของอะตอม Ce จากสเปกตรัม XPS ที่ Ce (3d).....	115
4.17	แสดงค่าที่ได้จากการ fit พีกจากสเปกตรัม XPS ที่ Sm (3d _{5/2}) ของสารสังเคราะห์ 10SmDC.....	116
4.18	แสดงค่าที่ได้จากการ fit พีกจากสเปกตรัม XPS ที่ Sm (3d _{5/2}) ของสารสังเคราะห์ 20SmDC.....	117
4.19	แสดงค่าที่ได้จากการ fit พีกจากสเปกตรัม XPS ที่ Sm (3d _{5/2}) ของสารสังเคราะห์ 30SmDC.....	117
4.20	สรุปผลการคำนวณเลขออกซิเดชันของอะตอม Sm จากสเปกตรัม XPS ที่ Sm (3d _{5/2}).....	118
4.21	ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการ Fit สารสังเคราะห์ 10SmDC.....	122
4.22	ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการ Fit สารสังเคราะห์ 20SmDC.....	125
4.23	ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการ Fit สารสังเคราะห์ 30SmDC.....	128

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก และชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน.....5
2.2	แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์.....6
2.3	แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม.....7
2.4	แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง.....8
2.5	Stack ของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง.....9
2.6	เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบ Seal-less Tubular.....13
2.7	เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบ Flat-plate.....14
2.8	เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบ Monolithic.....15
2.9	เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบ Segmented-Cell-in-Series.....15
2.10	ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุในระบบ $ZrO_2-M_2O_3$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ: (9SSZ) 9 mol% $Sc_2O_3-ZrO_2$, (9YbSZ) 9 mol% $Yb_2O_3-ZrO_2$, (9YSZ) 9 mol% $Y_2O_3-ZrO_2$18
2.11	โครงสร้างของ CeO_2 1 ยูนิตเซลล์.....20
2.12	ค่าการนำไฟฟ้าของของสาร $(CeO_2)_{1-x}(SmO_{1.5})_x$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ : (○) $900^\circ C$, (△) $800^\circ C$, (□) $700^\circ C$, (●) $600^\circ C$, (▲) $500^\circ C$, (---) $(ZrO_2)_{1-x}(CaO)_x$ ที่ $800^\circ C$21
2.13	ค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ $800^\circ C$ ของสาร $(CeO_2)_{0.8}(LnO_{1.5})_{0.2}$ ที่มีรัศมีไอออนของตัวโด๊ป Ln^{3+} ต่างกัน.....22
2.14	กลไกของกระบวนการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์.....30
2.15	การวัดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบทะลุผ่าน.....30
2.16	สเปกตรัม XAS ของ CeO_2 ที่ Ce L_3 -edge.....31
2.17	(ก) โครงสร้าง EXAFS ของ FeO ที่ Fe K-edge (ข) โครงสร้าง EXAFS ที่คูณด้วยปริมาณ k^233
2.18	สเปกตรัม XANES ที่ Pr- L_{III} edge ของสาร Pr_6O_{11} และสาร Pr_2O_3 -doped CeO_235

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.19	สเปกตรัม XANES ที่ Ce-L _{III} edge ของสารสังเคราะห์ CeO ₂ nanoparticles ที่ผ่านการ Annealing ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O และ CeO ₂36
2.20	สเปกตรัม XANES ที่ L _{III} edge ของสาร doped CeO ₂ (x = Ce/Ce+Ln).....38
2.21	สเปกตรัม $\chi(R)$ ของสาร Ce _{1-x} Y _x O _{2-x/2} (ก) Ce-L _{III} edge (ข) Y-K edge.....39
2.22	แผนภาพแสดงส่วนประกอบหลักของเครื่องมือ XPS.....43
2.23	สเปกตรัม XPS ของโลหะ Palladium.....44
2.24	ตัวอย่างของพีคที่เกิดจาก X-ray Satellites จากขั้วแอโนดที่เป็นแมกนีเซียม.....45
2.25	Multiplet splitting ที่พีค 3s ในสเปกตรัม XPS ของโครเมียม.....47
2.26	Spin-orbit splitting ที่พีค 3d ในสเปกตรัม XPS ของโลหะ Palladium.....47
2.27	การเกิด Spin-orbit coupling ของออร์บิทัล.....48
2.28	ระดับการเกิด Spin-orbit splitting ที่พีค 4f ในสเปกตรัม XPS ของทอง.....50
2.29	ขนาดการเกิด Spin-orbit splitting ในสเปกตรัม XPS ของธาตุต่าง ๆ.....51
2.30	สเปกตรัม XPS ที่ Sm 3d _{5/2} ของชั้น Sm ที่มีขนาดต่าง ๆ ที่เคลือบลงบน Ag foil.....53
3.1	ขั้นตอนและวิธีการทดลอง.....56
4.1	ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ RE ³⁺ :AC = 0.15:1.0 M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 70°C และ Aging 1 ชั่วโมง.....71
4.2	ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ RE ³⁺ :AC = 0.15:1.5 M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 70°C และ Aging 1 ชั่วโมง.....71
4.3	ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ RE ³⁺ :AC = 0.15:2.0 M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 70°C และ Aging 1 ชั่วโมง.....72

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.4 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:AC = 0.15:1.5 M$ ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา $70^{\circ}C$ และ Aging 1 ชั่วโมง แต่ทำแบบกลับกัน (Inverse) คือ นำเอาสารละลาย AC หยดลงในสารละลายเกลือไนเตรทที่มีอุณหภูมิ $70^{\circ}C$	72
4.5 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:AC = 0.15:1.5 M$ ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา $70^{\circ}C$ และ Aging 15 นาที.....	73
4.6 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:AC = 0.15:1.5 M$ ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องและ Aging 1 ชั่วโมง.....	73
4.7 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:AC = 0.15:1.5 M$ ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา $50^{\circ}C$ และ Aging 1 ชั่วโมง.....	74
4.8 แสดงผล DTA/TG ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน.....	76
4.9 แสดงผล XRD ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนและใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ หลังจากอบแห้ง: (ก) 20SmDC_AC15_70C1h, (ข) 20SmDC_AC10_70C1h, (ค) 20SmDC_AC20_70C1h, (ง) 20SmDC_AC15_70C1h_Inverse, (จ) 20SmDC_AC15_70C15min, (ฉ) 20SmDC_AC15_50C1h, (ช) 20SmDC_AC15_Tr1h.....	77

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.10	
แสดงผล XRD ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนและใช้สถานะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ หลังจากเผาแคลไซน์ที่ 800°C:	
(ก) 20SmDC_AC15_70C1h, (ข) 20SmDC_AC10_70C1h,	
(ค) 20SmDC_AC20_70C1h, (ง) 20SmDC_AC15_70C1h_Inverse,	
(จ) 20SmDC_AC15_70C15min, (ฉ) 20SmDC_AC15_50C1h,	
(ช) 20SmDC_AC15_Tr1h.....	
	78
4.11	
ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ RE ³⁺ :AHC = 0.1:0.5 M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 60°C และ Aging 1 ชั่วโมง.....	
	80
4.12	
ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ RE ³⁺ :AHC = 0.15:1.5 M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 60°C และ Aging 1 ชั่วโมง.....	
	80
4.13	
ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ RE ³⁺ :AHC = 0.15:1.5 M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 70°C และ Aging 1 ชั่วโมง.....	
	81
4.14	
ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ RE ³⁺ :AHC = 0.1:0.5 M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 60°C และ Aging 1 ชั่วโมง แต่ทำแบบกลับกัน (Inverse) คือ นำเอาสารละลาย AHC หยดลงในสารละลายเกลือไนเตรทที่มีอุณหภูมิ 60°C.....	
	81
4.15	
แสดงผล DTA/TG ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ AHC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน.....	
	84
4.16	
แสดงผล DTA และอนุพันธ์อันดับหนึ่งของผล DTA ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ AHC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน.....	
	85

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.17 แสดงผล XRD ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ AHC เป็นสาร ที่ช่วยให้ตกตะกอนและใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ หลังจากอบแห้ง: (ก) 20SmDC_AHC5_60C1h, (ข) 20SmDC_AHC15_60C1h, (ค) 20SmDC_AHC15_70C1h, (ง) 20SmDC_AHC5_60C1h_Inverse.....	86
4.18 แสดงผล XRD ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ AHC เป็นสาร ที่ช่วยให้ตกตะกอน และใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ หลังจากเผาแคลไซน์ ที่ 800°C: (1) 20SmDC_AHC5_60C1h, (2) 20SmDC_AHC15_60C1h, (3) 20SmDC_AHC15_70C1h, (4) 20SmDC_AHC5_60C1h_Inverse.....	87
4.19 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 250000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ RE ³⁺ :HMT = 0.015:0.5 M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 100°C และ Aging 2 ชั่วโมง.....	91
4.20 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 250000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ RE ³⁺ :HMT = 0.015:0.5 M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 100°C และ Aging 1 ชั่วโมง.....	91
4.21 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 250000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ RE ³⁺ :HMT = 0.015:0.5 M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องและ Aging 48 ชั่วโมง.....	92
4.22 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 250000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ RE ³⁺ :HMT = 0.015:0.5 M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 80°C และ Aging 2 ชั่วโมง จากนั้น Aging ที่อุณหภูมิห้องต่ออีก 12 ชั่วโมง.....	92
4.23 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 250000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ RE ³⁺ :HMT = 0.15:0.5 M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 100°C และ Aging 90 นาที.....	93
4.24 แสดงผล DTA/TG ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ HMT เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน.....	94

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
<p>4.25 แสดงผล XRD ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ HMT เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนและใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ หลังจากอบแห้ง: (ก) 20SmDC_HMT5_100C2h, (ข) 20SmDC_HMT5_100C1h, (ค) 20SmDC_HMT5_Tr48h, (ง) 20SmDC_HMT5_80C2h+Tr12h, (จ) 20SmDC_HMT5_80C2h+Tr24h, (ฉ) 20SmDC_HMT15_100C90min, (ช) 20SmDC_HMT5_100C2h_Drip.....</p>	95
<p>4.26 แสดงผล XRD ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ HMT เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน และใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ หลังจากเผาแคลไซน์ที่ 800°C: (ก) 20SmDC_HMT5_100C2h, (ข) 20SmDC_HMT5_100C1h, (ค) 20SmDC_HMT5_Tr48h, (ง) 20SmDC_HMT5_80C2h+Tr12h, (จ) 20SmDC_HMT5_80C2h+Tr24h, (ฉ) 20SmDC_HMT15_100C90min, (ช) 20SmDC_HMT5_100C2h_Drip.....</p>	96
<p>4.27 แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน 20SmDC ที่เตรียมจากอนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้ AC และ AHC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง: (ก) 20SmDC_AC15_70C1h, (ข) 20SmDC_AHC_60C1h.....</p>	97
<p>4.28 แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน 20SmDC ที่เตรียมจากอนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยตกตะกอนที่สภาวะต่าง ๆ หลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปซ้าย) และ 5 ชั่วโมง (รูปขวา): (ก) 20SmDC_AC15_70C1h, (ข) 20SmDC_AC15_50C1h, (ค) 20SmDC_AC20_70C1h.....</p>	98
<p>4.29 แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน 20SmDC_AHC_60C1h หลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปซ้าย) และ 5 ชั่วโมง (รูปขวา).....</p>	99

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.30	แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ ชิ้นงาน 20SmDC_HMT5_100C1h หลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปซ้าย) และ 5 ชั่วโมง (รูปขวา).....	99
4.31	ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 25000 เท่า) แสดงรูปร่าง และขนาดอนุภาคของ 10SmDC.....	101
4.32	ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่าง และขนาดอนุภาคของ 20SmDC.....	101
4.33	ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่าง และขนาดอนุภาคของ 30SmDC.....	102
4.34	แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของชิ้นงานที่เตรียมจากอนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วย ให้ตกตะกอนที่สภาวะ RE:AC = 0.15:1.5, T = 70°C หลังจากเผาผนึก ที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปซ้าย) และ 5 ชั่วโมง (รูปขวา): (ก) 10SmDC, (ข) 20SmDC, (ค) 30SmDC.....	103
4.35	แสดง Impedance spectra ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของชิ้นงาน SmDC ที่เผาผนึก ที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง: (ก) 300°C, (ข) 400°C, (ค) 500°C.....	105
4.36	สเปกตรัม XANES ที่ Ce-L _{III} edge ของสารมาตรฐาน CeO ₂ และสารสังเคราะห์ SmDC หลังจากเผาแคลไซน์ที่ 800°C.....	109
4.37	สเปกตรัม XANES ที่ Sm-L _{III} edge ของสารมาตรฐาน Sm ₂ O ₃ และสารสังเคราะห์ SmDC หลังจากเผาแคลไซน์ที่ 800°C.....	110
4.38	สเปกตรัม XPS ที่ Ce (3d) ของสารมาตรฐาน CeO ₂	111
4.39	สเปกตรัม XPS ที่ Ce (3d) ของสารสังเคราะห์ 10SmDC.....	112
4.40	สเปกตรัม XPS ที่ Ce (3d) ของสารสังเคราะห์ 20SmDC.....	113
4.41	สเปกตรัม XPS ที่ Ce (3d) ของสารสังเคราะห์ 30SmDC.....	114
4.42	สเปกตรัม XPS ที่ Sm (3d _{5/2}) ของสารมาตรฐาน Sm ₂ O ₃	115
4.43	สเปกตรัม XPS ที่ Sm (3d _{5/2}) ของสารสังเคราะห์ 10SmDC.....	116

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.44	สเปกตรัม XPS ที่ Sm (3d _{5/2}) ของสารสังเคราะห์ 20SmDC116
4.45	สเปกตรัม XPS ที่ Sm (3d _{5/2}) ของสารสังเคราะห์ 30SmDC117
4.46	เปรียบเทียบข้อมูล EXAFS หลังจากแปลงแบบฟูเรียร์ ของสารสังเคราะห์ SmDC119
4.47	ผลการ Fit ข้อมูล EXAFS ที่ Ce-L _{III} edge ของสาร 10SmDC โดยใช้ oxygen vacancy ในปริมาณต่างกัน: (ก) 0.05, (ข) 0.1, (ค) 0.2, (ง) 0.25120
4.48	ผลการ Fit ข้อมูล EXAFS ที่ Ce-L _{III} edge ของสาร 20SmDC โดยใช้ oxygen vacancy ในปริมาณต่างกัน: (ก) 0.1, (ข) 0.2, (ค) 0.3, (ง) 0.4, (จ) 0.5123
4.49	ผลการ Fit ข้อมูล EXAFS ที่ Ce-L _{III} edge ของสาร 30SmDC โดยใช้ oxygen vacancy ในปริมาณต่างกัน: (ก) 0.15, (ข) 0.3, (ค) 0.4, (ง) 0.6, (จ) 0.7126

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญของปัญหา

ในช่วงศตวรรษที่ผ่านมา แหล่งพลังงานที่ใช้ส่วนใหญ่ได้จากน้ำมันเชื้อเพลิง แต่ความต้องการพลังงานที่เพิ่มขึ้นและแหล่งพลังงานที่มีอยู่จำกัด ทำให้เกิดปัญหาการขาดแคลนน้ำมัน จากเหตุดังกล่าวจึงได้มีการค้นคว้าและพัฒนาแหล่งพลังงานเพื่อทดแทนพลังงานจากน้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งทางเลือกหนึ่งก็คือ การใช้เซลล์เชื้อเพลิง เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่ใช้ผลิตพลังงานความร้อนและพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าภายในเซลล์ ทำให้ไม่ก่อมลภาวะทางอากาศ เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้ามีหลายรูปแบบ และเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) เป็นรูปแบบหนึ่งที่มีผู้ศึกษาทำการวิจัยกันมาก ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งเมื่อเทียบกับแบบอื่น คือ ให้ประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าที่สูงกว่าองค์ประกอบของทั้งระบบเป็นของแข็งทำให้ไม่มีปัญหาการสึกหรอและถูกกัดกร่อนจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จึงมีอายุการใช้งานได้นานกว่าชนิดอื่น อีกทั้งแก๊สเชื้อเพลิงไม่จำเป็นต้องเป็นไฮโดรเจนบริสุทธิ์เหมือนกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น นอกจากนี้ยังอาจใช้พวกไฮโดรคาร์บอนหรือแอลกอฮอล์แทนแก๊สไฮโดรเจนได้อีกด้วย แต่เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งมีข้อเสียตรงที่ต้องใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่าแบบอื่น งานวิจัยจึงมุ่งไปที่การลดอุณหภูมิการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง โดยการศึกษาหาสารอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่าการนำไฟฟ้า (Ionic conductivity) สูงที่อุณหภูมิต่ำลง สารอิเล็กโทรไลต์ทางการค้าที่ใช้ในปัจจุบัน คือ Y-doped ZrO_2 ซึ่งมีอุณหภูมิการใช้งาน $850-1000^{\circ}C$ สารอิเล็กโทรไลต์อีก 2 ชนิดที่ยังอยู่ในขั้นตอนการวิจัยและยังไม่ใช้ในทางการค้าคือ CeO_2 และ LSGM ($La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}$) ในกรณีของ LSGM นั้นมีข้อเสียตรงที่ความเสถียรของสารประกอบไม่ค่อยดีนัก แต่มีงานวิจัยต่าง ๆ ได้ศึกษาพบว่าสารอิเล็กโทรไลต์ที่ทำจาก CeO_2 โด๊ปด้วย Sm_2O_3 และ Gd_2O_3 มีค่าการนำไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิ $600-700^{\circ}C$ สูงกว่าค่าการนำไฟฟ้าของ Y-doped ZrO_2 (Magdalena Dudek, 2008; Li et al., 2005) จึงทำให้สามารถลดอุณหภูมิการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งลงได้ อย่างไรก็ตาม จากการศึกษาพบว่ายังไม่มีการศึกษาผลของเลขออกซิเดชันของไอออน Sm ที่มีต่อสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุ CeO_2 โด๊ปด้วย Sm_2O_3 ซึ่งการศึกษาดังกล่าวมีความเป็นไปได้ที่จะสามารถอธิบายได้ถึงสาเหตุที่การโด๊ปด้วย Sm_2O_3 ทำให้วัสดุมีการนำไฟฟ้าสูงกว่าและใช้ปริมาณในการโด๊ปน้อยกว่าการโด๊ปด้วย Gd_2O_3 ได้

1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาผลของเลขออกซิเดชันของไอออน Sm และ Ce ที่มีต่อสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุ CeO_2 ได้ปด้วย Sm_2O_3

1.2.2 เพื่อศึกษาปริมาณที่ใช้ในการได้ปด้วย Sm_2O_3 เพื่อให้ได้วัสดุที่มีการนำไฟฟ้าสูงที่สุด

1.2.3 เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุ CeO_2 ได้ปด้วย Sm_2O_3 ได้แก่ วัฏภาค โครงสร้างจุลภาค และสมบัติการนำไฟฟ้า

1.2.4 เพื่อศึกษาผลของสารที่ทำให้ตกตะกอนต่อผงอนุภาคที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาเลขออกซิเดชันและเลขโคออร์ดิเนตของไอออน Sm และ Ce ที่มีต่อสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุ CeO_2 ได้ปด้วย Sm_2O_3

1.3.2 ศึกษาปริมาณที่ใช้ในการได้ปด้วย Sm_2O_3 ในช่วง 10-30% โดยอะตอม เพื่อให้ได้วัสดุที่มีการนำไฟฟ้าสูงที่สุด

1.3.3 ศึกษาลักษณะเฉพาะ ได้แก่ วัฏภาคและโครงสร้างจุลภาคของวัสดุ CeO_2 ได้ปด้วย Sm_2O_3

1.3.4 ศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุ CeO_2 ที่ได้ปด้วย Sm_2O_3 ปริมาณ 10-30% โดยอะตอม

1.3.5 ศึกษาผลของสารตกตะกอน 3 ชนิด ได้แก่ แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต แอมโมเนียมคาร์บอเนต และเฮกซะเมทิลลีนเตตระมีน ต่อขนาดของอนุภาคและอุณหภูมิในการเผา

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ทำให้ทราบการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของไอออน Sm และ Ce ในวัสดุ CeO_2 ได้ปด้วย Sm_2O_3

1.4.2 ทำให้ทราบผลของเลขออกซิเดชันของไอออน Sm ต่อสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุดังกล่าว

1.4.3 ทำให้ทราบถึงสาเหตุของไอออน Sm ที่มีต่อสมบัติการนำไฟฟ้าของ CeO_2 ได้ดีกว่าไอออน Gd

1.4.4 ทำให้สามารถลดอุณหภูมิในการเผาผนึกของ CeO_2

บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 บทนำ

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) เป็นเครื่องมือที่ใช้ผลิตพลังงานไฟฟ้าและพลังงานความร้อนได้โดยตรงจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแก๊สเชื้อเพลิง (Fuel) กับสารออกซิแดนต์ (Oxidant) ภายในเซลล์ กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงมาจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันที่ขั้วไฟฟ้า (Electrode) ทั้งสองด้าน ได้แก่ อานอด (Anode) และแคโทด (Cathode) ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อเทียบกับวิธีอื่นที่ใช้ผลิตพลังงานไฟฟ้า คือ

1. ให้ประสิทธิภาพที่สูงกว่า เนื่องจากไม่ต้องสูญเสียพลังงานไปกับการเปลี่ยนเป็นพลังงานในรูปอื่นก่อน เช่น พลังงานความร้อนหรือพลังงานกล ประสิทธิภาพของวิธีการต่าง ๆ ที่ใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้าแสดงในตารางที่ 2.1 โดยประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าอยู่ระหว่าง 50-70% ขึ้นอยู่กับชนิดและการออกแบบของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งประสิทธิภาพของระบบเซลล์เชื้อเพลิงอาจสูงถึง 90% เมื่อนำความร้อนที่เกิดขึ้นมาใช้ประโยชน์ทางด้านอื่นด้วย

2. เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ผลผลิตที่เกิดขึ้นจากเซลล์เชื้อเพลิง คือน้ำบริสุทธิ์ อาจปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาบ้างขึ้นอยู่กับเชื้อเพลิงที่ใช้ แต่เมื่อเทียบกับการเผาไหม้ตามปกติแล้ว เซลล์เชื้อเพลิงไม่ผลิต NO_x และ SO_x ออกสู่บรรยากาศ (Stambouli and Traversa, 2002) นอกจากนี้ในขณะที่เซลล์กำลังทำงานจะไม่มีเสียงดังรบกวน เนื่องจากไม่มีวัสดุหรือส่วนใดของเซลล์มีการเคลื่อนที่จึงไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศและทางเสียง

3. สามารถกำหนดขนาดให้เหมาะสมกับการใช้งานได้ เพิ่มหรือลดขนาดของระบบเซลล์เชื้อเพลิงได้ตามปริมาณไฟฟ้าที่ต้องการ

4. สามารถเลือกใช้เชื้อเพลิงได้หลายประเภท เช่น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สธรรมชาติ แก๊สบิวเทน แก๊สโพรเพน หรือเมทานอล ขึ้นอยู่กับชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

ตารางที่ 2.1 แสดงประสิทธิภาพและระดับมลภาวะทางเสียงของวิธีการต่าง ๆ ในการผลิตพลังงานไฟฟ้า (Stambouli and Traversa, 2002)

Means	Gas-electric	Microturbine	Diesel-electric	Fuel cell
Efficiency	20%	24%	32%	90% with heat recovery
Sound level	high	moderate	high	low

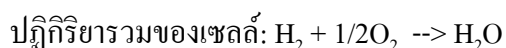
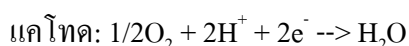
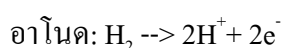
2.2 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงมีหลายชนิดแบ่งตามอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ได้แก่

2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)

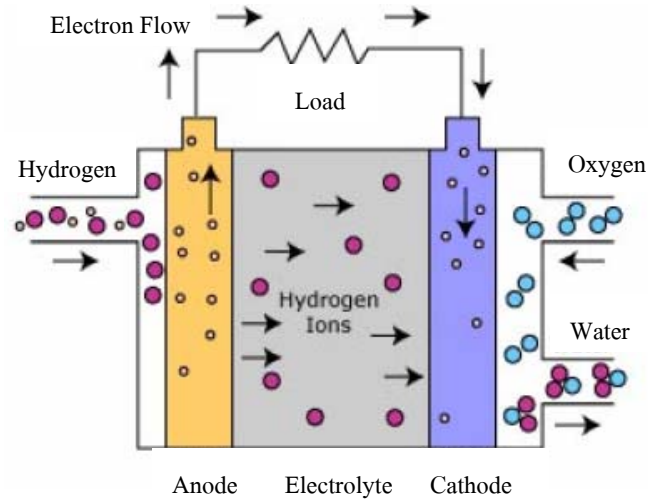
ใช้กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ โดยที่กรดฟอสฟอริกถูกบรรจุในเมทริกซ์ของซิลิคอนคาร์ไบด์ (กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, www, 2007) เซลล์ชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิ $160-220^{\circ}C$ เชื้อเพลิงแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ต้องมี CO น้อยกว่า 1-2% และกำมะถันไม่เกิน 50 ppm (สุทิน กุหาเรืองรอง, 2544) นอกจากนี้ยังจำเป็นต้องใช้โลหะแพลทตินัมที่มีราคาสูงเป็นสารเร่งปฏิกิริยา และตัวเซลล์ยังมีขนาดใหญ่ น้ำหนักมาก มีประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าต่ำและจำเป็นต้องใช้วัสดุที่ทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดได้ดี แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก แสดงในรูปที่ 2.1

ปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก



2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)

เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ในรูปแบบแผ่นโพลีเมอร์บาง เช่น ซัลโฟเนทโพลีเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Sulphonated polytetrafluoroethylene, Nafion) (กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, www, 2007) เซลล์ชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิ $60-100^{\circ}C$ และใช้สารอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็งจึงไม่มีปัญหาการรั่วซึมและเกิดการกัดกร่อนน้อย แต่แก๊สเชื้อเพลิงที่ใช้ต้องเป็นแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่มี CO ไม่เกิน 50 ppm และไม่มีกำมะถันเจือปน (สุทิน กุหาเรืองรอง, 2544) นอกจากนี้ต้องใช้โลหะแพลทตินัมและแผ่นเมมเบรนซึ่งมีราคาสูง แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน แสดงในรูปที่ 2.1 โดยปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงนี้มีลักษณะแบบเดียวกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก

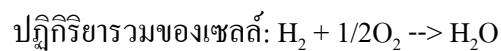
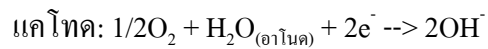


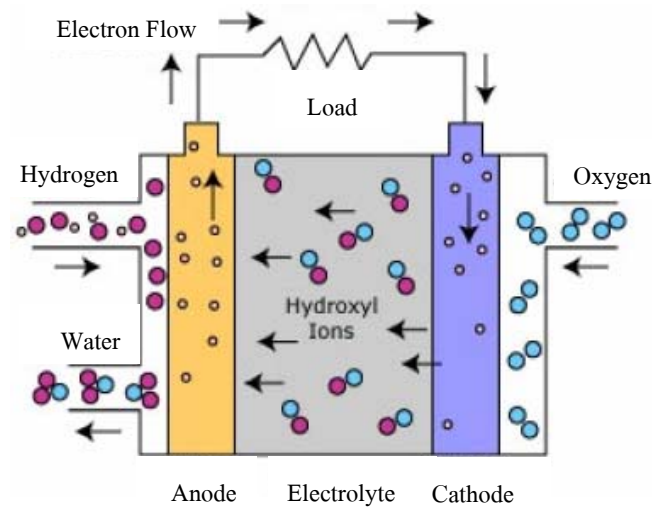
รูปที่ 2.1 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก และชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, www, 2007)

2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC)

มีอุณหภูมิใช้งานในช่วง 100-250°C ใช้สารอิเล็กโทรไลต์เป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ซึ่งมีราคาถูก แต่จำเป็นต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงมาก ทำให้ต้นทุนการผลิตของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีราคาแพง การใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จึงจำกัดอยู่เฉพาะงานในด้านอวกาศเท่านั้น แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์แสดงในรูปที่ 2.2

ปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์



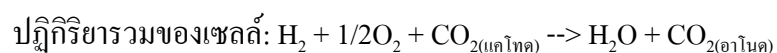
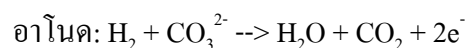


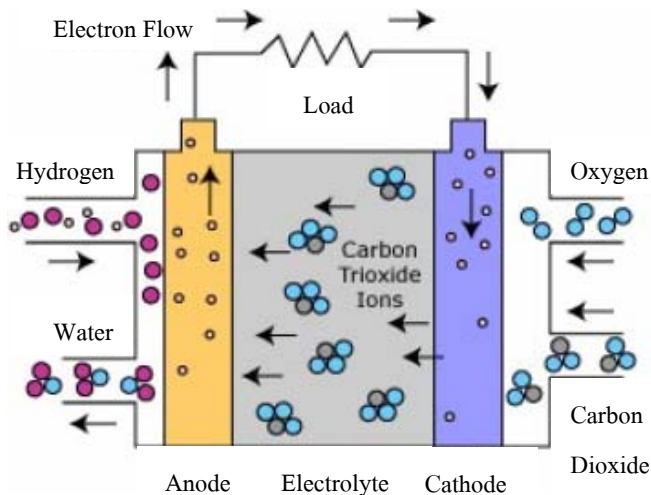
รูปที่ 2.2 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ (กรมพัฒนาพลังงานทดแทน และอนุรักษ์พลังงาน, www, 2007)

2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิ 650-700°C ใช้สารลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) ผสมกับโปแตสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) หรือโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ที่หลอมเหลวเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ (สุทิน คูหาเรืองรอง, 2544) สามารถประยุกต์ใช้แก๊สเชื้อเพลิงได้หลายชนิด เช่น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นต้น แต่มีข้อเสียคือ ที่สภาวะอุณหภูมิสูงจะมีการกัดกร่อนจากสารอิเล็กโทรไลต์ค่อนข้างมาก ทำให้ประสิทธิภาพและอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอมแสดงในรูปที่ 2.3

ปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม



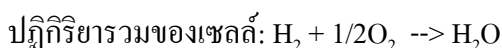
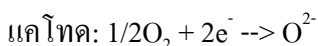
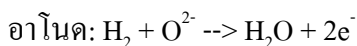


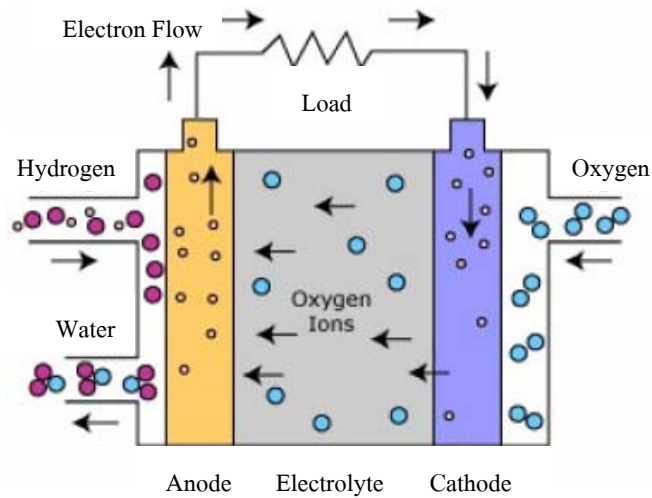
รูปที่ 2.3 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอนเนตหลอม (กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, www, 2007)

2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็งทำจากสารประกอบเซรามิก ซึ่งโดยทั่วไปทำงานที่อุณหภูมิสูง (800-1000°C) ทำให้มีข้อได้เปรียบกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ หลายประการ คือสามารถใช้กับเชื้อเพลิงได้หลายประเภทโดยเฉพาะเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน เช่น แก๊สธรรมชาติ เอทานอล เมทานอล และไม่จำเป็นต้องใช้โลหะแพลตินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ให้ประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าสูง อาจสูงถึง 60-70% เมื่อสามารถใช้ความร้อนที่เป็นผลพลอยได้จากการผลิตไฟฟ้าภายในเซลล์ร่วมกับพลังงานไฟฟ้าที่ผลิตได้ แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง แสดงในรูปที่ 2.4

ปฏิกิริยาเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง





รูปที่ 2.4 แผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, www, 2007)

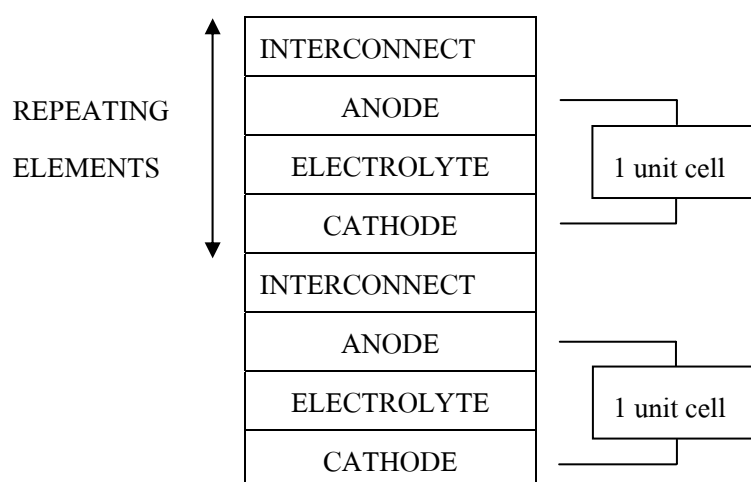
2.3 ข้อดีและข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งมีข้อดีกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ ดังนี้

1. มีสารอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็ง จึงลดปัญหาที่สารอิเล็กโทรไลต์จะเป็นตัวกัดกร่อนวัสดุอื่น ๆ ภายในเซลล์ จึงมีอายุการใช้งานนานกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ
2. การที่เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งทำงานที่อุณหภูมิสูงทำให้สามารถใช้กับเชื้อเพลิงได้หลายชนิด เช่น แก๊สธรรมชาติ เอทานอล เมทานอลได้โดยตรงโดยไม่ต้องอาศัยอุปกรณ์อื่นในการแปลงเชื้อเพลิงให้อยู่ในรูปแก๊สไฮโดรเจนก่อนเหมือนเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ
3. มีประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าสูง
4. มีความทนทานต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ดีเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเชื้อเพลิงเปลี่ยนโปรตอน ทำให้มีทางเลือกในการใช้เชื้อเพลิงที่มีราคาถูก
5. สามารถผลิตเป็นห่อเซลล์ขนาดใหญ่ได้ง่าย

แม้เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งมีข้อดีกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ ดังที่ได้กล่าวข้างต้น แต่การที่ต้องใช้งานที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากกระบวนการและปฏิกิริยาต่าง ๆ เกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง เช่น การนำไฟฟ้าด้วยไอออนของออกซิเจนของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ ทำให้เกิดปัญหาและมีข้อจำกัดในการนำเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งไปใช้งาน เช่น เหมาะที่จะนำไปใช้เป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าอยู่กับที่ มากกว่าที่จะใช้ในยานพาหนะ เนื่องจาก

1. ต้องใช้วัสดุที่ทนความร้อนสูงทั้งภายในเซลล์และโครงสร้างภายนอก ทำให้ต้นทุนค่าวัสดุสูงมาก โดยเฉพาะโลหะที่เป็นวัสดุเชื่อมต่อและวัสดุโครงสร้าง
2. ต้องใช้เวลานานกว่าที่เครื่องจะมีอุณหภูมิสูงพอที่จะทำงานได้
3. ที่อุณหภูมิสูง วัสดุแต่ละส่วนเกิดการขยายตัวเนื่องจากความร้อนต่างกัน ทำให้เกิดการแยกชิ้นส่วนออกจากกัน
4. ที่อุณหภูมิสูง วัสดุมีโอกาสเกิดการทำปฏิกิริยาเคมีกันได้ง่ายขึ้น ทำให้อายุการใช้งานของเซลล์ลดลง เช่น วัสดุแคโทด LaMnO_3 กับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ YSZ เกิดการทำปฏิกิริยากันบริเวณระหว่างรอยต่อ เกิดเป็นสาร LaZr_2O_7 ซึ่งมีการนำไฟฟ้าต่ำกว่า YSZ ที่อุณหภูมิ 1000°C
5. ปัญหาการเสื่อมของวัสดุทั้งทางเคมีและทางกล จากการที่ถูกใช้งานที่อุณหภูมิสูง ด้วยปัญหาเหล่านี้จึงมีความพยายามที่จะทำให้เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งลดอุณหภูมิการทำงานลงมาให้สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิปานกลาง (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell, IT-SOFC) คือที่อุณหภูมิประมาณ $500\text{-}700^\circ\text{C}$ ซึ่งจะช่วยลดต้นทุนค่าวัสดุ และช่วยยืดอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ 2.5 Stack ของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Minh, 1993)

2.4 หลักการทำงานและส่วนประกอบที่สำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งหนึ่งเซลล์ ประกอบด้วยวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็ง คั่นอยู่ระหว่างอิเล็กโทรด 2 ขั้ว ได้แก่ อานอดและแคโทด ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความพรุนตัวประกอบอยู่ทั้ง 2 ด้าน แก๊สเชื้อเพลิงจะถูกส่งเข้าไปยังอานอดและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้น ปล่อยอิเล็กตรอนออกสู่วงจรภายนอก ในขณะที่สารออกซิแดนท์ถูกส่งเข้าไปยังแคโทดและรับอิเล็กตรอนที่ส่งมาจาก

วงจรรภายนอก ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันกลายเป็นไอออนของออกซิเจน แล้วผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังแอโนด รูปที่ 2.4 แสดงแผนภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง ซึ่งเป็นเพียงหนึ่งยูนิตเซลล์เชื้อเพลิงขนาดเล็ก ซึ่งโดยปกติเวลาใช้งานจะต้องประกอบกันหลายยูนิตต่อกันเป็นชั้น (Stack) โดยมีตัวเชื่อมต่อ (Interconnect) ระหว่างแอโนดของยูนิตเซลล์หนึ่งกับแคโทดของอีกยูนิตเซลล์เชื้อเพลิงชุดถัดไป ดังแสดงในรูปที่ 2.5 โดยจำนวนชั้นขึ้นอยู่กับปริมาณโวลต์ทั้งหมดที่ต้องการ และพื้นที่ผิวของแต่ละชั้นเป็นตัวกำหนดปริมาณกระแสทั้งหมด ผลคูณระหว่างปริมาณโวลต์และกระแสเป็นตัวที่บอกถึงกำลังไฟฟ้าที่เซลล์เชื้อเพลิงนี้ผลิตได้ (สุทิน กุหาเรืองรอง, 2544)

2.4.1 แอโนด (Anode)

เป็นส่วนที่แก๊สเชื้อเพลิงเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้น อิเล็กตรอนถูกปล่อยออกจากแอโนดวิ่งผ่านวงจรรภายนอกไปยังแคโทด ดังนั้นสารที่นำมาทำเป็นแอโนดต้องมีสมบัติดังนี้

1. มีการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอน (Electron conductivity)
2. ทนสภาวะรีดิวส์ได้
3. มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางเคมี รูปร่างและขนาดไม่เปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารทั้งในขณะที่ทำการเผาหลังจากขึ้นรูปแล้ว และในขณะที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูง
4. สัมประสิทธิ์การขยายตัวและหดตัวเมื่อได้รับความร้อนต้องเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง
5. มีความพรุนตัวที่เหมาะสมเพื่อยอมให้แก๊สเชื้อเพลิงผ่านเข้าไปถึงบริเวณรอยต่อของแอโนดและอิเล็กโทรไลต์เพื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้น
6. ต้องมีความเป็นคาตาลิสต์ (Catalyst) ที่ไวเพียงพอให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สเชื้อเพลิงกับไอออนของออกซิเจน
7. มีความทนทานต่อการกัดกร่อนจากแก๊สเชื้อเพลิงและแก๊สที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สเชื้อเพลิง

วัสดุที่ใช้ทำแอโนดที่มีการศึกษาในช่วงแรกคือ โลหะ เช่น แพลทตินัม (Pt) และนิเกิล (Ni) แต่การใช้โลหะเหล่านี้เป็นวัสดุแอโนดก่อให้เกิดปัญหาในการใช้งาน เนื่องจากแพลทตินัมเกิดการหลุดร่อนออก และนิเกิลเกิดการรวมตัวเป็นก้อนที่อุณหภูมิสูง ทำให้ขวางกั้นการผ่านของแก๊สเชื้อเพลิง ต่อมาจึงได้มีการแก้ปัญหานี้โดยการใช้วัสดุเชิงประกอบระหว่าง YSZ (Yttria-stabilized ZrO_2) และนิเกิลทำเป็นวัสดุแอโนด (Singhal and Kendall, 2003)

2.4.2 แคโทด (Cathode)

เป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้นในบรรยากาศของออกซิเจนหรืออากาศ ออกซิเจนในสถานะของแก๊สถูกรีดิวซ์เป็นไอออนของออกซิเจน โดยการรับอิเล็กตรอนจากวงจรภายนอกของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นสารที่ใช้ทำเป็นแคโทดต้องมีสมบัติดังนี้

1. มีการนำไฟฟ้าแบบ Electronic conductivity
2. ทนสถานะออกซิไดส์ได้
3. มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางเคมี รูปร่างและขนาดไม่เปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟสของสาร ทั้งในขณะที่ทำการเผาหลังจากขึ้นรูปแล้ว และในขณะใช้งานที่อุณหภูมิสูง
4. สัมประสิทธิ์การขยายตัวและหดตัวเมื่อได้รับความร้อนต้องเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง
5. มีความพรุนตัวที่เหมาะสมเพื่อยอมให้แก๊สออกซิเจนหรืออากาศผ่านเข้าไปถึงบริเวณรอยต่อของแคโทดและอิเล็กโทรไลต์เพื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้น
6. ต้องมีความเป็นคาตาลิสต์ (Catalyst) ที่ไวเพียงพอให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจน

โดยทั่วไปวัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง คือ doped Lanthanum manganite (LaMnO_3) ซึ่งมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำแบบ p-type ปัจจุบันนิยมใช้ Sr-doped LaMnO_3 (LSM) มากที่สุด แต่การเติม Sr มีทั้งข้อดีและข้อเสียคือ ทำให้การนำไฟฟ้าดี ขณะเดียวกันสัมประสิทธิ์การขยายตัวของแคโทดก็มากขึ้นด้วย ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ตรงบริเวณผิวสัมผัสระหว่างแคโทดและอิเล็กโทรไลต์ซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา และยังเมื่อเวลาผ่านไปมากเท่าไร การเปลี่ยนแปลงก็มากขึ้นตามไปด้วย มีผลทำให้การแพร่ผ่านของแก๊สน้อยลง จึงทำให้มีการศึกษาวิจัยเพื่อหาวัสดุอื่นทดแทนสำหรับทำเป็นแคโทด เช่น La-Sr-Cobaltite ที่นำไฟฟ้าและไอออนสามารถแพร่ซึมผ่านได้ดีกว่า LSM อย่างไรก็ตามข้อเสียคือมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวสูงและไม่เสถียร

2.4.3 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

เป็นส่วนที่อยู่ระหว่างแคโทดและแอโนด มีหน้าที่นำไอออนของออกซิเจนจากแคโทดไปยังแอโนดหรือนำไอออนของไฮโดรเจนจากแอโนดไปยังแคโทด ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวนำไฟฟ้าภายในเซลล์เชื้อเพลิง และยังเป็นตัวกั้นแยกระหว่างแก๊สเชื้อเพลิงกับสารออกซิเดนต์ในเซลล์เชื้อเพลิงอีกด้วย ดังนั้นสารที่นำมาทำเป็นอิเล็กโทรไลต์ต้องมีสมบัติดังนี้

1. มีการนำไฟฟ้าแบบไอออน (Ionic conductivity) และไม่ยอมให้อิเล็กตรอนวิ่งผ่านอิเล็กโทรไลต์ เพื่อให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุด

2. ทนได้ทั้งสภาวะรีดิวซ์และออกซิไดส์
3. มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางเคมี รูปร่างและขนาดไม่เปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟสของสาร ทั้งในขณะที่ทำการเผาหลังจากขึ้นรูปแล้ว และในขณะใช้งานที่อุณหภูมิสูง
4. สัมประสิทธิ์การขยายตัวและหดตัวเมื่อได้รับความร้อนต้องเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง
5. มีความหนาแน่นสูงเพื่อป้องกันแก๊สเชื้อเพลิงหรือสารออกซิแดนซ์แพร่ผ่านไปยังอิเล็กโทรดอีกด้านหนึ่ง

สารที่นิยมใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ คือ YSZ (Yttria-stabilized ZrO₂) ซึ่งมีโครงสร้างฟลูออไรต์ (Fluorite) และมีการศึกษาสาร CeO₂ ที่ได้ไปด้วยไอออนบวกตัวอื่นเพื่อใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่มีอุณหภูมิการใช้งานลดลงอยู่ในช่วง 500-700°C

2.4.4 ตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์เชื้อเพลิง (Interconnect)

มีหน้าที่หลัก คือ เชื่อมระหว่างแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงหนึ่งกับแอโนดของอีกเซลล์เชื้อเพลิงถัดไป และเป็นตัวกันแยกระหว่างแก๊สเชื้อเพลิงกับสารออกซิแดนซ์ของแต่ละเซลล์ ดังนั้นสารที่นำมาทำเป็นตัวเชื่อมต่อต้องมีคุณสมบัติดังนี้

1. มีการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอน เพื่อให้อิเล็กตรอนจากแอโนดวิ่งผ่านเข้าไปสู่แคโทดของอีกเซลล์หนึ่งได้
2. ทนได้ทั้งสภาวะรีดิวซ์และออกซิไดส์
3. มีเสถียรภาพที่ดีทั้งทางเคมี รูปร่างและขนาดไม่เปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟสของสาร ทั้งในขณะที่ทำการเผาหลังจากขึ้นรูปแล้ว และในขณะใช้งานที่อุณหภูมิสูง
4. สัมประสิทธิ์การขยายตัวและหดตัวเมื่อได้รับความร้อนต้องเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง
5. มีความหนาแน่นสูงเพื่อป้องกันไม่ให้แก๊สวิ่งผ่านตัวเชื่อมต่อ
6. มีความแข็งแรงเชิงกลสูงในระหว่างที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูง

วัสดุที่มีการศึกษาเพื่อใช้เป็นตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงมีทั้งวัสดุเซรามิกในระบบแรเอิร์ทโครไมท์ (Rare earth chromite) สำหรับใช้งานที่อุณหภูมิในช่วง 900-1000°C และโลหะผสม (Metallic alloy) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้งานที่อุณหภูมิต่ำลง (Singhal and Kendall, 2003)

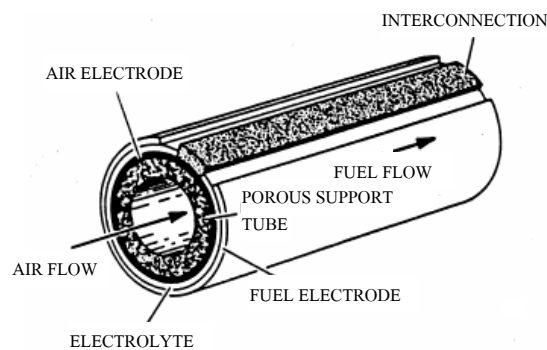
2.5 รูปแบบของ Stack design สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงเพียงเซลล์เดียวผลิตกระแสไฟฟ้าที่มีความต่างศักย์ได้น้อยกว่า 1 โวลต์ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องนำเซลล์เชื้อเพลิงหลาย ๆ เซลล์มาต่ออนุกรมเข้าด้วยกันเป็นชั้นที่เรียกว่า Stack เพื่อให้สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าที่มีความต่างศักย์สูงขึ้น ลักษณะของ Stack สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งมี 4 แบบ ดังนี้

2.5.1 Seal-less Tubular Design

เป็นเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่ออกแบบเป็นรูปทรงกระบอก หลอดที่เป็นตัวพุงทำด้วย Ca-stabilized zirconia หรือ LSM ซึ่งทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรดในตัว มี YSZ และ Ni/YSZ เป็นอิเล็กโทรไลต์และแอโนด ตามลำดับ รูปทรงกระบอกของเซลล์เดี่ยวหนึ่งเซลล์แสดงในรูปที่ 2.6 การสร้างเซลล์เชื้อเพลิงทำโดยนำเซลล์เดี่ยวทรงกระบอกหลาย ๆ เซลล์มาต่อเข้าด้วยกันโดยใช้แผ่น Ni เป็นตัวเชื่อม

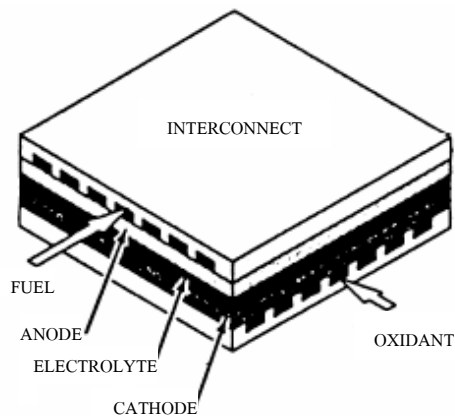
ข้อดีของเซลล์รูปทรงกระบอก คือ ไม่ต้องใช้ตัวประสานระหว่างแคโทดและแอโนด แต่มีข้อเสียคือให้กำลังไฟฟ้าต่อพื้นที่ต่ำเมื่อเทียบกับแบบอื่น ๆ และมีราคาสูงมากเกินกว่าที่จะทำเพื่อประกอบการในเชิงพาณิชย์



รูปที่ 2.6 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบ Seal-less Tubular (Yamamoto, 2000)

2.5.2 Planar หรือ Flat-plate Design

เป็นเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่ออกแบบให้มีลักษณะเป็นแผ่น โดยที่อิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์เป็นชั้นบาง ๆ แผ่นที่ใช้เชื่อมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงทำจากวัสดุที่เป็นเซรามิกหรือโลหะผสมที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงและมีช่องให้แก๊สผ่านเข้าไปได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.7 แต่ละเซลล์จะเชื่อมต่อกันด้วยตัวประสานที่ทนต่อความร้อนสูง เซลล์ที่ออกแบบด้วยวิธีนี้มีแนวโน้มว่าจะเป็นเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่ราคาถูกลงที่สุด



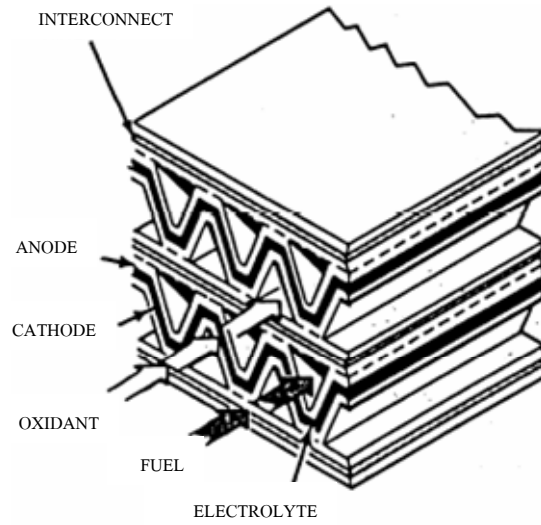
รูปที่ 2.7 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบ Flat-plate (Yamamoto, 2000)

2.5.3 Monolithic Design

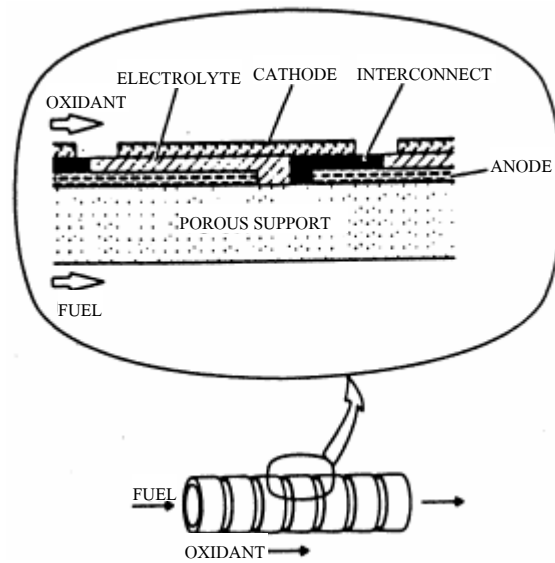
เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่ออกแบบลักษณะนี้ กำลังอยู่ในระหว่างการศึกษาพัฒนาภายใต้หน่วยงาน Allied Signal Aerospace โดยมีข้อพิจารณาอยู่ 3 ประการ คือ การให้เชื้อเพลิงและสารออกซิแดนท์ผ่านเข้าไปในเซลล์ในทิศทางเดียวกัน หรือให้ผ่านสวนทางกัน หรืออาจให้ผ่านในทิศทางที่ตัดกัน เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งในลักษณะนี้มีแนวโน้มให้พลังงานต่อพื้นที่สูง จึงเป็นที่น่าสนใจและดึงดูดใจที่จะพัฒนาขึ้นมาใช้สำหรับการเดินทางไปอวกาศ และประยุกต์ใช้ในการคมนาคมประเภทต่าง ๆ รูปที่ 2.8 แสดงเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบ Monolithic ที่ให้เชื้อเพลิงและสารออกซิแดนท์ผ่านเข้าไปในทิศทางเดียวกัน

2.5.4 Segmented-Cell-in-Series Design

เป็นเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่ออกแบบให้นำส่วนของแต่ละเซลล์มาต่อกันอย่างอนุกรม รูปที่ 2.9 แสดงส่วนขยายใน 1 เซลล์ ข้อดีและข้อเสียของรูปแบบ Stack design ชนิดต่าง ๆ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแสดงในตารางที่ 2.2



รูปที่ 2.8 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบ Monolithic (Yamamoto, 2000)



รูปที่ 2.9 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบ Segmented-Cell-in-Series (Yamamoto, 2000)

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของรูปแบบ Stack design สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง
ออกไซด์ของแข็ง (Xianguo Li, 2006)

รูปแบบ	ข้อดี	ข้อเสีย
Tubular	<ul style="list-style-type: none"> - ผลิตได้ง่าย - มีการแตกร้าวเนื่องจากความไม่พอดีกันของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนน้อย - มีอายุการใช้งานนานกว่า 	<ul style="list-style-type: none"> - Power density ต่ำ - วัสดุมีราคาแพง
Flat-plate	<ul style="list-style-type: none"> - การขึ้นรูปมีราคาถูกกว่า - Power density สูงกว่า 	<ul style="list-style-type: none"> - อุปกรณ์ป้องกันการรั่วไหลของแก๊สต้องทนอุณหภูมิสูง - วัสดุที่ใช้ต้องมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนที่เข้ากันได้ดีมาก - การประกอบมีราคาแพง
Monolithic	<ul style="list-style-type: none"> - Power density สูงที่สุด - ประกอบได้ง่าย 	<ul style="list-style-type: none"> - การขึ้นรูปยาก - อุปกรณ์ป้องกันการรั่วไหลของแก๊สต้องทนอุณหภูมิสูง - วัสดุที่ใช้ต้องมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนที่เข้ากันได้ดี

2.6 การพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง ที่อุณหภูมิปานกลาง

ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่ใช้ในทางการค้าเชิงพาณิชย์จะใช้ 8% yttria - stabilized zirconia (YSZ) เป็นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเซลล์สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิประมาณ 1000°C ปัญหาหลักของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง คืออุณหภูมิที่เซลล์ทำงานสูงเกินไป ถ้าสามารถหาวัสดุทดแทนที่ทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำ จะลดต้นทุนของอิเล็กโทรดและวัสดุที่เป็นตัวเชื่อมต่อของเซลล์เข้าด้วยกัน ทำให้มีการวิจัยเพื่อมุ่งเน้นหาแนวทางที่ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำลง ซึ่งอาจทำได้โดยการทำให้ความหนาของอิเล็กโทรไลต์บางลงอยู่ในระดับ 5-10 ไมครอน ดังตารางที่ 2.3 แสดงความหนาของอิเล็กโทรไลต์และวัสดุที่ใช้ใน

ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่มีการศึกษากัน หรือการวิจัยอีกแนวทางหนึ่ง คือ พัฒนาวัสดุอิเล็กโทรไลต์ของแข็งที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงในช่วงอุณหภูมิต่ำลง เช่น CeO_2 โด๊ปด้วย Y_2O_3 , Sm_2O_3 และ Gd_2O_3

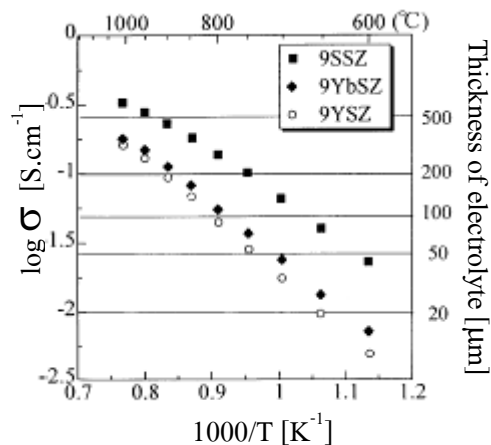
ตารางที่ 2.3 ความหนาของอิเล็กโทรไลต์ วัสดุที่ใช้ในส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ และ Peak power density ที่อุณหภูมิ 650°C ในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน/อากาศ (Haile, 2003)

อิเล็กโทรไลต์	ความหนา	แอโนด	แคโทด	Peak power density (หน่วย)
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	~40 ไมครอน	Ni-Ru-GDC	$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	770
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	5-10 ไมครอน	Ni-YSZ	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	150
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	150 ไมครอน	Ni-GDC	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	110
YSZ	~30 ไมครอน	Ni-YSZ	LSM + SDC	190
YSZ	~10 ไมครอน	Ni-YSZ	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$	400

2.6.1 วัสดุอิเล็กโทรไลต์ในระบบ ZrO_2 -based Oxide

ZrO_2 เป็นสารที่มีโครงสร้าง 3 แบบ คือ มีโครงสร้างที่อุณหภูมิห้องเป็นโมโนคลินิก (Monoclinic) และเปลี่ยนเป็นเตตระโกนอล (Tetragonal) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1170°C พร้อมกับมีการหดตัว 3-5% และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 2370°C โครงสร้างถูกเปลี่ยนไปเป็นฟลูออไรท์คิวบิก (Fluorite cubic) การเติมตัวโด๊ป เช่น CaO , MgO และ Y_2O_3 เข้าไป ช่วยให้โครงสร้างฟลูออไรท์คิวบิกมีเสถียรภาพที่อุณหภูมิต่ำลงได้ นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มปริมาณของช่องว่างออกซิเจน (Oxygen vacancy) ด้วย

ในรูปที่ 2.10 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุในระบบ ZrO_2 -based oxide ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่า 9YSZ (9 mol% Y_2O_3 - ZrO_2) มีค่าการนำไฟฟ้า 0.14 S/cm ที่ 1000°C ส่วน 9SSZ (9 mol% Sc_2O_3 - ZrO_2) มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า โดยมีค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 780°C ใกล้เคียงกับค่าการนำไฟฟ้าของ 9YSZ ที่ 1000°C



รูปที่ 2.10 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุในระบบ $ZrO_2-M_2O_3$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ: (9SSZ) 9 mol% $Sc_2O_3-ZrO_2$, (9YbSZ) 9 mol% $Yb_2O_3-ZrO_2$, (9YSZ) 9 mol% $Y_2O_3-ZrO_2$ (Yamamoto, 2000)

SSZ (Scandia stabilized zirconia) เป็นวัสดุที่มีการศึกษาเพื่อใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่ใช้งานในช่วงอุณหภูมิปานกลาง (600-800°C) แต่สารนี้ต้องมีการให้ความร้อน (Aging) ที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานาน (Singhal and Kendall, 2003) สาร ZrO_2 โด๊ปด้วย Sc_2O_3 8 mol% แสดงให้เห็นถึง Aging effect เมื่อให้ความร้อนที่ 1000°C โดยค่าการนำไฟฟ้าของสารหลังผ่านการเผาขึ้นเท่ากับ 0.3 S/cm ที่ 1000°C มีค่าลดลงเป็น 0.12 S/cm หลังจากผ่านการให้ความร้อนที่ 1000°C เป็นเวลา 1000 ชั่วโมง อย่างไรก็ตาม สาร ZrO_2 โด๊ปด้วย Sc_2O_3 11 mol% ไม่พบ Aging effect หลังจากให้ความร้อนที่ 1000°C เป็นเวลานานกว่า 6000 ชั่วโมง แต่สารนี้สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากรวมโบฮีดรอล (Rhombohedral) ไปเป็นคิวบิก (Cubic) เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 600°C พร้อมกับเกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรเล็กน้อย ซึ่งการเติมตัวโด๊ป เช่น CaO และ Al_2O_3 เข้าไป ช่วยให้โครงสร้างคิวบิกมีเสถียรภาพที่อุณหภูมิต่ำลงได้ แต่ในขณะเดียวกันก็ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่าสารที่ไม่ได้เติมตัวโด๊ปเล็กน้อย นอกจากนี้ Aging effect ยังเกิดกับสารอื่นๆ ในระบบ ZrO_2 -based oxide อีกด้วย ตารางที่ 2.4 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้าของสารในระบบ $ZrO_2-M_2O_3$ หลังจากผ่านการให้ความร้อนที่ 1000°C เป็นเวลา 1000 ชั่วโมง ซึ่งสาร ZrO_2 โด๊ปด้วย Sc_2O_3 11 mol% และ Al_2O_3 1 wt% เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเหมาะสมมากที่สุดที่จะนำมาใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าสูง มีเสถียรภาพทางเฟส (Phase stability) และมีคุณสมบัติเชิงกลที่ดี

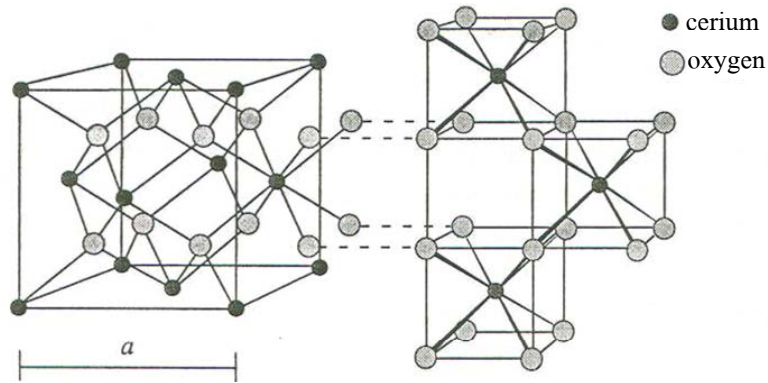
ตารางที่ 2.4 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ในระบบ ZrO₂-based oxide

(Singhal and Kendall, 2003)

อิเล็กโทรไลต์	ค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1000°C (S/cm)	
	As sintered	After annealing
ZrO ₂ -3 mol% Y ₂ O ₃	0.059	0.050
ZrO ₂ -3 mol% Yb ₂ O ₃	0.063	0.090
ZrO ₂ -2.9 mol% Sc ₂ O ₃	0.090	0.063
ZrO ₂ -8 mol% Y ₂ O ₃	0.13	0.09
ZrO ₂ -9 mol% Y ₂ O ₃	0.13	0.12
ZrO ₂ -8 mol% Yb ₂ O ₃	0.20	0.15
ZrO ₂ -10 mol% Yb ₂ O ₃	0.15	0.15
ZrO ₂ -8 mol% Sc ₂ O ₃	0.30	0.12
ZrO ₂ -11 mol% Sc ₂ O ₃	0.30	0.30
ZrO ₂ -11 mol% Sc ₂ O ₃ -1 wt% Al ₂ O ₃	0.26	0.26

2.6.2 วัสดุอิเล็กโทรไลต์ในระบบ CeO₂-based Oxide

สาร CeO₂ ที่ได้ไปด้วยไอออนบวกตัวอื่น เป็นสารที่มีผู้ศึกษากันมากเพื่อใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่มีอุณหภูมิการใช้งานต่ำลง CeO₂ มีโครงสร้างฟลูออไรต์ซึ่งมียูนิตเซลล์แบบ Face-centered cubic (FCC) และ Space group Fm3m (a = 5.41134 นาโนเมตร, JCPDS 34-394) ในโครงสร้างนี้ อะตอมซีเรียมแต่ละอะตอมถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจน 8 อะตอมซึ่งอยู่ที่มุมของทรงสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ ส่วนอะตอมออกซิเจนแต่ละอะตอมถูกล้อมรอบด้วยซีเรียม 4 อะตอมแบบเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) ดังแสดงในรูปที่ 2.11

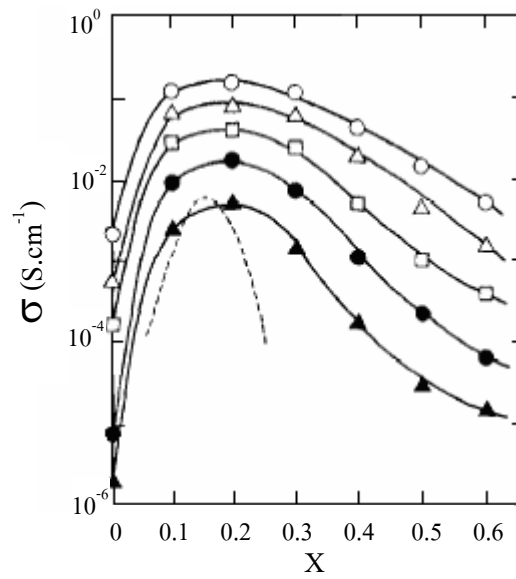


รูปที่ 2.11 โครงสร้างของ CeO_2 1 ยูนิตเซลล์ (Alessandro Trovarelli, 2002)

การแทนที่ Ce^{4+} ด้วยไอออนของธาตุเรเอิร์ทที่มีประจุ +3 จะทำให้มีช่องว่างออกซิเจนเกิดขึ้นดังสมการ



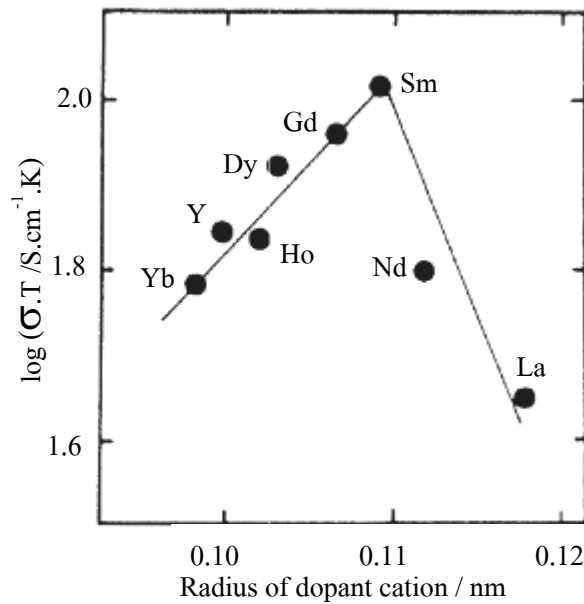
ค่าการนำไฟฟ้าของสาร CeO_2 ที่ถูกโด๊ปจะขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของตัวโด๊ป จากรูปที่ 2.12 แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้ากับปริมาณของตัวโด๊ปในสาร $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{SmO}_{1.5})_x$ พบว่าการโด๊ปด้วย Sm_2O_3 ในปริมาณ 10 mol% จะทำให้วัสดุมีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด นอกจากนี้ค่าการนำไฟฟ้ายังขึ้นอยู่กับชนิดและรัศมีไอออนของตัวโด๊ปอีกด้วย ดังแสดงในตารางที่ 2.5 และรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.12 ค่าการนำไฟฟ้าของของสาร $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{SmO}_{1.5})_x$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ: (○) 900°C , (△) 800°C , (□) 700°C , (●) 600°C , (▲) 500°C , (---) $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CaO})_x$ ที่ 800°C (Inaba and Tagawa, 1996)

ตารางที่ 2.5 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุในระบบ CeO_2 -based oxide ที่อุณหภูมิ 800°C (Eguchi, 1997)

วัสดุ	ค่าการนำไฟฟ้า ($\times 10^{-3}$) (S/cm)
$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$	9.45
$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{DyO}_{1.5})_{0.2}$	7.74
$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{HoO}_{1.5})_{0.2}$	6.39
$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{NdO}_{1.5})_{0.2}$	5.93
$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{ErO}_{1.5})_{0.2}$	5.74
$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{YbO}_{1.5})_{0.2}$	5.59
$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{TmO}_{1.5})_{0.2}$	5.59
$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{GdO}_{1.5})_{0.2}$	5.53
$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{LaO}_{1.5})_{0.2}$	4.16
$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{CaO}_{1.5})_{0.2}$	4.28
CeO_2	0.03



รูปที่ 2.13 ค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 800°C ของสาร $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{LnO}_{1.5})_{0.2}$ ที่มีรัศมีไอออนของตัวเติม Ln^{3+} ต่างกัน (Mogensen, Sammes, and Tompsett, 2000)

2.7 การสังเคราะห์วัสดุ CeO_2 -based Oxide

คุณสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งคือ ต้องมีความหนาแน่นสูง เพื่อป้องกันแก๊สเชื้อเพลิงหรือสารออกซิแดนท์แพร่ผ่านไปยังอิเล็กโทรดอีกด้านหนึ่งในขณะใช้งาน แต่การที่สาร CeO_2 มีจุดหลอมเหลวสูง (2400°C) จึงเป็นการยากในการทำให้วัสดุนี้มีความหนาแน่นสูง วิธี Solid-state reaction ซึ่งเป็นวิธีการแบบดั้งเดิมที่ใช้ในการเตรียมสาร โดยการนำสารออกไซด์ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบแต่ละตัวมาผสมรวมกันนั้น ต้องใช้อุณหภูมิในการเผาขึ้นก่อนข้างสูง (~1550°C) (Balazs and Glass, 1995) เพื่อให้ได้วัสดุที่มีความหนาแน่นที่ดี นอกจากนี้ในขั้นตอนการบดสารในหม้อบดเพื่อลดขนาดของอนุภาคให้เล็กลงนั้น ยังอาจก่อให้เกิดสารปนเปื้อน เช่น ซิลิกอน ซึ่งมีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุลดลง เนื่องจากซิลิกอนสามารถเกิดเป็น Glassy phase ซึ่งมีความเป็นฉนวนอยู่ที่ขอบเกรนได้ (Gerhardt and Nowick, 1986) ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์สาร โดยวิธีทางเคมีขึ้น

2.7.1 วิธีการตกตะกอนร่วม (Coprecipitation)

การตกตะกอนทางเคมีเป็นวิธีการที่ใช้ในการสังเคราะห์สารจากสารละลายโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาจากเฟสของเหลว (Liquid-phase reaction) เพื่อให้เกิดตะกอนซึ่งประกอบไปด้วยอนุภาคที่มีขนาดเล็ก โดยทั่วไปการสังเคราะห์วัสดุ CeO_2 -based Oxide ด้วยวิธีนี้จะใช้การเกิดปฏิกิริยาของสารละลายเกลือซีเรียม เช่น $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, CeCl_3 , CeSO_4 และ $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ กับสาร

ที่ช่วยให้ตกตะกอน เช่น NaOH, NH_4OH , $(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{O}$ หรือ oxalic acid เป็นต้น (Alessandro Trovarelli, 2002) ตารางที่ 2.6 แสดงขนาดอนุภาคและสภาวะในการสังเคราะห์สาร CeO_2 -based Oxide ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

ตารางที่ 2.6 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและสภาวะในการสังเคราะห์สาร CeO_2 -based Oxide ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Alessandro Trovarelli, 2002)

สารสังเคราะห์	สารตั้งต้น	สารที่ช่วยให้ตกตะกอน	อุณหภูมิเผาแคลไซน์ ($^{\circ}\text{C}$)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (นาโนเมตร)
CeO_2	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NH_4OH	600	35
$\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	NH_4OH	600	36
Ce_3ZrO_8	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{O}$	1100	34
$\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	NH_4OH	600	31
$\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$	สารออกไซด์ละลายใน HNO_3 หรือ HCl	$(\text{COONH}_4)_2$	600	37
$\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$	สารออกไซด์ละลายใน HNO_3 หรือ HCl	$(\text{COONH}_4)_2$	600	49

2.7.2 วิธี Hydrothermal และ Solvothermal

การสังเคราะห์สารด้วยวิธี Hydrothermal เป็นที่ทราบกันดีในการศึกษาเกี่ยวกับแร่ และธรณีวิทยาว่าเป็นวิธีการในการเกิดสินแร่ โดยอาศัยน้ำที่มีความร้อนและแรงดันสูง ทำหน้าที่ดังนี้

1. เป็นตัวกลางในการส่งผ่านความร้อน แรงดันและพลังงานกล
2. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)
3. เป็นตัวทำละลายสารที่อยู่ในสถานะของแข็ง
4. เป็นตัวทำให้เกิดแร่ (Mineralizer)

นอกจากการใช้ น้ำ ซึ่งเรียกว่าวิธี Hydrothermal แล้วยังสามารถใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์หรือตัวทำละลายอินทรีย์อื่น ๆ เป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยาอีกด้วย ดังนั้นจึงเรียกรวมวิธีการนี้โดยทั่วไปว่า วิธี Solvothermal

การเตรียมสารประกอบออกไซด์ด้วยวิธี Hydrothermal สามารถแบ่งได้เป็น 3 วิธีย่อย ดังนี้

2.7.2.1 วิธี Hydrothermal synthesis

ใช้สังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ จากสารออกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสารประกอบนั้น โดยอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จะมีขนาดเล็กอยู่ในช่วง 0.3–200 ไมครอน ซึ่งสถานะในการสังเคราะห์ ได้แก่ แรงดัน อุณหภูมิและความเข้มข้นของ Mineralizer ที่ใช้จะมีผลต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้

2.7.2.2 วิธี Hydrothermal oxidation

ใช้สังเคราะห์สารออกไซด์จากโลหะ โลหะผสม (alloy) และ Intermetallic compound โดยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับตัวทำละลายที่มีความร้อนและแรงดันสูง ซึ่งทำให้สารตั้งต้นที่เป็นโลหะ เกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผงอนุภาคของสารออกไซด์ที่มีขนาดเล็กได้โดยตรง ตัวอย่างเช่น การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโลหะซีเรียมใน 2-methoxyethanol ที่อุณหภูมิ 200-250°C ทำให้ได้อนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่มีขนาดประมาณ 2 นาโนเมตร (Alessandro Trovarelli, 2002)

2.7.2.3 วิธี Hydrothermal crystallization

เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมที่สุดในการสังเคราะห์สาร CeO₂-based Oxide โดยอาศัยการตกตะกอนจากสารละลายและนำตะกอนที่ได้มาทำให้เกิดเป็นผลึก (Crystalline powder) ภายใต้อุณหภูมิและแรงดันสูง ตารางที่ 2.7 แสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยและสถานะในการสังเคราะห์สาร CeO₂-based Oxide ด้วยวิธี Hydrothermal crystallization

ตารางที่ 2.7 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและสภาวะในการสังเคราะห์สาร CeO₂-based Oxide ด้วยวิธี

Hydrothermal crystallization (Alessandro Trovarelli, 2002)

สารสังเคราะห์	สารตั้งต้น	ตัวทำละลาย	อุณหภูมิ (°C)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (นาโนเมตร)
CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	NH ₄ OH	300	14
CeO ₂	Ce(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Urea, H ₂ O	180	12.5
Ce _{1-x} Sm _x O _{2-x/2}	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	NH ₄ OH	260	40-68
Ce _{1-x} Bi _x O _{2-δ}	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	NaOH, H ₂ O	240	13-19
Ce _{0.12} Zr _{0.88} O _{2-δ}	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O ZrO(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	H ₂ O	250	7.5
		CH ₃ OH	250	6.5
		i-C ₃ H ₇ OH	250	7
		n-C ₈ H ₁₇ OH	250	6.5

2.7.3 วิธี Sol-gel

วิธี Sol-gel เป็นอีกวิธีหนึ่งที่มีความสำคัญในการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ที่มีอนุภาคขนาดเล็ก Sol คือ อนุภาคขนาดเล็กที่กระจายตัวแขวนลอยอยู่อย่างเสถียรในของเหลว ซึ่งอนุภาคเหล่านี้จะเกิดปฏิกิริยาละลายเป็นร่างแหของอนุภาคที่ต่อกัน ที่เรียกว่า gel การอบแห้ง gel โดยการทำให้ของเหลวที่อยู่ภายในระเหยออกไป จะทำให้ gel เกิดการหดตัวและเกิดการแตกเนื่องจากความแตกต่างของความเค้นที่เกิดขึ้นภายใน ซึ่ง gel ที่แห้งโดยวิธีนี้เรียกว่า xerogel แต่ในกรณีที่ทำให้ gel แห้งภายใต้สภาวะที่เป็น Supercritical condition จะทำให้รูพรุนและโครงสร้างที่เป็นร่างแหยังคงตัวอยู่ได้หลังจากที่ gel แห้งแล้ว ซึ่ง gel ที่แห้งโดยวิธีนี้เรียกว่า aerogel วัสดุที่สังเคราะห์จากวิธี Sol-gel มักจะเป็นวัสดุที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เนื่องจากวัสดุที่สังเคราะห์โดยวิธีนี้จะมีพื้นที่ผิวสูง ตารางที่ 2.8 แสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยและสภาวะในการสังเคราะห์สาร CeO₂-based Oxide ด้วยวิธี Sol-gel ซึ่งเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็ก แต่มีข้อเสีย คือ สารตั้งต้นที่เป็น Metal alkoxide มีราคาแพง

ตารางที่ 2.8 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและสภาวะในการสังเคราะห์สาร CeO₂-based Oxide

ด้วยวิธี Sol-gel (Alessandro Trovarelli, 2002)

สารสังเคราะห์	สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (°C)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (นาโนเมตร)
CeO ₂	CeCl ₃ ·7H ₂ O	อุณหภูมิห้อง	4.0-5.5
	Ce(CH ₃ COCHCOCH ₃) ₃	502	5.9
	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	650	44.3
Ce _{0.9} Zr _{0.1} O _{2-δ}	Ce(CH ₃ COCHCOCH ₃) ₃	502	4.7
	Zr(OC ₄ H ₉) ₄		
	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	600	4.4
	Zr(OC ₃ H ₇) ₄		
Ce _{0.9} Ti _{0.1} O _{2-δ}	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	650	29.4
	Ti(OC ₄ H ₉) ₄		

2.7.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการค้นคว้าพบว่ามึนักวิจัยหลายกลุ่มที่ได้ทำการวิจัยในเรื่องการสังเคราะห์สาร CeO₂ ได้ปด้วยสารออกไซด์ต่าง ๆ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

Wang et al. (2003) ศึกษาการเตรียมผงอนุภาค CeO₂ ได้ปด้วย Sm 20% โดยอะตอมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยเปรียบเทียบระหว่างการใช้แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (AHC) และยูเรีย (Urea) เป็นสารที่ทำให้ตกตะกอน พบว่าผงอนุภาคที่เตรียมจาก AHC มีรูปร่างเป็นเม็ดกลมขนาดเล็กและเกาะตัวกันอย่างหลวม ๆ แต่ที่เตรียมจาก Urea มีลักษณะเป็นแผ่น (Plate-like) ขนาดและรูปร่างไม่สม่ำเสมอ ซึ่งเมื่อแคลไซน์ที่ 700°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผงอนุภาคที่เตรียมจาก AHC มีขนาดประมาณ 15 นาโนเมตร ในขณะที่ผงอนุภาคที่เตรียมจาก Urea มีขนาดใหญ่กว่าและหลังจากเผาฟืนที่ 1200°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าวัสดุที่เตรียมโดยผงอนุภาคที่เตรียมจาก AHC มีความหนาแน่นสูงกว่า 99% และมีขนาดเกรนเฉลี่ย 0.23 ไมครอน แต่ที่เตรียมโดยผงอนุภาคที่เตรียมจาก Urea มีความหนาแน่นเพียง 67.2% เท่านั้น

Mori et al. (2004) ได้ศึกษาผลของรูปร่างของผงอนุภาคต่อการนำไฟฟ้าของวัสดุ CeO₂ ที่ได้ปด้วย Sm 20% โดยอะตอม โดยเตรียมผงอนุภาคด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและใช้แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (AHC) เป็นสารที่ทำให้ตกตะกอน และควบคุมรูปร่างของผงอนุภาคโดยการควบคุมอัตราส่วนจำนวนโมลระหว่าง AHC/Sm³⁺ (R) ให้ผงอนุภาคมีรูปร่างกลม

(R=5.0) และเป็นแท่ง (R=25) ทำให้ได้ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 20 และ 10 นาโนเมตร ตามลำดับ และเมื่อเผาผลึกที่อุณหภูมิ 1500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ทำให้วัสดุที่ทำจากผงอนุภาคทั้งสองแบบมีความหนาแน่นสูงกว่า 95% แต่วัสดุที่ทำจากผงอนุภาครูปร่างกลมจะมีขนาดเกรนเฉลี่ยใหญ่กว่าเล็กน้อย ซึ่งเมื่อนำไปหาค่าการนำไฟฟ้า พบว่าวัสดุที่ทำจากผงอนุภาครูปร่างกลมจะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าทุกช่วงอุณหภูมิ เนื่องมาจากผงอนุภาครูปร่างกลมจะทำให้จุดโครงสร้างมี Microdomain ขนาดเล็กกว่า จึงมีการนำไฟฟ้าที่ดีกว่า

Wang et al. (2006) ศึกษาการเตรียมผงอนุภาค CeO₂ ได้ปด้วย Sm 20% โดยอะตอม ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้ Ce(NO₃)₃·6H₂O และ Sm(NO₃)₃·6H₂O เป็นสารตั้งต้น และใช้แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (AHC) เป็นสารที่ทำให้ตกตะกอน พบว่าอนุภาคที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนจำนวนโมลระหว่าง AHC ต่อ Ce³⁺+Sm³⁺ เท่ากับ 5-10 และใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา คือ 60°C จะมีรูปร่างกลม ขนาดเล็กและเกาะตัวกันอย่างหลวม ๆ ซึ่งเมื่อแคลไซน์ที่ 700°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้อนุภาคที่มีขนาด 15.2 nm และหลังจากเผาผลึกที่ 1200°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าวัสดุมีขนาดเกรนเฉลี่ย 0.23 ไมครอน และมีความหนาแน่นสูงถึง 99%

Li et al. (2001) ศึกษาวิธีการเตรียมผงอนุภาค CeO₂ ได้ปด้วย La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er และ Yb 20% โดยอะตอม (ขนาดของไอออนบวกมีขนาดลดลงตามลำดับ) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตเป็นสารที่ทำให้ตกตะกอน พบว่าขนาดของไอออนที่เป็นตัวได้ปมีผลอย่างมากต่อรูปร่างของผงอนุภาคที่เตรียมได้ โดยผงอนุภาคของสารที่ได้ปด้วยไอออนบวกที่มีขนาดเล็กกว่า Sm จะมีรูปร่างเป็นเม็ดกลม แต่ที่ได้ปด้วยไอออนบวกที่มีขนาดใหญ่กว่า (La, Nd) จะมีรูปร่างเป็นเส้น (Fibrous) ที่เกาะตัวกัน ซึ่งเมื่อนำไปแคลไซน์ที่ 700°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผงอนุภาคที่ได้ปด้วย Sm เกิดเป็นผงอนุภาคที่แยกตัวออกจากกันและมีรูปร่างกลมมากขึ้น แต่ผงอนุภาคของสารที่ได้ปด้วย La และ Nd จะยังคงเกาะตัวกันอยู่ และเมื่อนำไปศึกษาเรื่องการเผาผลึก พบว่าวัสดุที่ขึ้นรูปจากผงอนุภาคที่ได้ปด้วยไอออนขนาดเล็ก (Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er และ Yb) จะมีความสามารถในการเผาผลึก (Sinterability) ที่ดีกว่าโดยสามารถเผาให้เกิดความหนาแน่นสูงกว่า 99.5% ได้ที่อุณหภูมิประมาณ 1100°C และมีขนาดเกรนเฉลี่ย 0.15 ไมครอน แต่ผงอนุภาคที่ได้ปด้วย Nd และ La จะต้องใช้อุณหภูมิประมาณ 1150 และ 1250°C และมีขนาดเกรนเฉลี่ย 0.2 และ 0.25 ไมครอน ตามลำดับ

Li et al. (2002) ได้ศึกษาการเตรียมผงอนุภาค CeO₂ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้ Ce(NO₃)₃·6H₂O เป็นสารตั้งต้น และใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนต (AC) เป็นสารที่ทำให้ตกตะกอน พบว่าอัตราส่วนจำนวนโมลระหว่าง AC:Ce³⁺ (R) ที่ใช้มีผลต่อรูปร่างของอนุภาคที่เตรียมได้ ซึ่งการใช้ 2<R≤3 เท่านั้นที่จะทำให้ได้ผงอนุภาคที่มีรูปร่างกลมขนาด 16 นาโนเมตร และเมื่อนำผง

อนุภาคนี้อุณหภูมิที่ 700°C ขึ้นรูปและเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะทำให้ได้วัสดุที่มีความหนาแน่นสูงกว่า 99% และมีขนาดเกรนเฉลี่ย 0.75 ไมครอน ในกรณีที่ใช้ $R > 3$ จะทำให้ได้อนุภาครูปร่างเป็นแท่งยาว แต่กรณีที่ใช้ $R \leq 2$ จะทำให้การตกตะกอนเกิดได้ไม่สมบูรณ์และได้อนุภาครูปร่างเป็นแผ่น

Li, Ikegami, and Mori (2004) ได้ศึกษาการเผาผนึกและการเกิดเกรนโตของวัสดุ CeO_2 โด๊ปด้วย Sm ปริมาณ 0-20% โดยอะตอม จากการเตรียมผงอนุภาคด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตเป็นสารที่ทำให้ตกตะกอน หลังการแคลไซน์ที่ 700°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ทำให้ได้ผงอนุภาคที่มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 14 นาโนเมตร และพบว่า การเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200°C ทำให้วัสดุทั้งหมดมีความหนาแน่นประมาณ 99% และการโด๊ปด้วย Sm จะทำให้ยับยั้งการเกิดเกรนโต โดยวัสดุหลังเผาจะมีขนาดเกรนในช่วง 0.15–0.75 ไมครอน ขึ้นอยู่กับปริมาณตัวโด๊ปที่เติมลงไป

Li et al. (2006) ศึกษาการเผาผนึกและสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุ CeO_2 โด๊ปด้วย Sm 20% โดยอะตอม ที่เตรียมผงอนุภาคด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตเป็นสารที่ทำให้ตกตะกอน หลังการแคลไซน์ที่ 600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำให้ได้ผงอนุภาคที่มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 20-30 นาโนเมตร และนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 900-1400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200°C ทำให้วัสดุมีความหนาแน่นสูงสุด คือ 98.6% และมีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดในช่วงอุณหภูมิ 400–800°C แต่การเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ทำให้วัสดุมีความหนาแน่นและค่าการนำไฟฟ้าลดลง เนื่องจากการเกิดเกรนโตและมี Pinhole เกิดขึ้นที่บริเวณระหว่งขอบเกรนเนื่องมาจากปฏิกิริยาการคายก๊าซออกซิเจนจากการที่วัสดุถูกรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูง

Li et al. (2005) ได้ศึกษาวิธีการเตรียมผงอนุภาค CeO_2 โด๊ปด้วย Sm และ Gd ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้เฮกซะเมทิลลีนเตตระมินเป็นสารที่ทำให้ตกตะกอน พบว่าผงอนุภาคที่ได้จากการตกตะกอนเป็นผลึกขนาด 6-7 นาโนเมตร ที่มีตัวโด๊ปเกิดสารละลายของแข็ง (Solid solution) กับ CeO_2 โดยปริมาณตัวโด๊ปสูงที่สุดที่สามารถเข้าไปรวมอยู่ในโครงสร้างของ CeO_2 คือ Sm 22% โดยอะตอม และ Gd 24.4% โดยอะตอม นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่เหมาะสมคือ 400°C เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงกว่านี้จะทำให้เกิดการโตของผลึกและอนุภาคเริ่มเกาะตัวกัน เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง วัสดุจะมีความหนาแน่นสูงกว่า 99% และมีขนาดเกรนเฉลี่ย 0.1 ไมครอน ซึ่งทั้งการโด๊ปด้วย Sm และ Gd สามารถยับยั้งการโตของผลึกในขั้นตอนการสังเคราะห์ผงอนุภาคและยับยั้งการเกิดเกรนโตในขั้นตอนการเผาได้

ตารางที่ 2.9 แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาค CeO_2 โด๊ปด้วย RE_2O_3 20% โดยอะตอม ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมจากงานวิจัยต่าง ๆ

ตารางที่ 2.9 งานวิจัยที่เตรียมผงอนุภาค CeO_2 ด้ปด้วย RE_2O_3 20% โดยอะตอม

ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

ตัวได้ป	สารที่ช่วยให้ตกตะกอน	รูปร่างอนุภาค	ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)	เอกสารอ้างอิง
Sm, Gd	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	เส้นยาว (เป็นเม็ดกลมหลังจากเผาแคลไซน์)	13	Li et al., 2001
-	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	เม็ดกลม	16	Li et al., 2002
Sm	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	เม็ดกลม	14	Li, Ikegami, and Mori, 2004
Sm	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	เม็ดกลม	20-30	Li et al., 2006
Sm	NH_4HCO_3	เม็ดกลม	15	Wang et al., 2003
Sm	NH_4HCO_3	เม็ดกลม	20	Mori et al., 2004
Sm	NH_4HCO_3	เม็ดกลม	15.2	Wang et al., 2006
Sm, Gd	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	เม็ดกลม	6-7	Li et al., 2005

2.8 การศึกษาวัสดุ CeO_2 -based Oxide ด้วยเทคนิค X-ray spectroscopy

เทคนิค Spectroscopy เป็นเทคนิคการทดลองที่มีความสำคัญยิ่งต่องานวิเคราะห์โครงสร้างในระดับโมเลกุล เทคนิค Spectroscopy สามารถแบ่งได้เป็นหลายประเภทตามชนิดของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ใช้ในการศึกษา ซึ่งเทคนิคที่ใช้รังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในการศึกษาเรียกว่า X-ray spectroscopy เช่น X-ray Absorption Spectroscopy และ X-ray Photoelectron Spectroscopy เป็นต้น

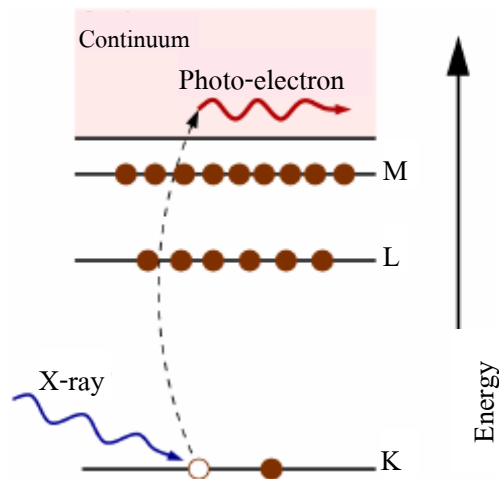
2.8.1 X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

เทคนิค XAS เป็นการศึกษาการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมในช่วงพลังงานใกล้เคียงหรือสูงกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม โดยวัสดุสามารถดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ได้โดยเกิดปรากฏการณ์ Photoelectric effect ซึ่งรังสีเอ็กซ์หรือโฟตอนจะถูกดูดกลืนโดยอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นพลังงานระดับลึกของอะตอม ดังแสดงในรูปที่ 2.14 ในการเกิดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์นั้น พลังงานของรังสีเอ็กซ์จะต้องมีค่ามากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวในชั้นพลังงานระดับลึกและโฟโตอิเล็กตรอน (Photo-electron) ที่หลุดออกมาจะมีพลังงานเท่ากับพลังงานส่วนเกินของรังสีเอ็กซ์ที่มีค่ามากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวในชั้นพลังงานระดับลึกนั้น สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสี

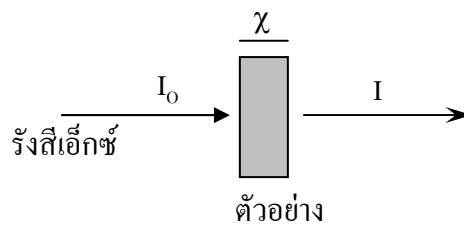
เอ็กซ์ (Absorption coefficient, μ) ที่บ่งบอกถึงความน่าจะเป็นที่รังสีเอ็กซ์จะถูกดูดกลืนอธิบายได้ด้วยกฎของเบียร์ (Beer's Law) ดังสมการที่ 2.2

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.2)$$

โดยที่ I_0 คือ ความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบบนตัวอย่าง, x คือ ความหนาของตัวอย่าง และ I คือความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ส่งผ่านออกมาจากตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.14 กลไกของกระบวนการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (xafs.org, www, 2008)

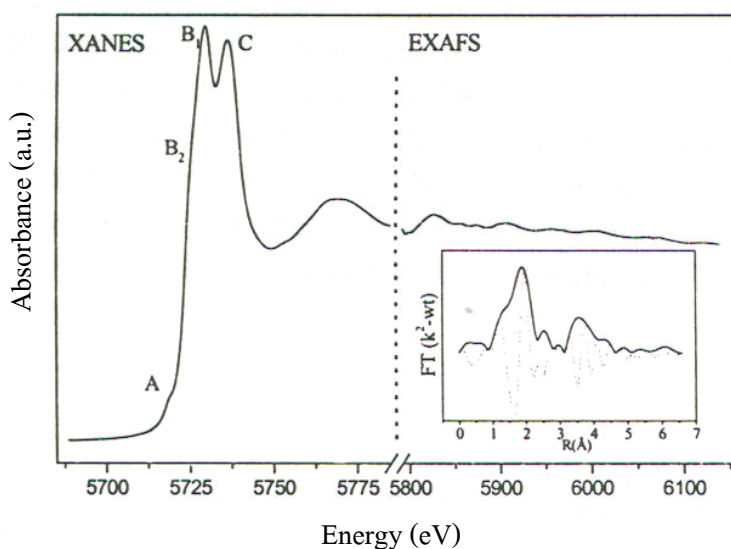


รูปที่ 2.15 การวัดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบทะลุผ่าน

เมื่อรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบบนตัวอย่าง มีพลังงานเท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นพลังงานระดับลึกจะเกิดการดูดกลืนสูงขึ้นอย่างชัดเจน เรียกว่า ขอบการดูดกลืน (Absorption edge) การศึกษาด้วยเทคนิค XAS เป็นการวัดค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน $\mu(E)$ ที่เป็นฟังก์ชันกับพลังงานโฟตอน

สเปกตรัม XAS ประกอบด้วยโครงสร้างหลัก 2 ชนิด คือ โครงสร้าง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) และโครงสร้าง Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) ดังเช่นตัวอย่างสเปกตรัม XAS ของอะตอมซีเรียมใน CeO_2 ที่แสดงในรูปที่ 2.16

โครงสร้าง XANES จะปรากฏในเส้นสเปกตรัมตั้งแต่บริเวณใกล้ขอบการดูดกลืนของอะตอมจนถึงช่วงพลังงานโฟตอนประมาณ 40-50 eV เหนือขอบการดูดกลืน สำหรับโครงสร้าง EXAFS คือบริเวณที่ต่อจากโครงสร้าง XANES ไปจนถึงช่วงพลังงานโฟตอนประมาณ 500 eV ถึง 1000 eV ปัจจัยหลักที่มีผลต่อโครงสร้าง XANES คือสภาวะออกซิเดชันและสภาพแวดล้อมทางเคมี (Coordination chemistry) เช่น Octahedral หรือ Tetrahedral coordination ของอะตอมที่ดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (Absorbing atom) ในขณะที่โครงสร้าง EXAFS จะนำไปใช้เพื่อศึกษาระยะห่างระหว่างอะตอม จำนวนอะตอมที่ล้อมรอบและชนิดของอะตอมที่อยู่ใกล้กับอะตอมที่ดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (xafs.org, www, 2008)



รูปที่ 2.16 สเปกตรัม XAS ของ CeO_2 ที่ Ce L₃-edge (Alessandro Trovarelli, 2002)

สำหรับโครงสร้าง EXAFS จะเป็นการพิจารณาการกวัดแกว่ง (oscillation) ของสเปกตรัมเหนือขอบการดูดกลืน โครงสร้าง EXAFS ที่เป็นฟังก์ชันกับพลังงานของรังสีเอ็กซ์ ($\chi(E)$) ถูกนิยามโดย

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (2.3)$$

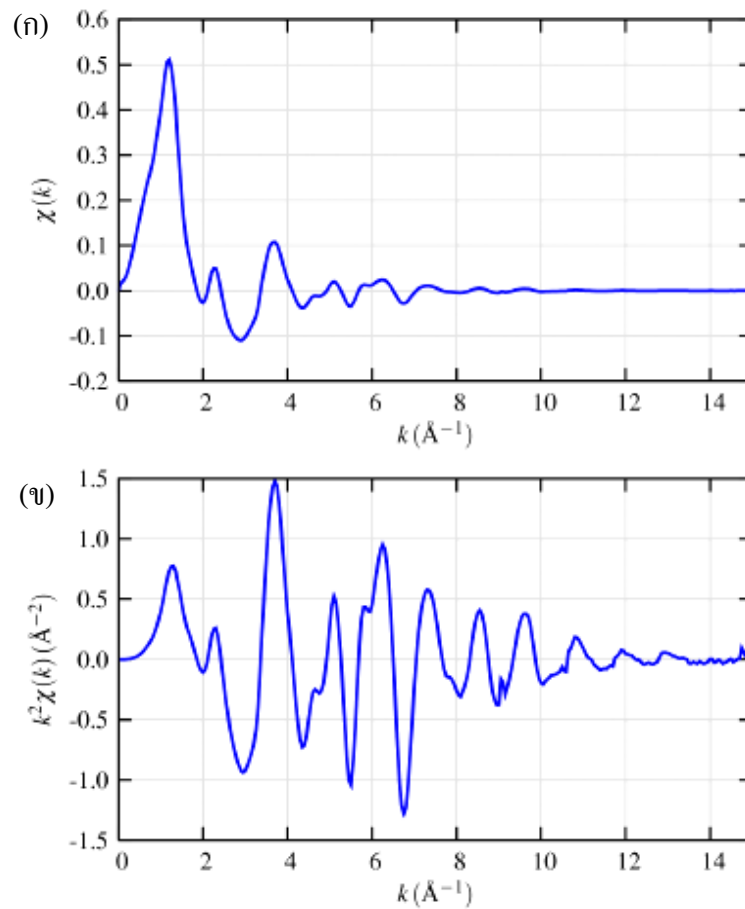
โดยที่ $\mu(E)$ คือ สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่าง และ $\mu_0(E)$ คือ การดูดกลืนพื้นฐานของอะตอมอิสระ (Atomic background absorption)

โครงสร้าง EXAFS สามารถเขียนให้อยู่ในรูปคลื่นของโฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดจากกระบวนการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ได้โดยเปลี่ยนพลังงานของรังสีเอ็กซ์ให้เป็นเลขคลื่น (Wave number, k) ของโฟโตอิเล็กตรอน ดังสมการที่ 2.4

$$k = \sqrt{\frac{2m(E-E_0)}{h^2}} \quad (2.4)$$

เมื่อ E_0 คือ พลังงานที่ขอบการดูดกลืนหรือ Threshold energy, m คือ มวลของอิเล็กตรอน (9.1×10^{-31} kg) และ h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (6.62×10^{-23} J.s)

โดยปกติแล้วโครงสร้าง EXAFS จะถูกแยกออกจากสเปกตรัม XAS และแสดงอยู่ในรูปของ $\chi(k)$ ซึ่งเป็นสัญญาณการกวัดแกว่งที่เป็นฟังก์ชันกับเลขคลื่นของโฟโตอิเล็กตรอน รูปที่ 2.17(ก) แสดงโครงสร้าง EXAFS ที่ได้จาก Fe K-edge ของ FeO และเนื่องจากโครงสร้าง EXAFS เป็นการกวัดแกว่งที่ลดลงเมื่อค่า k เพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงนิยามคูณ $\chi(k)$ ด้วย k^2 หรือ k^3 ดังแสดงในรูปที่ 2.17(ข) ซึ่งเป็นโครงสร้าง EXAFS ที่คูณด้วย k^2



รูปที่ 2.17 (ก) โครงสร้าง EXAFS ของ FeO ที่ Fe K-edge (ข) โครงสร้าง EXAFS ที่คูณด้วยปริมาณ k^2 (xafs.org, www, 2008)

ความถี่ของการกวัดแกว่งในโครงสร้าง EXAFS มีความสัมพันธ์กับชั้นของอะตอมรอบข้าง ซึ่งสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของสมการ EXAFS ได้ว่า

$$\chi(k) = \sum_i \chi_i(k) \quad (2.5)$$

$$\chi_i(k) = \left[\frac{(N_i S_o^2) F_i(k) \sin(2kR_i + \Phi_i(k)) \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \exp(-2R_i/\lambda(k))}{kR_i^2} \right] \quad (2.6)$$

$$R_i = R_o + \Delta R \quad (2.7)$$

$$k^2 = 2 m(E-E_0)/\hbar^2 \quad (2.8)$$

โดยที่ตัวแปรแต่ละตัวในสมการมีความหมายดังนี้

1. $F_i(k)$ คือ Effective scattering amplitude
2. $\phi_i(k)$ คือ Effective scattering phase shift
3. $\lambda(k)$ คือ Mean free path ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยของระยะเคลื่อนที่แบบปราศจากการชนของโฟโตอิเล็กตรอน
4. R_0 คือ Initial path length
5. N_i คือ Degeneracy of path หรือ Coordination number
6. S_0^2 คือ Passive electron reduction factor ซึ่งเป็นค่าคงที่ที่ใช้เป็นตัวลดขนาดแอมพลิจูดโดยรวม
7. σ_i^2 คือ Debye-Waller factor หรือ Mean square displacement
8. E_0 คือ Energy shift
9. ΔR คือ Change in half-path length

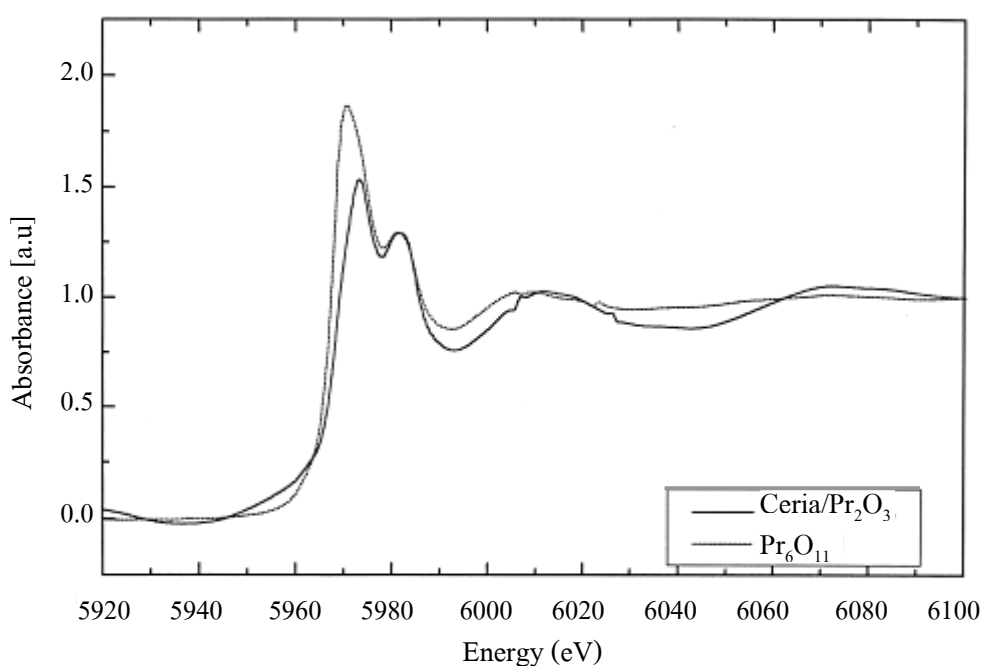
ซึ่งตัวแปรในข้อที่ 1-4 เป็นค่าที่คำนวณจากทางทฤษฎี และตัวแปรในข้อที่ 5-9 เป็นตัวแปรที่ต้องหาจากการ fit ข้อมูล (xafs.org, www, 2008)

2.8.1.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการค้นคว้าพบว่า มีนักวิจัยหลายกลุ่มที่ได้ทำการวิจัยในเรื่องการศึกษาเลขออกซิเดชันและโครงสร้างในระดับอะตอมของสารด้วยเทคนิค XAS

Hormes et al. (2000) ได้ศึกษาโครงสร้าง XANES ของ CeO_2 ได้ไปด้วยธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์ (Lanthanide) ยกเว้น Pm, Eu, Dy และ Er ในปริมาณ 10 mol% พบว่าสเปกตรัม XANES ที่ Ce-L_{III} edge ของสารออกไซด์ที่เป็นสารมาตรฐานของ Ce^{3+} มียอดสูงในสเปกตรัม หรือที่เรียกว่า White line เพียงพีกเดียวที่พลังงานประมาณ 5728.3 eV แต่สเปกตรัมของ Ce^{4+} ซึ่งมีเลขออกซิเดชันสูงกว่า สเปกตรัมจะเลื่อนไปเกิดที่พลังงานสูงขึ้น และ White line จะแยกออกเป็น 2 พีกที่พลังงานประมาณ 5732.9 และ 5739.7 eV โดยมีความสูงของพีกใกล้เคียงกัน สเปกตรัมของ Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Ho_2O_3 และ La_2O_3 มี White line เพียงพีกเดียว ซึ่งแสดงถึงการมีเลขออกซิเดชัน +3 ในขณะที่ Pr_6O_{11} เป็นสารที่มีเลขออกซิเดชันหลายค่าอยู่ปนกัน (Mixed valency compound) เนื่องจาก White line แยกออกเป็น 2 พีก ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของการมีเลขออกซิเดชัน +4 แต่พีกที่พลังงานต่ำมีความสูงมากกว่าพีกที่พลังงานสูงมาก ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิด overlap กับ White line ที่เป็นพีกเดียวของส่วนที่มีเลขออกซิเดชัน +3 ส่วนสเปกตรัม XANES ของ CeO_2 ที่มี

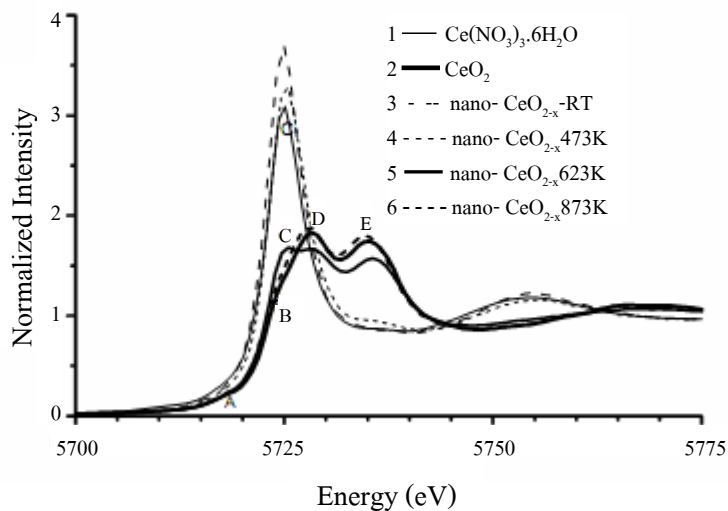
การได้ไป พบว่า Ce ในสารทุกตัวยังคงมีเลขออกซิเดชัน +4 เนื่องจากมีสเปกตรัมเหมือนกับสารมาตรฐาน CeO_2 เช่นเดียวกับ Sm และ Gd ที่ยังคงมีเลขออกซิเดชัน +3 เนื่องจากสเปกตรัมมี White line เพียงพีกเดียวเหมือนกับสารมาตรฐาน Sm_2O_3 และ Gd_2O_3 ในกรณีของ Pr_2O_3 ที่ได้ไป ใน CeO_2 ซึ่งมีสเปกตรัมคล้ายกับ Pr_6O_{11} ดังแสดงในรูปที่ 2.18 แต่พีกที่พลังงานต่ำมีความสูงลดลงและมีสเปกตรัมคล้ายกับลักษณะของเลขออกซิเดชัน +4 มากกว่า แสดงว่า Pr^{3+} ส่วนใหญ่ใน CeO_2 ถูกออกซิไดซ์ไปเป็น Pr^{4+} ในขั้นตอนการเผาผนึก ดังนั้น Pr ส่วนใหญ่ใน CeO_2 จึงมีเลขออกซิเดชัน +4 และมีเพียงส่วนน้อยเท่านั้นที่ยังคงเหลืออยู่เป็นเลขออกซิเดชัน +3



รูปที่ 2.18 สเปกตรัม XANES ที่ Pr-L_{III} edge ของสาร Pr_6O_{11} และสาร Pr_2O_3 -doped CeO_2 (Hormes, 2000)

Zhang et al. (2001) ศึกษาสถานะออกซิเดชันของ CeO_2 ที่สังเคราะห์โดยวิธี Microemulsion แล้วนำไป Anneal ที่อุณหภูมิ 473K, 623K และ 873K ในอากาศเป็นเวลา 2 ชั่วโมงพบว่าสเปกตรัม XANES ที่ Ce-L_{III} edge ของสารสังเคราะห์ที่ไม่ผ่านการ Annealing และสารที่ใช้อุณหภูมิ Annealing 473K มีพีกเกิดขึ้นเพียงพีกเดียวซึ่งเหมือนกับพีกของสารมาตรฐาน $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ดังแสดงในรูปที่ 2.19 แต่เมื่อใช้อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 623K พบว่าสเปกตรัม XANES มีพีกเกิดขึ้น 3 จุด คือ C, D, E โดย C เป็นพีกของ Ce^{3+} ส่วน D และ E เป็นพีกของ Ce^{4+} แสดงว่าการใช้อุณหภูมิในช่วงระหว่าง 473K และ 623K จะทำให้เกิดทั้ง Ce^{3+} และ Ce^{4+} อยู่ด้วยกัน แต่เมื่อใช้

อุณหภูมิสูงกว่า 623K จะทำให้มีพีคเกิดขึ้น 4 จุด คือ A, B, D และ E ซึ่งตรงกับลักษณะพีคของ CeO_2 ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า CeO_2 colloid ที่สังเคราะห์ขึ้นจาก $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) และ Butanol เป็น CeO_2 nanoparticle ที่เคลือบด้วย CTAB ซึ่งทำให้ Ce XANES spectrum ของสารสังเคราะห์ที่ไม่ผ่านการ Annealing เป็นลักษณะของ Ce^{3+} ในขณะที่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นจะทำให้ CTAB เกิดการสลายตัวออกไป และสถานะออกซิเดชันเปลี่ยนจาก Ce^{3+} ไปเป็น Ce^{4+} และเกิด CeO_2 nanocrystal ขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิ Anneal สูงกว่า 623K



รูปที่ 2.19 สเปกตรัม XANES ที่ Ce-L_{III} edge ของสารสังเคราะห์ CeO_2 nanoparticles ที่ผ่านการ Annealing ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ CeO_2 (Zhang et al., 2001)

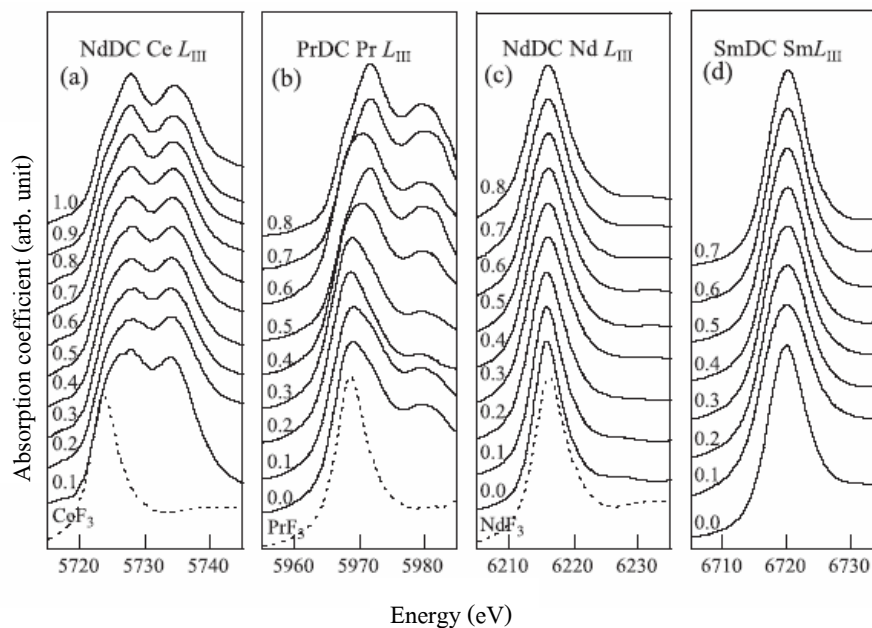
Wu (2000) ศึกษา local structure รอบ ๆ อะตอม Ce ใน CeO_2 ที่เคลือบผิวด้วย Sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT) เป็นสารลดแรงตึงผิว โดยสังเคราะห์สารด้วยวิธี Microemulsion ซึ่งสารที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 2-3 นาโนเมตร จากการวิเคราะห์โครงสร้าง EXAFS ที่ Ce-L_{III} edge พบว่าสามารถ fit สเปกตรัม $\chi(k)$ ได้โดยใช้ Two-subshell model ในการอธิบายอะตอมออกซิเจนที่อยู่ล้อมรอบอะตอม Ce ใน CeO_2 โดยออกซิเจนที่อยู่ใน shell ที่ 1 (Ce-O) เป็นจำนวน 8 อะตอม เกิดการแยกออกเป็น 2 shell ย่อย โดยมีออกซิเจนประมาณ 4 อะตอมในแต่ละ shell ย่อย ที่ระยะห่างจาก Ce อะตอมกลาง 2.41 และ 2.70 Å ตามลำดับ ดังนั้น Nanoparticle น่าจะประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่ผิว (Surface part) และส่วนตรงกลาง (Core part) ซึ่ง Bond length ที่สั้นกว่า (2.41 Å) น่าจะเกิดจากอะตอมที่อยู่ในส่วน Core

part ส่วน Bond length ที่ยาวกว่า (2.70 Å) น่าจะเกิดจากอะตอมที่อยู่ผิวของ Nanoparticle นอกจากนี้ยังพบว่าในส่วน Core part มี Bond length ยาวกว่า Bond length ของสารมาตรฐาน CeO_2 อยู่ 0.07 Å แสดงว่าเกิด Structural relaxation ขึ้นใน Nanoparticle แต่ในส่วน Surface part นั้น Ce-O Bond length ยาวมากขึ้นอย่างชัดเจน แสดงว่า Interaction ระหว่าง Ce-O ที่ผิวเป็นแรงอ่อน ๆ ซึ่งเป็นผลมาจากแรงดึงดูดที่แข็งแรงระหว่างออกซิเจนกับ AOT ligand

Li et al. (1991) ศึกษา Local structure ของ CeO_2 ที่โด๊ปด้วยตัวโด๊ปที่มีประจุ 3+ (Trivalent dopant) ได้แก่ Sc^{3+} (ขนาดไอออนเล็กกว่า Ce^{4+} มาก) และ Gd^{3+} (ขนาดไอออนใหญ่กว่า Ce^{4+} เล็กน้อย) โดยเทคนิค XAS พบว่า Sc_2O_3 5 mol% สามารถละลายใน CeO_2 ได้อย่างสมบูรณ์ เกิดเป็นสารละลายของแข็ง (Solid solution) โดยที่ไอออนของตัวโด๊ปเกิดการกระจายตัวดีใน CeO_2 lattice ส่วนใน 10 mol% Sc_2O_3 -doped CeO_2 เกิด Defect clustering ระหว่างช่องว่างออกซิเจนและ Sc^{3+} ซึ่งเห็นได้จากการที่ Lattice parameter และระยะ Sc-ไอออนบวกลดลง ในขณะที่ไอออนของตัวโด๊ป Gd^{3+} เกิดการแทนที่ Ce^{4+} และเกิดการกระจายตัวทั้งใน 5 mol% และ 10 mol% Gd_2O_3 -doped CeO_2

Nitani et al. (2004) ศึกษาเลขออกซิเดชันของไอออนบวก ระยะห่างระหว่างอะตอมของไอออนบวกกับออกซิเจน ($R_{\text{RE-O}}$) และเลขโคออร์ดิเนตของไอออนบวก ($N_{\text{RE-O}}$) ใน CeO_2 โด๊ปด้วย Pr, Nd หรือ Sm พบว่าสารที่โด๊ปทุกตัวมีสเปกตรัม XANES ของ Ce-L_{III} edge ตรงกับสเปกตรัมของ CeO_2 โดยไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวโด๊ปและปริมาณในการโด๊ป แสดงว่าอะตอม Ce ในสารตัวอย่างทั้งหมดมีเลขออกซิเดชัน +4 แต่ในกรณีของ Pr มีความเปลี่ยนแปลงในสัดส่วนของเลขออกซิเดชัน +3 และ +4 ขึ้นอยู่กับปริมาณของตัวโด๊ป โดยจะมีเลขออกซิเดชัน +4 เพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณตัวโด๊ปน้อยลง ส่วนสเปกตรัมของ Nd และ Sm ตรงกับสเปกตรัมของสารมาตรฐาน NdF_3 และ SmF_3 ตามลำดับ ดังนั้นเลขออกซิเดชันของ Nd และ Sm ในสารตัวอย่างทั้งหมดจึงเป็น +3 ดังแสดงในรูปที่ 2.20 จากการวิเคราะห์โครงสร้าง EXAFS พบว่าในกรณีของ CeO_2 โด๊ปด้วย Pr นั้น $R_{\text{Ce-O}}$ และ $R_{\text{Pr-O}}$ มีค่าเท่ากัน และไม่เปลี่ยนแปลงตามปริมาณในการโด๊ป แสดงว่าอะตอม Pr เกิดการละลายเข้าไปใน CeO_2 matrix ซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกน้อยมาก และ Local structure รอบ ๆ อะตอมของไอออนบวกไม่มีปฏิกิริยาตอบสนองต่อการโด๊ปด้วย Pr ซึ่งอธิบายได้จากความเป็น Multivalence ของ Pr ที่อาจเป็น +3 หรือ +4 ขึ้นกับสภาพแวดล้อม โดยที่ใน CeO_2 โด๊ปด้วย Pr นั้น Pr ส่วนใหญ่เป็น Pr^{4+} เหมือนกับ Ce แต่ในทางตรงกันข้ามทั้งใน CeO_2 โด๊ปด้วย Nd หรือ Sm พบว่า $R_{\text{Ce-O}}$ และ $R_{\text{Nd,Sm-O}}$ มีค่าแตกต่างกันและมีค่าน้อยลงเมื่อปริมาณตัวโด๊ปมากขึ้น แสดงว่าการโด๊ปจะทำให้อะตอมของออกซิเจนเลื่อนเข้าไปหาอะตอมของไอออนบวก (Ce หรือตัวโด๊ป) เช่นเดียวกับการศึกษาเลขโคออร์ดิเนตที่พบว่า ในกรณี

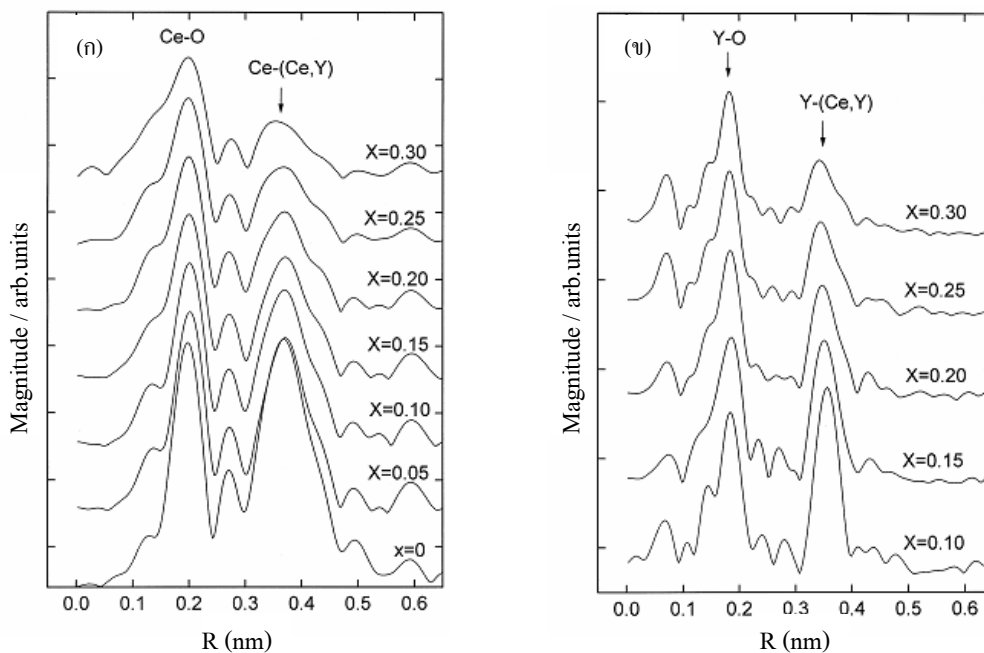
ของ CeO_2 ด้ปด้วย Pr นั้น $N_{\text{Ce-O}}$ และ $N_{\text{Pr-O}}$ มีค่าเกือบจะเท่ากันและไม่ขึ้นอยู่กับปริมาณในการด้ป ซึ่งการด้ปด้วย Pr ไม่ได้ทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนขึ้น แต่ในขณะที่ CeO_2 ด้ปด้วย Nd หรือ Sm นั้น ค่า N มีความแตกต่างกันและขึ้นอยู่กับปริมาณในการด้ป โดย $N_{\text{Ce-O}}$ และ $N_{\text{Nd,Sm-O}}$ มีค่าแตกต่างกันและมีค่าน้อยกว่าค่าของ CeO_2 โดยมีค่าน้อยลงเมื่อปริมาณในการด้ปมากขึ้น แสดงว่าตัวด้ป Nd และ Sm ซึ่งมีเลขออกซิเดชัน +3 (Trivalent state) ทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนขึ้นมาได้ ทั้งที่รอบ ๆ ไอออนของ Ce และตัวด้ป



รูปที่ 2.20 สเปกตรัม XANES ที่ L_{III} edge ของสาร doped CeO_2 ($x = \text{Ce}/\text{Ce}+\text{Ln}$) (Nitani, 2004)

Yamazaki et al. (2000) ศึกษา Local structure รอบ ๆ Ce และ Ln (Ln = Sc, Y, Nd, Sm, Gd, Yb) ใน $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0-0.3$) เพื่อหาดำแหน่งของช่องว่างออกซิเจนรอบ ๆ ไอออนของ Ce และตัวด้ป พบว่าสเปกตรัม XANES ของ Ce- L_{III} edge ของสารที่ด้ปทุกตัวมีพีคเกิดขึ้น 2 พีคและมีความแตกต่างระหว่างพลังงานของทั้ง 2 พีคเท่ากับของ CeO_2 ดังนั้นไอออนของ Ce ส่วนใหญ่ในสารที่ด้ปจึงเป็น Ce^{4+} จากการวิเคราะห์โครงสร้าง EXAFS พบว่าในกรณีของ CeO_2 ด้ปด้วย Y นั้น สเปกตรัม $\chi(R)$ ที่ Ce- L_{III} edge ดังแสดงในรูปที่ 2.21(ก) มีแอมพลิจูดของ shell ที่ 2 ซึ่งสัมพันธ์กับระยะห่างระหว่างอะตอม Ce-(Ce,Y) ลดลงเมื่อปริมาณตัวด้ปมากขึ้น เนื่องจาก Disorder ของตำแหน่งของไอออนของตัวด้ป และสเปกตรัม $\chi(R)$ ที่ Y-K edge ดังแสดงในรูปที่ 2.21(ข) ก็มีแอมพลิจูดของ shell ที่ 2 ซึ่งสัมพันธ์กับระยะห่างระหว่างอะตอม Y-(Ce,Y)

ลดลงเช่นเดียวกัน ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วย Disordering effect เหมือนกัน การศึกษาระยะห่างระหว่างอะตอม Ce-O ($R_{\text{Ce-O}}$) พบว่าสารที่โด๊ปทุกตัวมี $R_{\text{Ce-O}}$ ลดลงเมื่อปริมาณตัวโด๊ปมากขึ้น ยกเว้น CeO_2 โด๊ปด้วย Sc ซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าประกอบด้วย 2 เฟส คือ $\text{Ce}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{2-x/2}$ และ Sc_2O_3 นอกจากนี้ยังพบว่าทั้ง $R_{\text{Y-O}}$ และ $R_{\text{Gd-O}}$ ลดลงเมื่อปริมาณตัวโด๊ปมากขึ้นเช่นเดียวกัน แสดงว่าไอออนของออกซิเจนซึ่งอยู่ใกล้กับช่องว่างออกซิเจนที่อยู่รอบ ๆ ไอออนของ Ce, Y และ Gd จะเกิดการขยับตัวไปทางช่องว่างออกซิเจนที่อยู่ใกล้กับมัน ดังนั้นจึงทำให้ $R_{\text{Ce-O}}$, $R_{\text{Y-O}}$ และ $R_{\text{Gd-O}}$ ลดลง ซึ่งการกระจายตัวของช่องว่างออกซิเจนใน Defect structure มีความสัมพันธ์กับเลขออกซิเดชันและรัศมีไอออนของ host และตัวโด๊ป ซึ่งใน CeO_2 ที่โด๊ปด้วย Y_2O_3 หรือ Gd_2O_3 นั้น รัศมีไอออนของ Y^{3+} และ Gd^{3+} (0.1019 และ 0.1053 นาโนเมตร ตามลำดับ) มีความใกล้เคียงกับของ Ce^{4+} (0.097 นาโนเมตร) ดังนั้นจึงอาจพิจารณาได้จาก Electrical neutrality ได้ว่าช่องว่างออกซิเจนจะไปอยู่ใกล้กับไอออนของตัวโด๊ป (Ln^{3+}) มากกว่า



รูปที่ 2.21 สเปกตรัม $\chi(R)$ ของสาร $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ (ก) Ce-L_{III} edge (ข) Y-K edge

(Yamazaki et al., 2000)

Ohashi et al. (1998) ศึกษา Local structure รอบ ๆ Ce และ Gd ใน CeO_2 ที่ได้ปด้วย Gd_2O_3 เพื่อหาตำแหน่งของช่องว่างออกซิเจนรอบ ๆ ไอออนของ Ce และ Gd พบว่ารูปร่างของสเปกตรัม XANES ที่ Ce-L_{III} edge ของสารที่ได้ปมีพีคเกิดขึ้น 2 พีค และมีความแตกต่างของพลังงานระหว่างทั้งสองพีคเหมือนกับของ CeO_2 ดังนั้นไอออนของ Ce ส่วนใหญ่ในสารที่ได้ปจึงเป็น Ce^{4+} จากการวิเคราะห์โครงสร้าง EXAFS ของสารที่ได้ป พบว่าสเปกตรัม $\chi(R)$ ที่ Ce-L_{III} edge มีแอมพลิจูดของ shell ที่ 2 ซึ่งสัมพันธ์กับระยะห่างระหว่างอะตอม Ce-(Ce,Gd) ลดลงเมื่อปริมาณตัวได้ปมากขึ้น ซึ่งโดยทั่วไปแล้วการที่แอมพลิจูดในสเปกตรัม $\chi(R)$ ลดลงอาจเกิดได้จากการมีเลขโคออร์ดิเนตลดลง หรือการมี Structural disorder เพิ่มมากขึ้น ดังนั้นการที่แอมพลิจูดของสารที่ได้ปลดลงจึงน่าจะเกิดจาก Disorder ของตำแหน่งของไอออนตัวได้ป เพราะไม่พบการเปลี่ยนแปลงเลขโคออร์ดิเนตเฉลี่ยของ Ce ที่อยู่ใน shell ที่ 2 เช่นเดียวกับสเปกตรัม $\chi(R)$ ที่ Gd-L_{III} edge ก็มีแอมพลิจูดของ shell ที่ 2 ซึ่งสัมพันธ์กับระยะห่างระหว่างอะตอม Gd-(Gd,Ce) ลดลงเมื่อปริมาณตัวได้ป มากขึ้นเช่นเดียวกัน ซึ่งสามารถอธิบายได้จาก Disorder effect เช่นกัน นอกจากนี้ยังพบว่าทั้งระยะห่างระหว่างอะตอม Ce-O และ Gd-O ซึ่งอยู่ใน shell ที่ 1 ลดลงเมื่อปริมาณตัวได้ปมากขึ้น แสดงว่าไอออนของออกซิเจนที่อยู่ใกล้กับช่องว่างออกซิเจนที่อยู่รอบไอออน Ce และ Gd เกิดการขยับตัวไปทางช่องว่างออกซิเจนที่อยู่ใกล้กัน จึงทำให้ทั้งระยะห่างระหว่างอะตอม Ce-O และ Gd-O ลดลง

Li and Chen (1994) ศึกษาผลของตัวได้ปที่มีประจุ 3+ ได้แก่ Gd^{3+} , Y^{3+} , Fe^{3+} และ Ga^{3+} (มีขนาดไอออนลดลงตามลำดับ) ในการ stabilize ZrO_2 โดยเทคนิค XAS พบว่าในสารละลายของแข็งของ ZrO_2 นั้น Zr มี Local structure เฉพาะตัวโดยไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวได้ป แต่ขึ้นอยู่กับเฟสของสาร ในขณะที่ Local environment ของตัวได้ปในสารละลายของแข็งของ ZrO_2 ไม่ขึ้นอยู่กับเฟส โดยตัวได้ปแต่ละชนิดจะมี Oxygen polyhedron เฉพาะตัว (MO_6 ในกรณีของ Undersized dopant และ MO_8 ในกรณีของ Oversized dopant) และมีระยะห่างระหว่างอะตอม M-O ต่างจากระยะห่างระหว่างอะตอม Zr-O นอกจากนี้ยังพบว่า Gd^{3+} , Y^{3+} , Fe^{3+} และ Ga^{3+} เกิดสารละลายของแข็งกับ ZrO_2 และมี cation-cation distance เท่ากับ Host matrix โดย Undersized dopant จะทำให้ไอออนบวกของตัว Host ที่อยู่รอบ ๆ เกิดการบิดเบี้ยวของโครงสร้าง (Distortion) มากกว่า Oversized dopant ซึ่งในกรณีที่ใช้ Oversized dopant จะทำให้ช่องว่างออกซิเจนที่เกิดขึ้นเข้าไปอยู่ใกล้กับ Zr^{4+} แต่กรณีที่ใช้ Undersized dopant จะทำให้ช่องว่างออกซิเจนที่เกิดขึ้นเข้าไปอยู่ใกล้กับไอออนของตัวได้ป 2 ตัว ซึ่งส่งผลต่อ Stabilization effect ที่แตกต่างกันของ Oversized และ Undersized trivalent dopant

2.8.2 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

เทคนิคการทดลอง X-ray Photoelectron (XPS) เป็นเทคนิคหนึ่งทาง Spectroscopy ที่ใช้ศึกษาองค์ประกอบ (Elemental composition) สถานะทางเคมี (Chemical state) และ Electronic state ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยศึกษาจากค่า Binding energy ของโฟโตอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจากอะตอมในสารตัวอย่าง

2.8.2.1 หลักการ

พลังงานของโฟตอนของรังสีเอ็กซ์สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ดังนี้

$$E = h\nu \quad (2.9)$$

โดยที่ h คือค่าคงที่ของพลังค์ (6.62×10^{-23} J.s) และ ν คือความถี่ของรังสีเอ็กซ์ (Hz)

เมื่ออะตอมภายในโมเลกุลของสาร ดูดกลืนพลังงานโฟตอนจากรังสีเอ็กซ์ จะทำให้เกิดปรากฏการณ์ Photoelectric หรืออาจเรียกว่า Photoemission โดยอะตอมถูกไอออไนซ์ (Ionized) และอิเล็กตรอนหลุดออกไปจากอะตอมเป็น Free electron ที่เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron) ซึ่งเขียนให้อยู่ในรูปของสมการเมื่ออะตอม A ดูดกลืนพลังงานโฟตอนจากรังสีเอ็กซ์ ได้ดังนี้



หรือเขียนให้อยู่ในรูปของพลังงานได้ว่า

$$E(A) + h\nu \rightarrow E(A^+) + E(e^-) \quad (2.11)$$

และเนื่องจากพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอน คือพลังงานจลน์ (Kinetic energy, KE) หรือ $E(e^-) = KE$ จึงสามารถเขียนสมการใหม่ให้อยู่ในรูปของพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน

$$KE = h\nu - (E(A^+) - E(A)) \quad (2.12)$$

พจน์สุดท้ายที่อยู่ในวงเล็บ คือ ความแตกต่างของพลังงานระหว่างอะตอมที่ถูกไอออไนซ์ (Ionized atom) และอะตอมที่มีอยู่ในสภาวะปกติ (Neutral atom) ซึ่งเรียกว่า พลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy, BE) ของอิเล็กตรอน ซึ่งก็คือพลังงานที่ต้องใช้เพื่อทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไปเป็นโฟโตอิเล็กตรอน นั่นเอง

$$BE = h\nu - KE \quad (2.13)$$

2.8.2.2 ส่วนประกอบหลักของเครื่องมือ

ส่วนประกอบหลักของเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาด้วยเทคนิค XPS แสดงดังรูปที่ 2.22 ซึ่งมีส่วนประกอบดังนี้

1. แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์

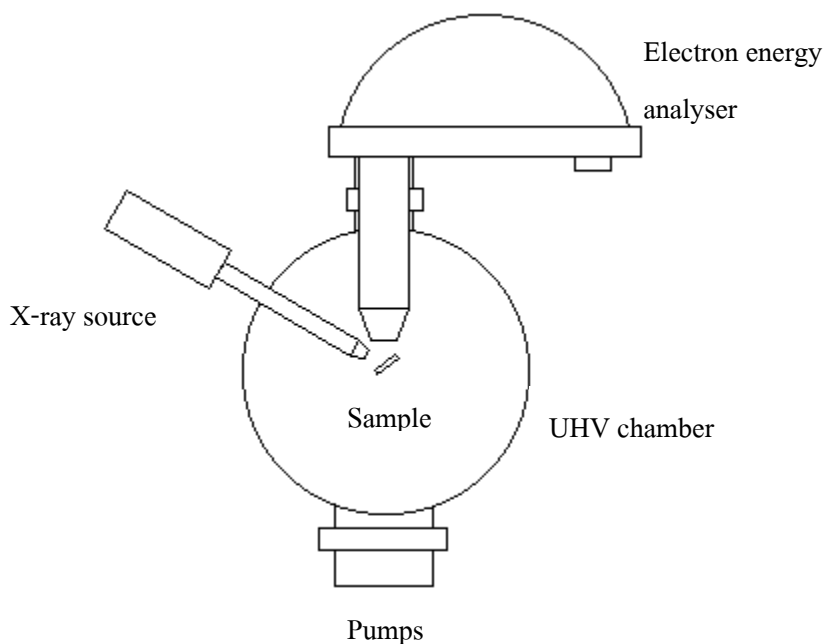
การทดลองด้วยเทคนิค XPS จะต้องใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานคงที่เพียงค่าเดียว (Fixed-energy radiation) ซึ่งแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ที่นิยมใช้มี 2 ชนิด คือ ชนิดที่ใช้อาโนดเป็นอะลูมิเนียม (Al) และแมกนีเซียม (Mg) ซึ่งจะให้รังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานโฟตอน 1486.6 eV (Al K_{α}) และ 1253.6 eV (Mg K_{α}) ตามลำดับ

2. เครื่องมือวัดพลังงานของอิเล็กตรอน (Electron energy analyser)

โฟโตอิเล็กตรอนจะถูกเหวี่ยงมาโดยเลนส์แม่เหล็ก (Magnetic lens) ก่อนที่จะผ่านเข้าไปในเครื่องมือวัดพลังงานที่เป็นชนิด Concentric Hemispherical Analyzer (CHA) หรือ Cylindrical Mirror Analyzer (CMA)

3. สภาวะสุญญากาศ (High vacuum environment)

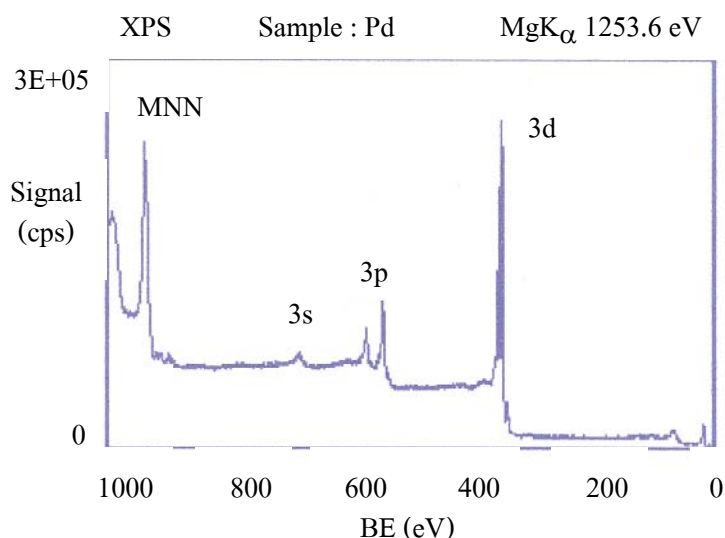
สภาพบรรยากาศภายในเครื่องมือ XPS ต้องเป็นสภาวะสุญญากาศ เพื่อป้องกันไม่ให้โฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยออกมาถูกรบกวนจากการชนกับอะตอมหรือโมเลกุลของแก๊สที่อยู่ในบรรยากาศ



รูปที่ 2.22 แผนภาพแสดงส่วนประกอบหลักของเครื่องมือ XPS
(Queen Mary University of London, www, 2003)

2.8.2.3 สเปกตรัม XPS และการวิเคราะห์

เทคนิค XPS เป็นการศึกษานเฉพาะที่พื้นผิวของสารตัวอย่าง เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ความลึกจากพื้นผิวประมาณ 10 นาโนเมตรเท่านั้น (Wikipedia, WWW, 2009) ที่สามารถถูกกระตุ้นด้วยพลังงานโฟตอน การวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกไปสามารถนำมาวัดเป็นกราฟในรูปของสเปกตรัมที่เป็นชุดของพีค ดังเช่นตัวอย่างสเปกตรัม XPS ของโลหะ Pd ในรูปที่ 2.23 พลังงานยึดเหนี่ยวของพีคที่ปรากฏนั้นเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุทำให้สามารถบ่งบอกถึงชนิดของธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่างได้ ซึ่งสภาวะทางเคมี (Chemical environment) และเลขออกซิเดชันของอะตอมที่ปลดปล่อยโฟโตอิเล็กตรอนออกมาจะมีผลต่อรูปร่างของพีคและค่าพลังงานยึดเหนี่ยว ในขณะที่ความสูงของพีคมีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณของธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ดังนั้นเทคนิค XPS จึงสามารถใช้เพื่อศึกษาองค์ประกอบที่พื้นผิวในรูปแบบการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative analysis) ซึ่งอาจเรียกในอีกชื่อหนึ่งว่า Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)



รูปที่ 2.23 สเปกตรัม XPS ของโลหะ Palladium (Iowa State University, WWW, 2007)

สเปกตรัม XPS เป็นกราฟระหว่างจำนวนอิเล็กตรอนกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนซึ่งได้จากความสัมพันธ์ตามสมการที่ 2.13 โดยสเปกตรัมประกอบด้วย

1. Photoelectron lines

Photoelectron lines เป็นพีกหลักที่มีลักษณะเด่นชัดมากที่สุด ซึ่งโดยทั่วไปจะเป็นพีกที่มีความสมมาตรและมีลักษณะแคบในสเปกตรัม XPS ตัวอย่างเช่น พีก 3s, พีก 3p และพีก 3d ดังแสดงในรูปที่ 2.23

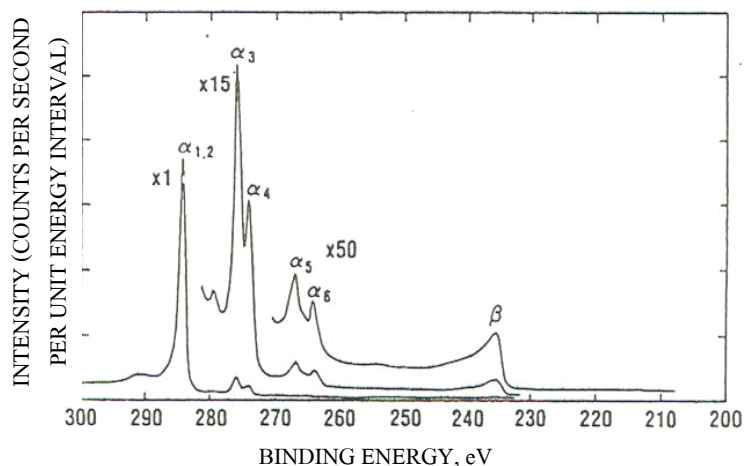
2. Auger lines

Auger lines เป็นกลุ่มของพีกที่มีรูปแบบเฉพาะ แบบที่มักจะพบได้บ่อยมี 4 แบบ คือ KLL, LMM, MNN และ NOO ซึ่งเป็นสัญลักษณ์ที่บ่งบอกถึงสถานะว่างเริ่มต้น (Initial vacancy) และสถานะว่างสุดท้าย (Final vacancy) ในการเกิด Auger process หรือที่เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า 2-electron process ซึ่ง Auger lines แบบที่เกิดในชั้นพลังงานระดับลึกที่มีสถานะสุดท้ายอยู่ต่ำกว่าชั้นวาเลนซ์ โดยปกติจะมีอย่างน้อยหนึ่งพีกที่มีความสูงและความกว้างใกล้เคียงกับ Photoelectron lines ตัวอย่างเช่น พีก MNN ในรูปที่ 2.23 เกิดจาก Auger process ที่มีสถานะว่างเริ่มต้นในชั้น M และมีสถานะว่างสุดท้ายทั้งสองอยู่ในชั้น N

3. X-ray Satellites

รังสีเอ็กซ์ที่ใช้เป็นพลังงานโฟตอน ในการกระตุ้นอะตอมในวัสดุนั้น ไม่ได้เป็นรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานเฉพาะเพียงค่าเดียวเท่านั้น แต่ยังคงมีรังสีเอ็กซ์บางส่วนที่มีพลังงานโฟตอนสูงกว่านั้น ทำให้พีกของโฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดจากการกระตุ้นอะตอมด้วย

พลังงานโฟตอนจากรังสีเอ็กซ์มีกลุ่มของฟลักซ์เกิดขึ้นในช่วงค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำ ซึ่งความสูงและตำแหน่งของฟลักซ์ขึ้นอยู่กับวัสดุที่ใช้เป็นขั้วแอโนดในหลอดรังสีเอ็กซ์ ตัวอย่างและลักษณะของฟลักซ์ที่เป็น X-ray Satellites ที่เกิดจากขั้วแอโนดที่เป็นแมกนีเซียม (Mg) แสดงในรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 ตัวอย่างของฟลักซ์ที่เกิดจาก X-ray Satellites จากขั้วแอโนดที่เป็นแมกนีเซียม (Wagner et al., 1979)

4. X-ray Ghosts

ในบางครั้งรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากธาตุอื่นซึ่งไม่ใช่ธาตุที่เป็นขั้วแอโนดในหลอดรังสีเอ็กซ์สามารถทำให้เกิดการกระตุ้นอะตอมในวัสดุได้ จึงเป็นผลทำให้เกิดฟลักซ์ขนาดเล็กขึ้นในสเปกตรัมได้ ซึ่งฟลักซ์เหล่านี้อาจจะเกิดเนื่องมาจากแมกนีเซียมที่เป็นสารปนเปื้อนในขั้วแอโนดอะลูมิเนียม หรือทองแดงที่เป็นฐานของขั้วแอโนดในหลอดรังสีเอ็กซ์ เป็นต้น

5. Shake-Up Lines

กระบวนการ Photoelectric ไม่ได้ทำให้เกิดไอออนขึ้นเฉพาะใน Ground state เท่านั้น แต่ไอออนนั้นอาจจะยังคงอยู่ใน Excited state ซึ่งมีพลังงานสูงกว่า Ground state เล็กน้อย ซึ่งในกรณีนี้จะทำให้โฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นมีพลังงานจลน์ลดลง โดยพลังงานที่ลดลงนี้มีความสัมพันธ์กับความแตกต่างของพลังงานระหว่าง Ground state และ Excited state และเป็นผลทำให้เกิด Satellite peak ที่พลังงานจลน์ต่ำลง (หรือพลังงานยึดเหนี่ยวสูงขึ้น) เล็กน้อยเมื่อเทียบกับฟลักซ์หลักที่เกิดขึ้น ในกรณีของสารประกอบของธาตุทรานซิชันและแรเอิร์ทที่มีสมบัติเป็น Paramagnetic ดังแสดงในตารางที่ 2.10 ส่วนใหญ่จะมี Shake-Up Lines เกิดขึ้นอย่างชัดเจน โดยอาจจะมีความสูงใกล้เคียงกับความสูงของฟลักซ์หลัก และสามารถเกิดได้มากกว่าหนึ่งฟลักซ์ ซึ่งตำแหน่ง

(ระยะห่างจากพีคหลัก) และความสูงของ Shake-Up Lines ยังสามารถใช้เพื่อศึกษาสภาวะทางเคมี (Chemical state) ของธาตุได้อีกด้วย ในขณะที่สารประกอบที่มีสมบัติเป็น Diamagnetic โดยทั่วไป จะไม่เกิด Shake-Up Lines

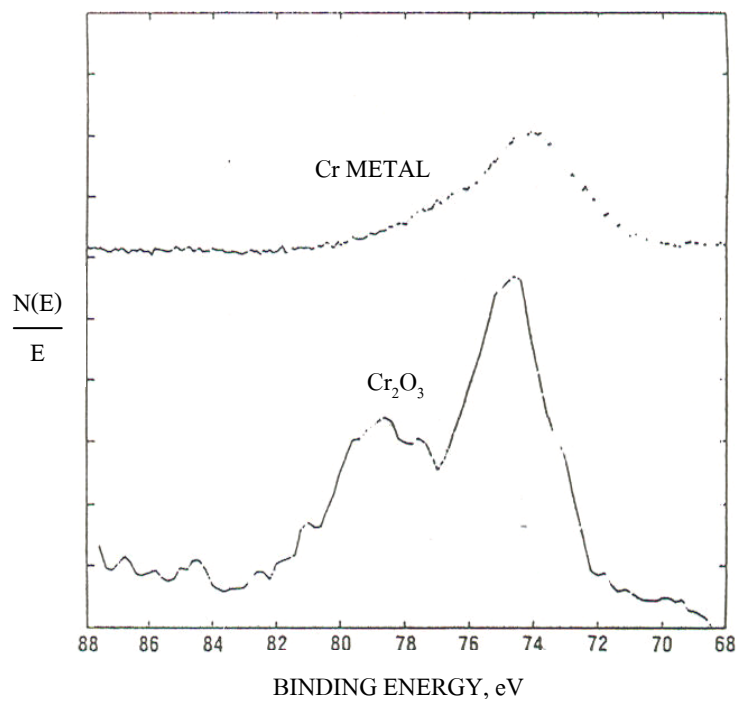
ตารางที่ 2.10 กลุ่มของธาตุทรานซิชันและแอรเอิร์ทที่มีสมบัติ Paramagnetic และ Diamagnetic (Wagner et al., 1979)

เลขอะตอม	สมบัติ Paramagnetic	สมบัติ Diamagnetic
24	$\text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{4+}, \text{Cr}^{5+}$	Cr^{6+}
25	$\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{5+}$	Mn^{7+}
26	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6, \text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$
27	$\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	$\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3, \text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$
28	Ni^{2+}	$\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$
42	$\text{Mo}^{4+}, \text{Mo}^{5+}$	$\text{Mo}^{6+}, \text{MoS}_2, \text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$
58	Ce^{3+}	Ce^{4+}
59-70	สารประกอบของ Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy Ho, Er, Tm, Yb	-

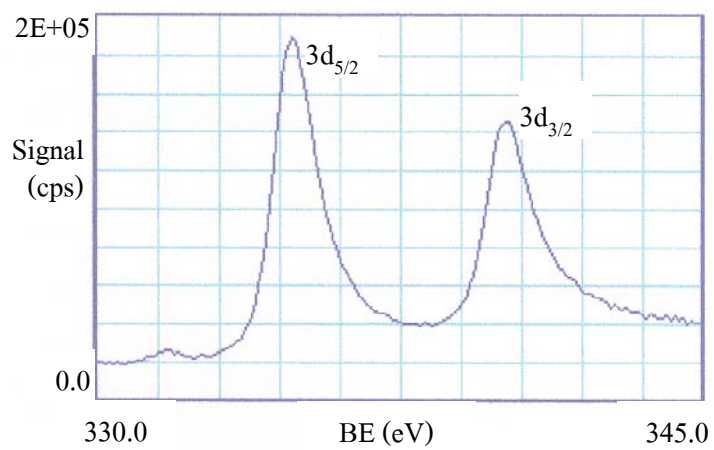
6. Multiplet Splitting

การที่อิเล็กตรอนหลุดออกไปจากชั้นพลังงานระดับลึกของอะตอมที่มี spin คือ มีอิเล็กตรอนเดี่ยว (Unpaired electron) อยู่ในชั้นวาเลนซ์ (Valence level) จะทำให้เกิดสถานะว่าง (Vacancy) ขึ้น ซึ่งการเกิด Coupling ระหว่างอิเล็กตรอนเดี่ยวที่เกิดขึ้นใหม่หลังจากการเกิด Photoemission ในชั้น s กับอิเล็กตรอนเดี่ยวที่อยู่ในอะตอม จะทำให้เกิดไอออนที่มี Configuration 2 แบบ และมีพลังงานเป็น 2 ค่า จึงเป็นผลทำให้ Photoelectron line เกิดการแยกออกเป็น 2 พีคย่อย ดังแสดงในรูปที่ 2.25

การแยกเป็นพีคย่อยนี้สามารถเกิดขึ้นได้จากการไอออไนซ์ในชั้นอื่น เช่น p, d และ f ด้วยเช่นกัน ซึ่งมีการเกิดที่ซับซ้อนมากกว่าการเกิดในชั้น s ดังที่เห็นได้จากรูปที่ 2.23 ว่าพีค 3p และ 3d เกิดการแยกออกเป็น 2 พีคย่อย ซึ่งรูปที่ 2.26 แสดงภาพขยายของพีค 3d ที่เกิดการแยกออกเป็น 2 พีคย่อย เนื่องจากการเกิด Spin-orbit coupling ซึ่งเกิดขึ้นกับอิเล็กตรอนที่อยู่ใน Orbital ที่มี Orbital angular momentum ($l \neq 0$) โดยเป็นการเกิด Coupling ระหว่าง Magnetic field of spin (s) กับ Angular momentum (l)

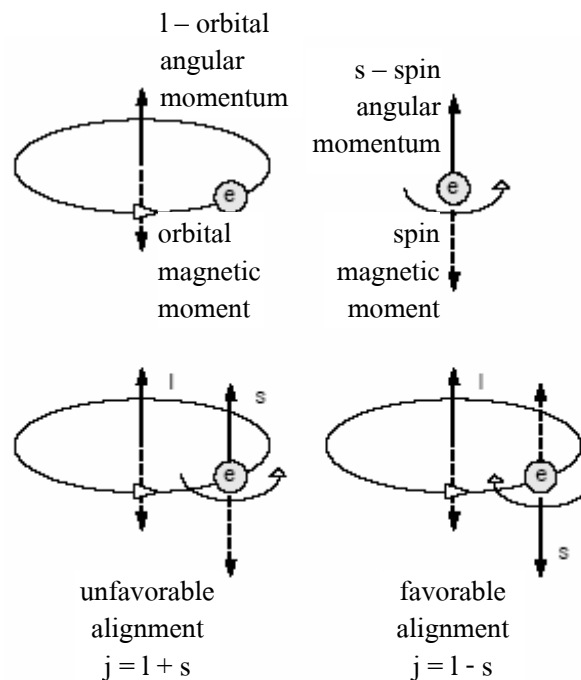


รูปที่ 2.25 Multiplet splitting ที่ฟีด 3s ในสเปกตรัม XPS ของโครเมียม (Wagner et al., 1979)



รูปที่ 2.26 Spin-orbit splitting ที่ฟีด 3d ในสเปกตรัม XPS ของโลหะ Palladium
(Iowa State University, WWW, 2007)

ตัวอย่างเช่น การเกิด Spin-orbit splitting ที่พีค 3d ของโลหะ Palladium ทำให้แยกออกเป็น 2 พีคที่มีสัดส่วนความสูงของพีคเท่ากับ 3:2 ซึ่งเกิดขึ้นจากการเกิด Spin-orbit coupling ในสถานะสุดท้าย (Final state) นั้น เมื่อพิจารณาจากการจัดเรียงอิเล็กตรอน (Electronic configuration) ของโลหะ Palladium ในสถานะเริ่มต้น (Initial state) คือ $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} (4s)^2 (4p)^6 (4d)^{10}$ ซึ่งทุกชั้นย่อย (Sub-shell) มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มทั้งหมด แต่หลังจากการเกิด Photoemission ที่ทำให้อิเล็กตรอนในชั้นย่อย 3d หลุดออกไปแล้ว การจัดเรียงอิเล็กตรอนในสถานะสุดท้ายจึงกลายเป็น $(3d)^9$ และเนื่องจาก d-orbital มี Orbital angular momentum ไม่เท่ากับศูนย์ ($l = 2$) ดังนั้นจึงทำให้เกิดการ Coupling ระหว่าง Spin ของอิเล็กตรอนเดี่ยว (Unpaired spin) กับ Orbital angular momentum ดังแสดงในแผนภาพในรูปที่ 2.27 ขณะที่ใน s-orbital ซึ่งไม่มี Orbital angular momentum ($l = 0$) จะไม่เกิด Spin-orbit coupling เหมือนกับใน p, d และ f-orbital



รูปที่ 2.27 การเกิด Spin-orbit coupling ของอิเล็กตรอน (Michigan State University, WWW, 2007)

ตารางที่ 2.11 เลขควอนตัม สัญลักษณ์ที่ใช้ทางเคมีและสัญลักษณ์ที่ใช้ทางรังสีของชั้นพลังงาน
ในอะตอมของวัสดุ (Michigan State University, WWW, 2007)

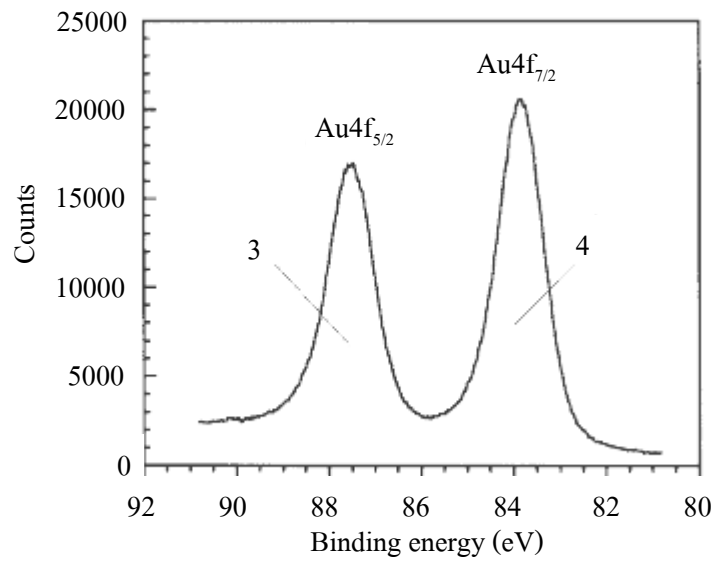
เลขควอนตัม				สัญลักษณ์ที่ใช้ ทางเคมี (n l _j)	สัญลักษณ์ที่ใช้ ทางรังสี
n	l	s	j*		
1	0	$\pm 1/2$	1/2	1s _{1/2}	K ₁
2	0	$\pm 1/2$	1/2	2s _{1/2}	L ₁
2	1	+1/2	3/2	2p _{3/2}	L ₂
2	1	-1/2	1/2	2p _{1/2}	L ₃
3	0	$\pm 1/2$	1/2	3s	M ₁
3	1	-1/2	1/2	3p _{1/2}	M ₂
3	1	+1/2	3/2	3p _{3/2}	M ₃
3	2	-1/2	3/2	3d _{3/2}	M ₄
3	2	+1/2	5/2	3d _{5/2}	M ₅

* j คือ Total angular momentum โดยมีค่าเท่ากับ $|l \pm s|$

สัญลักษณ์ที่เขียนแทนฟิสิกในสเปกตรัม XPS ที่เกิดจากกระบวนการ Photoemission ในแต่ละชั้นย่อยของอะตอมในวัสดุ แสดงในตารางที่ 2.11 โดยระดับการเกิด Spin-orbit splitting ที่แต่ละค่า j หาได้จากความสัมพันธ์ตามสมการ

$$\text{Degeneracy} = 2j + 1 \quad (2.14)$$

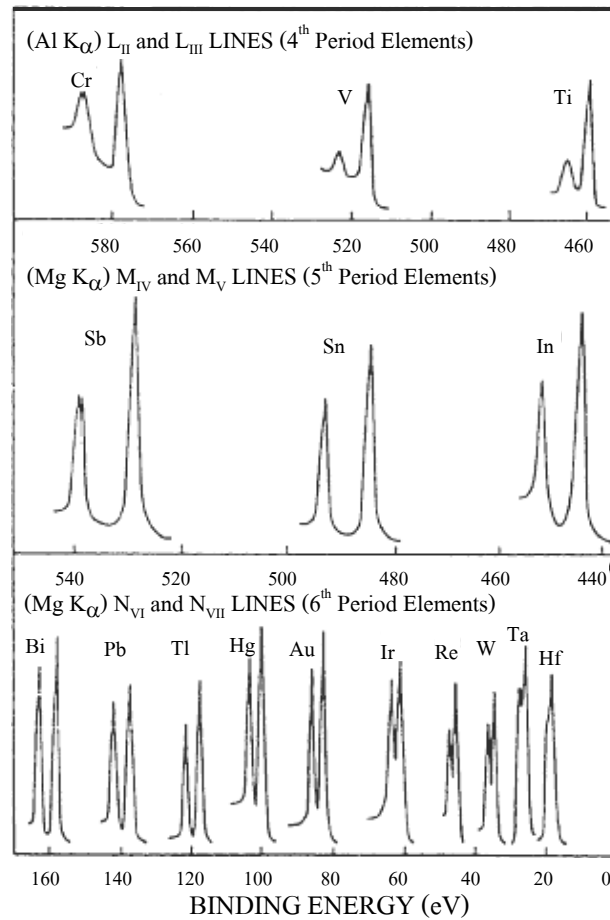
ค่า Degeneracy สามารถบ่งบอกถึงสัดส่วนความสูงของฟิสิกย่อยแต่ละฟิสิกที่เกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.28 และตารางที่ 2.12 นอกจากนี้ขนาด (Magnitude) ของการเกิด Spin-orbit splitting ยังเพิ่มขึ้นตามเลขอะตอมของธาตุอีกด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.29 แต่จะลดลงตามระยะห่างจากนิวเคลียสของอะตอม เนื่องจากการเกิด Electron shielding มากขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 2.28 ระดับการเกิด Spin-orbit splitting ที่พีค 4f ในสเปกตรัม XPS ของทอง
(Michigan State University, WWW, 2007)

ตารางที่ 2.12 ระดับการเกิด Spin-orbit splitting ที่แต่ละชั้นย่อยในสเปกตรัม XPS
(Michigan State University, WWW, 2007)

ชั้นย่อย	j	Degeneracy
s	1/2	-
p	1/2, 3/2	2, 4 หรือ 1:2
d	3/2, 5/2	4, 6 หรือ 2:3
f	5/2, 7/2	6, 8 หรือ 3:4



รูปที่ 2.29 ขนาดการเกิด Spin-orbit splitting ในสเปกตรัม XPS ของธาตุต่าง ๆ

(Michigan State University, WWW, 2007)

2.8.2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการค้นคว้าพบว่า มีนักวิจัยหลายกลุ่มที่ได้ทำการวิจัยในเรื่องการศึกษาเลขออกซิเดชันและโครงสร้างในระดับอะตอมของสารด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Zhu, Hirata, and Muramatsu (1992) ได้ศึกษาการแยกเฟสใน 12 mol% CeO_2 -doped ZrO_2 ที่ผ่านการ Heat treatment ใน H_2/Ar gas โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของ Ce และ Zr ด้วย XPS พบว่าการ Heat treatment ใน H_2/Ar gas จะทำให้สารเกิดการรีดิวส์ เนื่องจากฟลักที่เป็นของ Ce^{4+} ลดลงอย่างเห็นได้ชัด และลักษณะของสเปกตรัมที่เป็นของ Ce^{3+} เกิดชัดเจนมากขึ้น

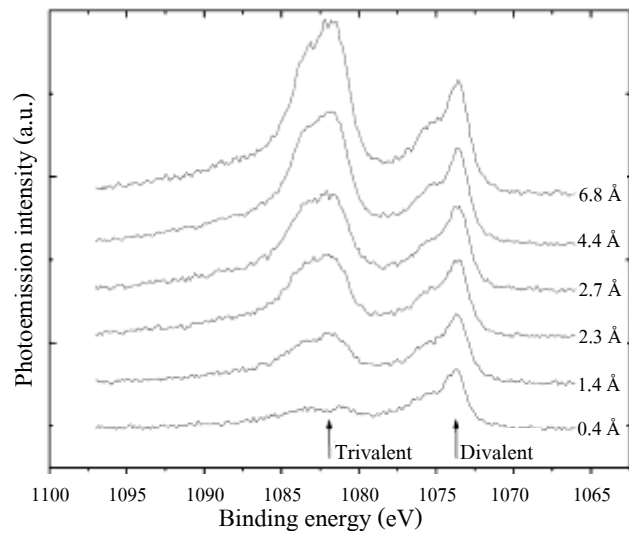
Idriss et al. (1995) ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของ Acetaldehyde กับ CeO_2 และ CeO_2 – supported catalyst พบว่า CeO_2 ที่ไม่ถูกรีดิวซ์ จะทำให้ Ce(3d) XPS spectrum มีพีคเกิดขึ้น 6 พีคที่เป็นของ Ce^{4+} แต่ CeO_2 ที่ถูกรีดิวซ์โดยการเผาที่ 400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงใน H_2 1 atm จะทำให้ Ce(3d) XPS spectrum มีพีคที่เป็นของ Ce^{3+} เกิดเพิ่มขึ้นมาอีก 2 พีคที่ Binding energy เท่ากับ 885 และ 903.7 eV ดังนั้นในการเผาที่ดักชันจะทำให้ Ce^{4+} บางส่วนถูกรีดิวซ์ไปเป็น Ce^{3+} จึงทำให้มี Ce^{3+} เกิดอยู่ร่วมกับ Ce^{4+} ใน Reduced CeO_2 sample

Craciun, Daniell, and Knozinger (2002) ได้ศึกษาผลของโครงสร้างของ CeO_2 ต่อความไวในการเกิดปฏิกิริยาของ Supported Pd catalyst ที่ใช้ใน Methane steam reforming พบว่า CeO_2 จะมี Ce(3d) XPS spectrum ที่มีพีคเกิดขึ้น 6 พีคที่ Binding energy สูงสุดที่ 917.3 eV และ Binding energy ต่ำสุดที่ 884.6 eV ส่วน Ce^{3+}O_x ที่ใช้เป็นสารอ้างอิงของ Ce^{3+} มีพีคสูงสุดเกิดขึ้นที่ 886.5 eV และจากการวิเคราะห์สารตัวอย่างพบว่ามีพีคเกิดขึ้นของพีคที่ 886.5 eV และการลดลงของความสูงของพีคที่ 884.6 และ 917.3 eV ซึ่งแสดงถึงการเกิดรีดักชันของ Ce^{4+} ไปเป็น Ce^{3+}

Sameshima, Hirata, and Ehira (2006) ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุ Sm-doped Ceria ภายใต้สภาวะความดันของออกซิเจนต่ำ หลังจากนำวัสดุไปเผาที่ 1500°C ในอากาศเป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่า Ce(3d) XPS spectrum มีพีคเกิดขึ้น 6 พีคที่ Binding energy เท่ากับ 883, 889, 899, 901, 908 และ 917 eV ตามลำดับ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของ 3d electron ของ Ce^{4+} แต่เมื่อนำวัสดุไปเผาอีกครั้งหนึ่งที่ 700°C ใน $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ gas ภายใต้ความดันของออกซิเจน 10^{-15} Pa พบว่า Ce(3d) XPS spectrum มีพีคเกิดขึ้น 4 พีคเท่านั้น ที่ Binding energy เท่ากับ 882, 887, 900 และ 905 eV ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของ 3d electron ของ Ce^{3+}

Suga et al. (2000) ได้ศึกษา Electronic state ของ Sm_4As_3 และ Sm_4Bi_3 พบว่า Sm 3d XPS spectra ในส่วนที่เป็น $3d_{5/2}$ และ $3d_{3/2}$ ของ Sm^{3+} เกิดที่ Binding energy 1085 และ 1110 eV ตามลำดับ ในขณะที่ของ Sm^{2+} จะเกิดที่ Binding energy 1075 และ 1100 eV ตามลำดับ

Juel et al. (2006) ได้ศึกษาความสัมพันธ์ของเลขออกซิเดชันของ Sm กับความหนาของ Sm ที่เคลือบลงไปบน Ag foil พบว่า Sm ($3d_{5/2}$) XPS spectra ของ Ag foil ที่เคลือบด้วย Sm ที่ความหนาต่าง ๆ กัน มีพีคเกิดขึ้น 2 พีคที่ Binding energy 1082 eV ซึ่งเป็นของ Sm^{3+} และ 1074 eV ซึ่งเป็นของ Sm^{2+} ดังแสดงในรูปที่ 2.30 โดยความสูงของพีคที่ 1082 eV จะเพิ่มมากขึ้นหรือกล่าวได้ว่าปริมาณ Sm^{3+} จะเพิ่มมากขึ้น เมื่อ Sm ที่เคลือบลงไปมีความหนามากขึ้น



รูปที่ 2.30 สเปกตรัม XPS ที่ Sm 3d_{5/2} ของชั้น Sm ที่มีความหนาต่าง ๆ
 ที่เคลือบลงบน Ag foil (Juel et al., 2006)

Nakayama, Kondoh, and Ohta (2006) ได้ศึกษาเลขออกซิเดชันของอะตอม Sm ที่เคลือบลงบน Cu substrate พบว่า Sm (3d_{5/2}) XPS spectra ของ Cu substrate ที่เคลือบด้วย Sm ที่ความหนาต่าง ๆ กัน มีพีคเกิดขึ้น 2 พีคที่ Binding energy 1081.5 eV ซึ่งเป็นของ Sm³⁺ และ 1073.5 eV ซึ่งเป็นของ Sm²⁺ โดยสามารถหาเลขออกซิเดชันเฉลี่ยของอะตอม Sm ได้จากอัตราส่วนความสูงของพีค Sm (3d_{5/2}) ที่เกิดจาก Sm²⁺ (1073.5 eV) และ Sm³⁺ (1081.5 eV)

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุและสารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง แสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ประเภทสาร	ชื่อการค้า	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
สารตั้งต้น	Cerium (III) nitrate hexahydrate	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99%	Aldrich
	Samarium (III) nitrate hexahydrate	$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.9%	Aldrich
	Gadolinium (III) nitrate hexahydrate	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.9%	Aldrich
สารตกตะกอน	Ammonium Carbonate	$(NH_4)_2CO_3$	-	Riedel-de Haën
	Ammonium Hydrogen Carbonate	NH_4HCO_3	-	CARLO ERBA
	Hexamethylenetetramine	$(CH_2)_6N_4$	-	UNILAB
สารมาตรฐาน	Cerium (IV) oxide	CeO_2	99.9%	Aldrich
	Samarium (III) oxide	Sm_2O_3	99.9%	Aldrich
	Gadolinium (III) oxide	Gd_2O_3	99.9%	Aldrich

3.2 อุปกรณ์การทดลอง

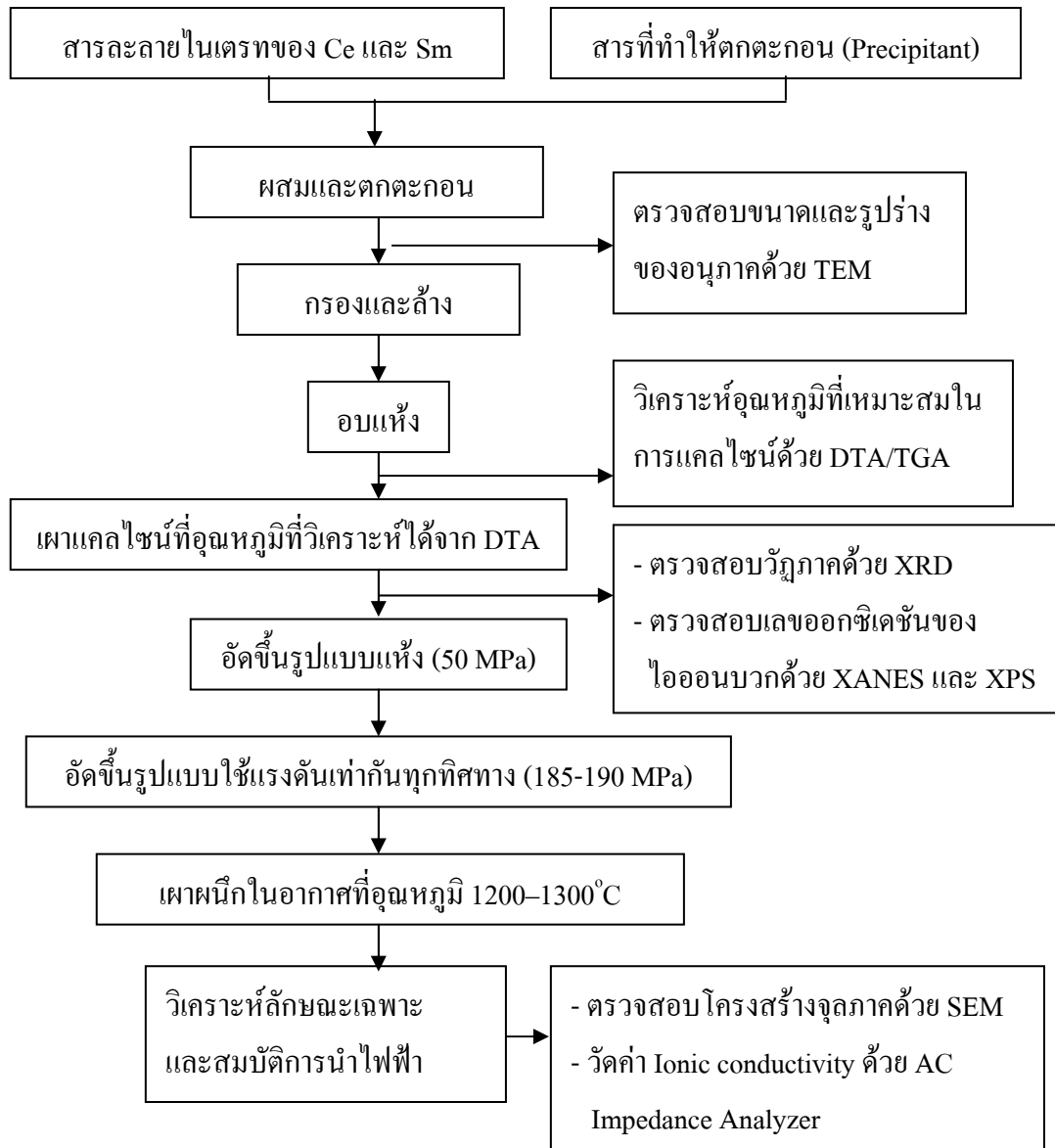
เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง วิเคราะห์และทดสอบแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

อุปกรณ์	ผู้ผลิต	แบบ/รุ่น
Hydraulic Press	Carver	2702
Cold Isostatic Press (CIP)	Convum Corp	CIP-50x2000
Scanning Electron Microscope (SEM)	JEOL	JSM-6400
Transmission Electron Microscope (TEM)	JEOL	JEM 2010
X-Ray Diffractometer (XRD)	Bruker	D5005
Simultaneous Thermal Analyzer (STA)	TA Instruments	SDT 2960
Impedance Analyzer	Solartron	SI 1260

3.3 วิธีการทดลอง

ขั้นตอนและวิธีการทดลอง แสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนและวิธีการทดลอง

จากรูปสามารถแบ่งเป็นขั้นตอนและวิธีการทดลองโดยละเอียด ดังนี้

3.3.1 การเตรียมผงตัวอย่าง

เตรียมผงอนุภาค CeO_2 ที่ได้ปด้วย Sm_2O_3 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมจากการผสมสารละลายในเตรทของซีเรียมและซามาเรียมกับสารที่ช่วยให้ตกตะกอน ได้แก่ แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (Ammonium Hydrogen Carbonate, AHC) แอมโมเนียมคาร์บอเนต (Ammonium Carbonate, AC) หรือเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน (Hexamethylenetetramine, HMT) ด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) พร้อมกับการให้ความร้อนด้วยแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) และตั้งทิ้งไว้ (Aging) ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ จากนั้นนำมากรองและล้างด้วย Deionized water 4 ครั้ง แล้วล้างครั้งสุดท้ายด้วยเอทานอล และอบแห้ง ในงานวิจัยนี้จะใช้ชื่อของผงอนุภาค $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ เป็น $xSmDC$ โดย x คือ ปริมาณของตัวโด๊ปที่เป็นเปอร์เซ็นต์โดยอะตอม ตัวอย่างเช่น $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ ใช้ชื่อย่อว่า $20SmDC$ เป็นต้น และเลือกใช้สาร $20SmDC$ เป็นสารตัวอย่างในการศึกษาเรื่องการสังเคราะห์สาร เนื่องจากใช้ปริมาณในการโด๊ป 20% โดยอะตอม ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยของปริมาณในการโด๊ปของสารที่ศึกษาในงานวิจัยนี้

3.3.1.1 กรณีที่ใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตและแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตเป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน

1. ละลายซีเรียมและซามาเรียมในเตรทเฮกซะไฮเดรท (RE(NO₃)₃·6H₂O RE = Ce และ Sm) ลงใน Deionized water และผสมสารละลายทั้งสองเข้าด้วยกันให้มีความเข้มข้นรวมตามที่กำหนด
2. ละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (AHC) หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต (AC) ลงใน Deionized water ให้มีความเข้มข้นตามที่กำหนด
3. ให้ความร้อนสารละลายในข้อ 2 ด้วยแผ่นให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา
4. หยดสารละลายเกลือในเตรทลงในสารละลายในข้อ 3 ที่มีปริมาตรเท่ากันด้วยความเร็ว 3–4 มิลลิลิตรต่อนาที พร้อมกับการกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก จากนั้นตั้งทิ้งไว้ (Aging) ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาในเวลาที่กำหนด
5. กรองตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนผ่านกระดาษกรองด้วยวิธี Suction filtration (ใช้กระดาษกรองรูเปิด 0.2 ไมครอนวางซ้อนกับกระดาษกรองรูเปิด 1 ไมครอน เพื่อให้สามารถกรองอนุภาคขนาดเล็กได้ดีขึ้น)
6. ล้างตะกอนด้วย Deionized water 4 ครั้ง แล้วล้างครั้งสุดท้ายด้วยเอทานอล
7. อบตะกอนที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
8. บดด้วยโกร่ง

ตารางที่ 3.3 แสดงความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของสารที่สังเคราะห์โดยใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนต (AC) เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน

ชื่อของสารสังเคราะห์	ความเข้มข้นรวมของสารละลายเกลือในเตรท (โมลาร์)	ความเข้มข้นของสารละลาย AC (โมลาร์)	อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา (°C)	เวลา aging (ชั่วโมง)
xREDC_AC10_70C1h	0.15	1.0	70	1
xREDC_AC15_70C1h	0.15	1.5	70	1
xREDC_AC20_70C1h	0.15	2.0	70	1
xREDC_AC15_70C1h_Inverse*	0.15	1.5	70	1
xREDC_AC15_70C15min	0.15	1.5	70	0.25
xREDC_AC15_50C1h	0.15	1.5	50	1
xREDC_AC15_Tr1h	0.15	1.5	อุณหภูมิห้อง	1

* สูตรนี้ให้ความร้อนสารละลายเกลือในเตรทด้วยแผ่นให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา แล้วหยุดสารละลาย AC ลงไปในสารละลายเกลือในเตรทแทน

ตารางที่ 3.3 แสดงสภาวะในการสังเคราะห์ที่ใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนต (AC) เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน ดังนี้

1. ปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลาย AC เพื่อศึกษารูปร่างและลักษณะของอนุภาค รวมทั้งวิฤภาคของสารที่สังเคราะห์ได้ เมื่อใช้อัตราส่วนจำนวนโมลของสารละลาย AC ต่อสารละลายเกลือในเตรทต่างกัน
2. ปรับเปลี่ยนวิธีในการหยุดสารละลายโดยใช้สารละลาย AC หยุดลงไปในสารละลายเกลือในเตรทแทน เพื่อศึกษารูปร่างและลักษณะของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ รวมทั้งวิฤภาคของสารที่สังเคราะห์ได้
3. ปรับเปลี่ยนเวลาในการ Aging เพื่อศึกษารูปร่างและลักษณะของอนุภาค รวมทั้งวิฤภาคของสารที่สังเคราะห์ได้
4. ปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาจาก 70°C ลดลงเป็น 50°C และอุณหภูมิห้อง เพื่อศึกษารูปร่างและลักษณะของอนุภาค รวมทั้งวิฤภาคของสารที่สังเคราะห์ได้ เมื่อใช้อุณหภูมิในการปฏิกิริยาที่ต่ำลง

ตารางที่ 3.4 แสดงความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของสารที่สังเคราะห์โดยใช้แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (AHC) เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน

ชื่อย่อของสารสังเคราะห์	ความเข้มข้นรวมของสารละลายเกลือไนเตรท (โมลาร์)	ความเข้มข้นของสารละลาย AHC (โมลาร์)	อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา (°C)	เวลา aging (ชั่วโมง)
xREDC_AHC5_60C1h	0.1	0.5	60	1
xREDC_AHC15_60C1h*	0.15	1.5	60	1
xREDC_AHC15_70C1h*	0.15	1.5	70	1
xREDC_AHC5_60C1h_Inverse**	0.1	0.5	60	1

* สูตรนี้ใช้ความเข้มข้นของสารละลายเหมือนกับกรณีที่ใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน

** สูตรนี้ให้ความร้อนสารละลายเกลือไนเตรทด้วยแผ่นให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา แล้วหยดสารละลาย AHC ลงไปในสารละลายเกลือไนเตรทแทน

ตารางที่ 3.4 แสดงสถานะในการสังเคราะห์ที่ใช้แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (AHC) เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน ดังนี้

1. ปรับเปลี่ยนอัตราส่วนจำนวนโมลของสารละลายเกลือไนเตรทต่อสารละลาย AHC จาก 0.1:0.5 โมลาร์ เป็น 0.15:1.5 โมลาร์ให้เท่ากับกรณีที่ใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตเป็นสารตกตะกอน เพื่อศึกษารูปร่างและลักษณะของอนุภาค รวมทั้งวิถุภาคของสารที่สังเคราะห์ได้

2. ปรับเปลี่ยนอัตราส่วนจำนวนโมลของสารละลายเกลือไนเตรทต่อสารละลาย AHC จาก 0.1:0.5 โมลาร์ เป็น 0.15:1.5 โมลาร์ รวมทั้งใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับกรณีที่ใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตเป็นสารตกตะกอน เพื่อศึกษารูปร่างและลักษณะของอนุภาค รวมทั้งวิถุภาคของสารที่สังเคราะห์ได้

3. ปรับเปลี่ยนวิธีในการหยดสารละลายโดยใช้สารละลาย AHC หยดลงไปในสารละลายเกลือไนเตรทแทน เพื่อศึกษารูปร่างและลักษณะของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ รวมทั้งวิถุภาคของสารที่สังเคราะห์ได้

3.3.1.2 กรณีที่ใช้เฮกซะเมทิลลีนเตตระมีนเป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน

1. ละลายซีเรียมและซามาเรียมไนเตรทเฮกซะไฮเดรท ($\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ RE = Ce และ Sm) ลงใน Deionized water และผสมสารละลายทั้งสองเข้าด้วยกันให้มีความเข้มข้นรวมตามที่กำหนด
2. ละลายเฮกซะเมทิลลีนเตตระมีนลงใน Deionized water ให้มีความเข้มข้นตามที่กำหนด
3. ผสมสารละลายจากข้อ 1 และข้อ 2 ที่มีปริมาตรเท่ากันด้วย Magnetic stirrer
4. ให้ความร้อนสารละลายในข้อ 3 ด้วยแผ่นให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยา พร้อมกับการกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก จากนั้นตั้งทิ้งไว้ (Aging) ที่อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาในเวลาที่กำหนด
5. กรองตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนผ่านกระดาษกรองด้วยวิธี Suction filtration (ใช้กระดาษกรองรูเปิด 0.2 ไมครอนวางซ้อนกับกระดาษกรองรูเปิด 1 ไมครอน)
6. ล้างตะกอนด้วย Deionized water 4 ครั้ง แล้วล้างครั้งสุดท้ายด้วยเอทานอล
7. อบตะกอนที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
8. บดด้วยโกร่ง

ตารางที่ 3.5 แสดงความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของสารที่สังเคราะห์โดยใช้เฮกซะเมทิลลิโนเตตระมีน (HMT) เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน

ชื่อย่อของสารสังเคราะห์	ความเข้มข้นรวมของสารละลายเกลือไนเตรท (โมลาร์)	ความเข้มข้นของสารละลาย HMT (โมลาร์)	อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา (°C)	เวลา aging (ชั่วโมง)
xREDC_HMT5_100C2h	0.015	0.5	100	2
xREDC_HMT5_100C1h	0.015	0.5	100	1
xREDC_HMT5_Tr48h	0.015	0.5	อุณหภูมิห้อง	48
xREDC_HMT5_80C2h+Tr12h *	0.015	0.5	80	2
			อุณหภูมิห้อง	12
xREDC_HMT5_80C2h+Tr24h *	0.015	0.5	80	2
			อุณหภูมิห้อง	24
xREDC_HMT15_100C90min**	0.15	1.5	100	1.5
xREDC_HMT5_100C2h_Drip***	0.015	0.5	100	2

* 2 สูตรนี้ตั้งทิ้งไว้ (Aging) ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องต่ออีกเป็นเวลา 12 และ 24 ชั่วโมงตามลำดับ

** สูตรนี้ใช้ความเข้มข้นของสารละลายเหมือนกับกรณีที่ใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน

*** สูตรนี้ให้ความร้อนสารละลาย HMT ด้วยแผ่นให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาแล้วหยุดสารละลายเกลือไนเตรทลงไป

ตารางที่ 3.5 แสดงสภาวะในการสังเคราะห์ที่ใช้เฮกซะเมทิลลิโนเตตระมีน (HMT) เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน ดังนี้

1. ปรับเปลี่ยนเวลาในการ Aging เพื่อศึกษารูปร่างและลักษณะของอนุภาค รวมทั้งวิถุภาคของสารที่สังเคราะห์ได้
2. ปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา เพื่อศึกษารูปร่างและลักษณะของอนุภาค รวมทั้งวิถุภาคของสารที่สังเคราะห์ได้

3. ปรับเปลี่ยนอัตราส่วนจำนวนโมลของสารละลายเกลือไนเตรทต่อสารละลาย HMT จาก 0.015:0.5 โมลาร์ เป็น 0.15:1.5 โมลาร์ให้เท่ากับกรณีที่ใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตเป็นสารตกตะกอน เพื่อศึกษารูปร่างและลักษณะของอนุภาค รวมทั้งวิฤภาคของสารที่สังเคราะห์ได้

4. ปรับเปลี่ยนวิธีในการตกตะกอนโดยใช้สารละลาย HMT หยดลงไป ในสารละลายเกลือไนเตรทแทน เพื่อศึกษารูปร่างและลักษณะของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ รวมทั้งวิฤภาคของสารที่สังเคราะห์ได้

3.3.2 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของผงตัวอย่าง

3.3.2.1 การหาขนาดและรูปร่างของอนุภาค

การศึกษขนาดและรูปร่างของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)

วิธีการทดสอบ:

1. ใช้ Dropper คุดตะกอนที่ได้หลังจากตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาในเวลาที่กำหนดแล้ว

2. หยดลงบนแผ่น Grid ที่ผ่านการเคลือบคาร์บอนแล้ว

3. อบให้แห้งแล้วนำไปตรวจวิเคราะห์

3.3.2.2 การตรวจสอบวิฤภาคของผงอนุภาค

การตรวจวิเคราะห์วิฤภาคของผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ หลังจากอบแห้ง และหลังเผาแคลไซน์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) จากผลึกของสารจะให้แพทเทิร์น (Pattern) การเลี้ยวเบนเฉพาะตัวของสารแต่ละชนิดตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) โดยใช้ $\text{Cu K}\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดรังสี

วิธีการทดสอบ:

1. ใส่ผงตัวอย่างลงในกรอบใส่ผงตัวอย่าง (Sample holder)

2. ใช้แผ่นกระจกคดผงตัวอย่างที่อยู่ในกรอบใส่ผงตัวอย่างให้เรียบแน่น

3. นำไปตรวจวิเคราะห์

สภาวะที่ใช้ในการทดสอบ:

Voltage = 40 kV

Current = 40 mA

Start angle (2θ) = 20°

End angle (2θ) = 80°

Step size = 0.02°

Time per step = 0.5 วินาที (สำหรับสารที่อบแห้งหลังจากสังเคราะห์)
 = 1 วินาที (สำหรับสารที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้ว
 เนื่องจากต้องการการวิเคราะห์ที่มีความละเอียดสูงกว่า
 สารที่อบแห้งหลังจากการสังเคราะห์)

3.3.3 การตรวจสอบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ผงตัวอย่าง

การตรวจวิเคราะห์อุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้
 หลังจากอบแห้งแล้วด้วยเครื่อง Simultaneous Thermal Analyzer

วิธีการทดสอบ:

1. ใส่ผงตัวอย่างและสารมาตรฐาน คือ อะลูมินา ลงในถ้วยใส่ผงตัวอย่าง
 (Crucible) ที่ทำจากอะลูมินา

2. นำไปตรวจวิเคราะห์โดยเลือกรูปแบบในการวิเคราะห์ คือ DTA/TG

สภาวะที่ใช้ในการทดสอบ:

อุณหภูมิสูงสุด = 1000°C

อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ = 10°C/นาท

บรรยากาศ = อากาศ (air) จาก pump

อัตราการไหลของอากาศ = 100 มิลลิลิตร/นาท

3.3.4 การตรวจสอบเลขออกซิเดชันของไอออนบวก

3.3.4.1 การตรวจสอบเลขออกซิเดชันของไอออนบวกด้วย XANES

เครื่องมือ: XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) ที่
 Beamline-8 ของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอนแห่งชาติ (องค์การมหาชน)

วิธีการทดสอบ:

1. ติดเทป Kapton ลงบนแผ่นเฟรม
 2. ทาผงตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์แล้ว ลงบนเทปด้านที่เป็นกาวบน
 แผ่นเฟรม ใช้ฟู่กันที่สะอาดเกลี่ยผงตัวอย่างให้ติดบนเทปเป็นชั้นบาง ๆ อย่างสม่ำเสมอ

3. ใช้เทป Kapton ปิดด้านบนของแผ่นเฟรม

4. นำไปตรวจวิเคราะห์การดูดกลืนชั้น L_{III} (L_{III} -edge absorption) ของ
 ไอออนบวก

สถานะที่ใช้ในการทดสอบ:

รูปแบบ = แบบทะลุผ่าน (Transmission mode)

Monochromator = Si(111) double-crystal

ช่วงพลังงาน = 100-130 eV

Step size = 0.25 eV

3.3.4.2 การตรวจสอบเลขออกซิเดชันของไอออนบวกด้วย XPS

เครื่องมือ: XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอนแห่งชาติ (องค์การมหาชน)

วิธีการทดสอบ:

- นำผงตัวอย่างที่ผ่านการเคลือบแล้ว มาโรยลงบนฟิล์มคาร์บอนที่ติดอยู่บนแผ่นโลหะโมลิบดีนัม (Mo) โดยใช้ลมเป่าผงตัวอย่างส่วนเกินที่ไม่ติดกับฟิล์มคาร์บอนออก แล้วติดลงบนแผงติดตัวอย่าง
- นำแผงติดตัวอย่างเข้าไปเก็บไว้ใน Chamber ที่มีความดัน 5×10^{-7} mbar เป็นเวลา 1 คืน

3. นำไปตรวจวิเคราะห์

สถานะที่ใช้ในการทดสอบ:

ความดันใน Chamber ที่ใช้วัด $< 7 \times 10^{-8}$ mbar

แหล่งกำเนิดรังสี = Mg K_{α} (1253.6 eV) non-monochromatic X-ray source 15 kV, 300 W

Pass energy = 50 eV

Step time = 0.1 eV

Dwell time = 100 ms

Number of scan = 5

การวิเคราะห์ข้อมูล :

- โปรแกรมที่ใช้คือ Thermo Avantage 3.41
- ในการวิเคราะห์ข้อมูล Ce (3d) XPS spectra ใช้ Shirley background subtraction ส่วน Sm (3d_{5/2}) XPS spectra ใช้ Linear background subtraction เนื่องจากพีคของ Sm ที่มีเลขออกซิเดชันต่างกันแยกจากกันอย่างชัดเจน แต่ในขณะที่พีคของ Ce ที่มีเลขออกซิเดชันต่างกัน อยู่ในตำแหน่งที่ใกล้กันมากและมีพีคบางส่วนเกิดการซ้อนทับกัน

3.3.5 การตรวจสอบเลขโคออร์ดิเนตและระยะห่างระหว่างอะตอม

เครื่องมือ: EXAFS (Extended x-ray Absorption Fine structure Spectroscopy) ที่ Beamline-8 ของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอนแห่งชาติ (องค์การมหาชน)

วิธีการทดสอบ: เหมือนกับวิธีการตรวจสอบเลขออกซิเดชันของไอออนบวกด้วย XANES

สถานะที่ใช้ในการทดสอบ:

รูปแบบ = แบบทะลุผ่าน (Transmission mode)

Monochromator = Si(111) double-crystal

ช่วงพลังงาน = 500-600 eV

Step size = 1.0 eV

3.3.6 การขึ้นรูป

3.3.6.1 การขึ้นรูปโดยการอัดแห้ง (Dry press)

นำผงอนุภาคที่ผ่านการแคลไซน์มาชั่งด้วยเครื่องชั่ง แล้วบรรจุในแม่แบบ Stainless steel (Die) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร แล้วทำการอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic press)

สถานะที่ใช้ในการทดลอง:

ความดัน = 50 MPa

เวลาอัดแห้ง = 30 วินาที

ชิ้นงานที่ได้จากขั้นตอนการขึ้นรูปนี้ จะมีลักษณะเป็นเม็ดกลมแบน จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปอัดขึ้นรูปแบบใช้แรงดันเท่ากันทุกทิศทาง (Cold Isostatic Press, CIP)

3.3.6.2 การอัดขึ้นรูปแบบให้ความดันเท่ากันทุกทิศทาง (Cold Isostatic Press, CIP)

นำชิ้นงานที่ได้จากข้อ 3.3.6.1 มาอัดขึ้นรูปด้วยเครื่อง CIP เพื่อเพิ่มความหนาแน่นและความแข็งแรงให้กับชิ้นงาน

วิธีการทดลอง:

1. นำชิ้นงานจากข้อ 3.3.6.1 มาห่อหุ้มด้วยถุงยางอนามัยชนิดผิวเรียบ เพื่อป้องกันไม่ให้ชิ้นงานถูกปนเปื้อนจากของเหลวที่อยู่ภายในภาชนะความดันของเครื่อง CIP
2. ทำให้บรรยากาศภายในถุงยางอนามัยซึ่งห่อหุ้มชิ้นงานอยู่ให้เป็นสุญญากาศ โดยใช้เครื่องมือทำสุญญากาศ (Vacuum pump)
3. นำตัวอย่างในข้อ 2 ไปอัดขึ้นรูปด้วยเครื่อง CIP

สภาวะที่ใช้ในการทดลอง:

แรงดัน = 185-190 MPa

เวลาอัดแซ่ = 20 นาที

3.3.7 การเผาผนึก (Sintering)

นำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปจากข้อ 3.3.6.2 มาเผาผนึกที่อุณหภูมิต่าง ๆ เพื่อให้ชิ้นงานเกิดความหนาแน่นสูงสุด

สภาวะที่ใช้ในการทดลอง:

อุณหภูมิ = 1200, 1300°C

เวลาเผาแซ่ = 2, 5 ชั่วโมง

อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ = 4°C/นาที

บรรยากาศในการเผา = อากาศ

3.3.8 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน

การศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

วิธีการทดสอบ:

1. เตรียมตัวอย่างโดยการตัดชิ้นงานตามขวาง แล้วนำไปขัดผิวด้วยกระดาษทรายเบอร์ 100, 180, 400, 800 และ 1200 ตามลำดับ โดยขัดอนุภาคที่เกาะอยู่บนผิวหน้าออกทุกครั้งที่เปลี่ยนเบอร์กระดาษทรายด้วยเครื่องสั่นสะเทือนคลื่นความถี่สูง (Ultrasonic cleaner)

2. นำตัวอย่างที่ได้จากข้อ 1 มาขัดผิวละเอียดด้วยผงขัดเพชรขนาด 6, 3 และ 1 ไมครอน บนจานขัดแบบผ้า ตามลำดับ และทำความสะอาดชิ้นงานใน Ultrasonic cleaner ก่อนเปลี่ยนขนาดผงขัดเพชร

3. นำตัวอย่างที่ขัดผิวแล้วมากัดผิวหน้าโดยใช้ความร้อน (Thermal etching)

สภาวะที่ใช้ในการกัดผิวหน้าตัวอย่าง:

อุณหภูมิที่ใช้ ต่ำกว่าอุณหภูมิในการเผาผนึก 100°C

เวลาแซ่ = เวลาแซ่ในการเผาผนึก

อัตราความร้อน = 4°C/นาที

บรรยากาศ = อากาศ

4. นำตัวอย่างที่ได้จากข้อ 3 มาฉาบทอง (Gold sputtering) จากนั้นจึงนำตัวอย่างที่เตรียมได้ไปตรวจวิเคราะห์

3.3.9 การตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน

การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกด้วยเครื่อง Impedance Analyzer

วิธีการทดสอบ:

1. เตรียมตัวอย่างโดยการนำชิ้นงานมาทาทองทั้งสองด้าน แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 840°C เป็นเวลา 15 นาที

2. นำตัวอย่างที่ได้จากข้อ 1 มาตรวจวิเคราะห์

สถานะที่ใช้ในการทดสอบ:

อุณหภูมิที่ใช้ = อุณหภูมิห้อง - 700°C

บรรยากาศ = อากาศ

เครื่องมือวัดอุณหภูมิ = Thermocouple type K

ความถี่ = 0.1-1x10⁷ Hz

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

4.1 การศึกษาผลของชนิดของสารที่ช่วยให้ตกตะกอนและสถานะในการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน

4.1.1 กรณีที่ใช้สารที่ช่วยให้ตกตะกอนเป็นแอมโมเนียมคาร์บอเนต (AC)

4.1.1.1 ลักษณะของการตกตะกอน

ลักษณะของการตกตะกอนที่สังเกตได้จากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้ความเข้มข้นของ AC ต่างกันแสดงในตารางที่ 4.1 และในกรณีที่ใช้สถานะในการสังเคราะห์ต่างกันแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.1 ลักษณะของการตกตะกอนจากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนและใช้ความเข้มข้นของ AC ต่างกัน

ชื่อย่อของสารสังเคราะห์	R-ratio (RE ³⁺ :AC)	อุณหภูมิ/ เวลา Aging	ผลการทดลอง
20SmDC_AC10_70C1h	0.15:1.0 M	70°C/1 h	ตะกอนที่เกิดขึ้นมีสีขาว
20SmDC_AC15_70C1h	0.15:1.5 M	70°C/1 h	ตะกอนที่เกิดขึ้นมีสีขาว
20SmDC_AC20_70C1h	0.15:2.0 M	70°C/1 h	ตะกอนที่เกิดขึ้นมีสีขาว แต่ตะกอนจะมีลักษณะ ขุ่นหนืด

ตารางที่ 4.2 ลักษณะของการตกตะกอนจากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนและใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่างกัน

ชื่อย่อของสารสังเคราะห์	R-ratio (RE ³⁺ :AC)	อุณหภูมิ/ เวลา Aging	ผลการทดลอง
20SmDC_AC15_70C1h	0.15:1.5 M	70°C/1 h	ตะกอนที่เกิดขึ้นมีสีขาว
20SmDC_AC15_70C1h_Inverse	0.15:1.5 M	70°C/1 h	ตะกอนที่เกิดขึ้นมีสีขาว แต่ตะกอนจะมีลักษณะ ขุ่นหนืด
20SmDC_AC15_70C15min	0.15:1.5 M	70°C/15 min	ตะกอนที่เกิดขึ้นมีสีขาว
20SmDC_AC15_Tr1h	0.15:1.5 M	Tr/1 h	ตะกอนที่เกิดขึ้นมีสีขาว
20SmDC_AC15_50C1h	0.15:1.5 M	50°C/1 h	ตะกอนที่เกิดขึ้นมีสีขาว

ลักษณะของการตกตะกอนที่สังเกตได้เมื่อใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนจากทุกสภาวะในการสังเคราะห์ พบว่าตะกอนที่เกิดขึ้นจะมีสีขาวตั้งแต่เริ่มแรกเมื่อหยดสารละลายเกลือไนเตรทลงไปบนสารละลาย AC แต่พบความแตกต่างของลักษณะตะกอนที่สังเกตได้เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลาย AC เพิ่มขึ้นเป็น 2.0 โมลาร์ และเมื่อใช้สารละลาย AC หยดลงไปบนสารละลายเกลือไนเตรท โดยลักษณะของตะกอนที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะขุ่นหนืดภายหลังจาก aging ที่งัวที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา

4.1.1.2 รูปร่างและขนาดของอนุภาค

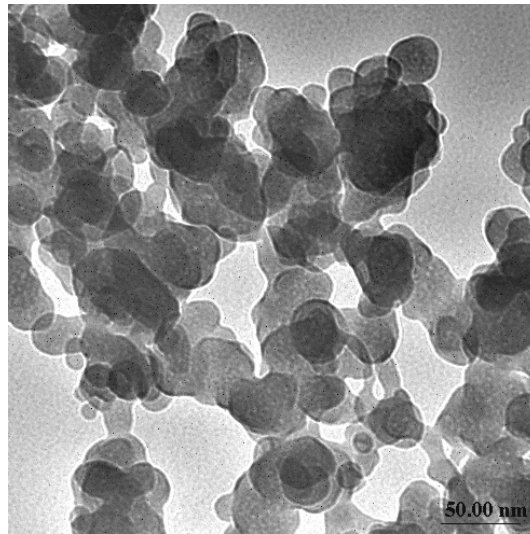
รูปร่างและขนาดของอนุภาคที่ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) จากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ กัน แสดงผลสรุปในตารางที่ 4.3-4.4 และแสดงภาพ TEM ในรูปที่ 4.1-4.7

ตารางที่ 4.3 รูปร่างและขนาดของอนุภาคจากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนและใช้ความเข้มข้นของ AC ต่างกัน

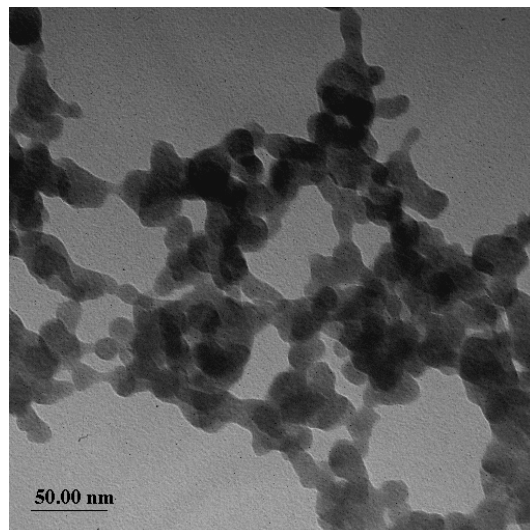
ชื่อย่อของสารสังเคราะห์	R-ratio (RE ³⁺ :AC)	อุณหภูมิ/เวลา Aging	ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)	รูปร่าง อนุภาค
20SmDC_AC10_70C1h	0.15:1.0 M	70°C/1 h	10-40	เม็ดกลม
20SmDC_AC15_70C1h	0.15:1.5 M	70°C/1 h	20-25	เม็ดกลม
20SmDC_AC20_70C1h	0.15:2.0 M	70°C/1 h	20-30 (diameter)	เส้นยาว

ตารางที่ 4.4 รูปร่างและขนาดของอนุภาคจากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนและใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่างกัน

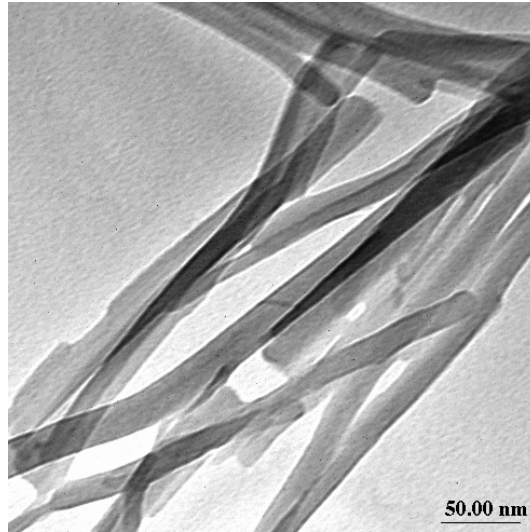
ชื่อย่อของสารสังเคราะห์	R-ratio (RE ³⁺ :AC)	อุณหภูมิ/เวลา Aging	ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)	รูปร่าง อนุภาค
20SmDC_AC15_70C1h	0.15:1.5 M	70°C/1 h	20-25	เม็ดกลม
20SmDC_AC15_70C1h_Inverse	0.15:1.5 M	70°C/1 h	10-40 (diameter)	เส้นยาว
20SmDC_AC15_70C15min	0.15:1.5 M	70°C/15 min	20-30	เม็ดกลม
20SmDC_AC15_Tr1h	0.15:1.5 M	Tr/1 h	25-60	เม็ดกลม
20SmDC_AC15_50C1h	0.15:1.5 M	50°C/1 h	50-60	เม็ดกลม



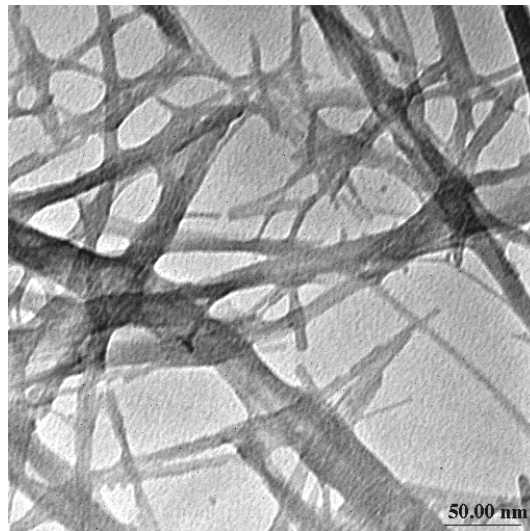
รูปที่ 4.1 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:AC = 0.15:1.0$ M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา $70^{\circ}C$ และ Aging 1 ชั่วโมง



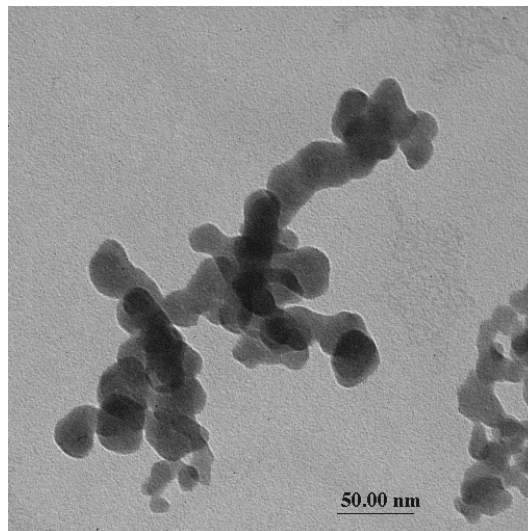
รูปที่ 4.2 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:AC = 0.15:1.5$ M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา $70^{\circ}C$ และ Aging 1 ชั่วโมง



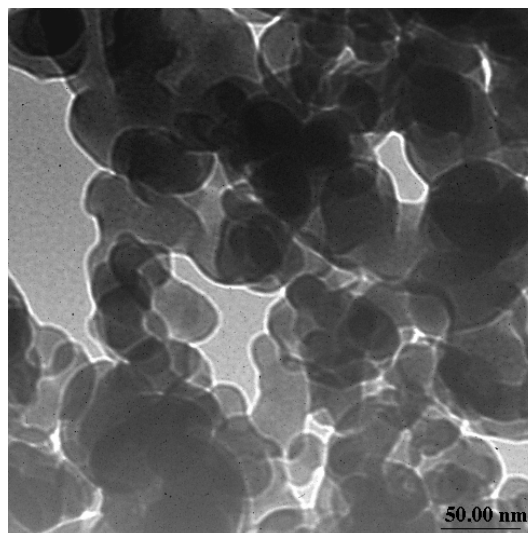
รูปที่ 4.3 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:AC = 0.15:2.0$ M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา $70^{\circ}C$ และ Aging 1 ชั่วโมง



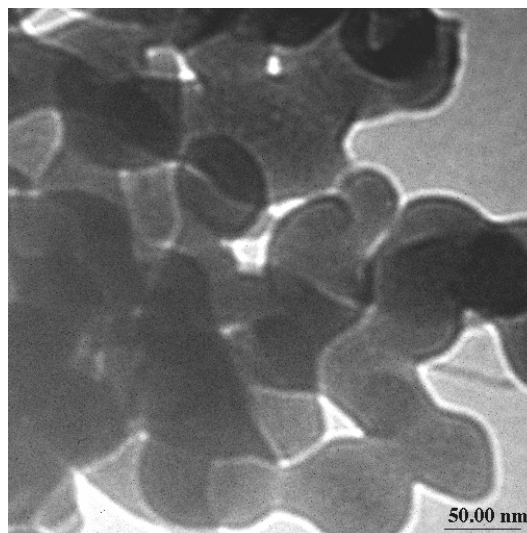
รูปที่ 4.4 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:AC = 0.15:1.5$ M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา $70^{\circ}C$ และ Aging 1 ชั่วโมง แต่ทำแบบกลับกัน (Inverse) คือ นำเอาสารละลาย AC หยดลงในสารละลายเกลือไนเตรทที่มีอุณหภูมิ $70^{\circ}C$



รูปที่ 4.5 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:AC = 0.15:1.5 M$ ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา $70^{\circ}C$ และ Aging 15 นาที



รูปที่ 4.6 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:AC = 0.15:1.5 M$ ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องและ Aging 1 ชั่วโมง



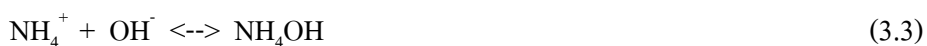
รูปที่ 4.7 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:AC = 0.15:1.5$ M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา $50^{\circ}C$ และ Aging 1 ชั่วโมง

จากตารางที่ 4.3 พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลาย AC เท่ากับ 1.5 โมลาร์มีรูปร่างค่อนข้างกลมและมีขนาดอยู่ในช่วง 20-25 นาโนเมตร แต่การใช้ความเข้มข้นของสารละลาย AC ลดลงเป็น 1.0 โมลาร์ ทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ในขณะที่เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลาย AC เพิ่มขึ้นเป็น 2.0 โมลาร์ ทำให้อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเป็นเส้นยาว ดังนั้นจึงเลือกใช้ความเข้มข้นของสารละลาย AC เท่ากับ 1.5 โมลาร์ มาทำการศึกษาต่อไปโดยใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่างกัน

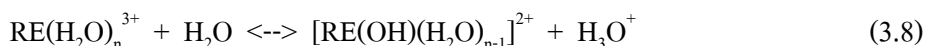
จากตารางที่ 4.4 พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลาย AC เท่ากับ 1.5 โมลาร์ โดยการหยดสารละลายเกลือไนเตรทลงไปในสารละลาย AC และใช้เวลา Aging 1 ชั่วโมง มีรูปร่างค่อนข้างกลมและมีขนาดอยู่ในช่วง 20-25 นาโนเมตรเมื่อใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ $70^{\circ}C$ แต่การใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาดำลงเป็นที่อุณหภูมิห้อง และ $50^{\circ}C$ ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิในการสลายตัว (Decompose) ของ AC ทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน คือ $70^{\circ}C$ นอกจากนี้เมื่อสังเคราะห์โดยใช้สารละลาย AC หยดลงไปในสารละลายเกลือไนเตรทแทน มีผลทำให้อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเป็นเส้นยาว ดังนั้นสภาวะในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุดเพื่อให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กที่สุด คือ การใช้ $RE^{3+}:AC = 0.15:1.5$ โมลาร์ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ $70^{\circ}C$ และ Aging 1 ชั่วโมง

4.1.1.3 องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนและการวิเคราะห์เชิงความร้อน

องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนจะขึ้นอยู่กับไอออนลบ (Supporting anion) ที่เกิดขึ้นและความสามารถในการละลายของไอออนบวกของโลหะในสารละลาย ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายของ AC มีดังนี้ (Li et al., 2001)



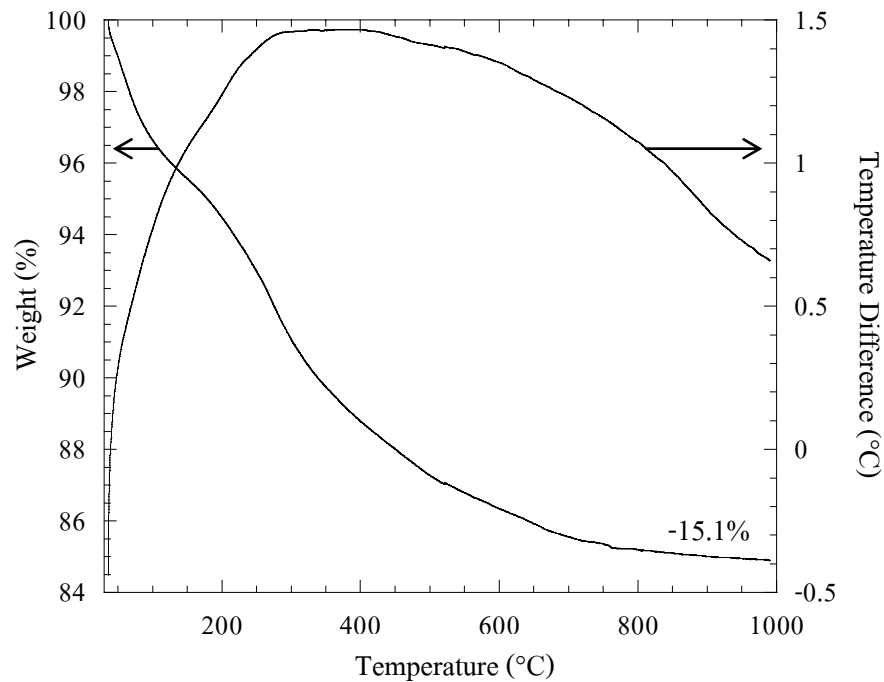
นอกจากนี้ยังเป็นที่ยอมรับกันว่า ไอออนบวกในกลุ่มแลนทาไนด์ (Lanthanide cations) จะเกิดปฏิกิริยา Hydration และ Hydrolysis ในน้ำ แล้วเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน



เมื่อ n คือ เลขโคออร์ดิเนตของไอออน RE^{3+} โดยสมดุลของปฏิกิริยานี้จะเกิดไปทางขวามากขึ้นหรือเกิด Hydrolysis มากขึ้น เมื่อเลขอะตอมของธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากมีรัศมีไอออนใหญ่ขึ้น ซึ่งเป็นไปตาม Lanthanide contraction law (Li et al., 2001; Wang et al., 2003)

ในระหว่างที่เกิดการตกตะกอน สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นในสมการที่ 3.8 จะทำปฏิกิริยากับไอออนของคาร์บอเนตและไอออนลบอื่น ๆ ที่เกิดขึ้นจากสมการที่ 3.1-3.7 แล้วเกิดเป็นตะกอน

รูปที่ 4.8 แสดงผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและน้ำหนักที่หายไประหว่างเผาของผงอนุภาค 20SmDC ที่สังเคราะห์โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน และใช้สภาวะในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุด

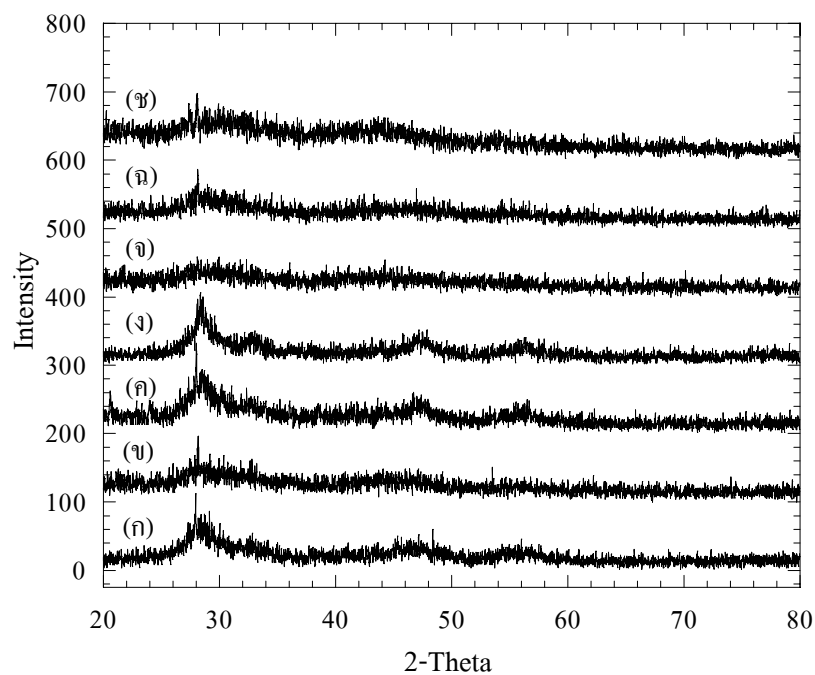


รูปที่ 4.8 แสดงผล DTA/TG ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน

จากการวิเคราะห์ DTA/TG ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน พบว่าปฏิกิริยาทางความร้อนที่แสดงถึงขั้นตอนการเกิดผลึก (Crystallization) ในกราฟ DTA ไม่สามารถเห็นได้ชัดเจน แต่จากกราฟ TG พบว่าปฏิกิริยาการสลายตัว (Decomposition) ของตะกอนไปเป็นสารประกอบออกไซด์เกิดขึ้นโดยมีน้ำหนักที่หายไปทั้งหมดประมาณ 15.1% ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณจากปฏิกิริยาการสลายตัวโดยสมบูรณ์ของ $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{0.5}(CO_3)$ (17.89%) และพบว่า Ce^{3+} ถูกออกซิไดส์ไปเป็น Ce^{4+} ในระหว่างการให้ความร้อน (Li et al., 2001; Wang et al., 2005) นอกจากนี้ยังพบว่าหลังจากอุณหภูมิ 800°C ไม่พบพีคของ DTA ที่บ่งบอกถึงการเกิดปฏิกิริยาใด ๆ และมีน้ำหนักที่หายไปหลังจากเผาค่อนข้างคงที่ ดังนั้นจึงเลือกใช้อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาเคลือบชิ้นสารสังเคราะห์ คือ 800°C เนื่องจากจะมีผลทำให้ชิ้นตัวอย่างเกิดการหดตัวน้อยที่สุดหลังจากอัดขึ้นรูปและเผาผนึก

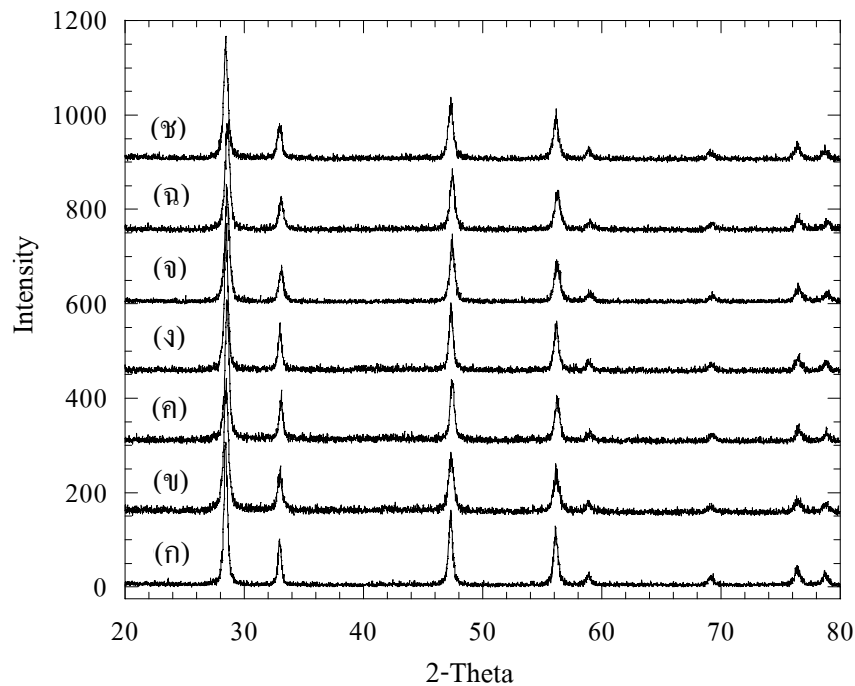
4.1.1.4 วิทยาการของสารหลังจากอบแห้งและหลังจากเผาแคลไซน์

รูปที่ 4.9 และ 4.10 แสดงผลการศึกษาวิทยาการด้วย XRD ของสาร 20SmDC ที่สังเคราะห์โดยใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ กัน หลังจากอบแห้งและหลังจากเผาแคลไซน์ที่ 800°C



รูปที่ 4.9 แสดงผล XRD ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนและใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ หลังจากอบแห้ง:

- (ก) 20SmDC_AC15_70C1h, (ข) 20SmDC_AC10_70C1h,
- (ค) 20SmDC_AC20_70C1h, (ง) 20SmDC_AC15_70C1h_Inverse,
- (จ) 20SmDC_AC15_70C15min, (ฉ) 20SmDC_AC15_50C1h,
- (ช) 20SmDC_AC15_Tr1h



รูปที่ 4.10 แสดงผล XRD ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน และใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ หลังจากเผาแคลไซน์ที่ 800°C: (ก) 20SmDC_AC15_70C1h, (ข) 20SmDC_AC10_70C1h, (ค) 20SmDC_AC20_70C1h, (ง) 20SmDC_AC15_70C1h_Inverse, (จ) 20SmDC_AC15_70C15min, (ฉ) 20SmDC_AC15_50C1h, (ช) 20SmDC_AC15_Tr1h

จากผลการวิเคราะห์วัฏภาคของสารด้วย XRD พบว่าผงอนุภาค 20SmDC ที่สังเคราะห์โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยตกตะกอนและใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ หลังจากอบแห้งมีความเป็นผลึกน้อย (low crystallinity) แต่หลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C แล้ว สารทุกตัวสามารถเกิดเป็นเฟสเดี่ยวได้และมี peak ที่สอดคล้องกับ $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (JCPDS: pattern 75-0158)

4.1.2 กรณีที่ใช้สารที่ช่วยให้ตกตะกอนเป็นแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (AHC)

4.1.2.1 ลักษณะของการตกตะกอน

ลักษณะของการตกตะกอนที่สังเกตได้จากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ กัน แสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ลักษณะของการตกตะกอนจากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้ AHC
เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน

ชื่อย่อของสารสังเคราะห์	R-ratio (RE ³⁺ :AC)	อุณหภูมิ/ เวลา Aging	ผลการทดลอง
20SmDC_AHC5_60C1h	0.1:0.5 M	60°C/1 h	ตะกอนที่เกิดขึ้นมีสีขาว
20SmDC_AHC15_60C1h	0.15:1.5 M	60°C/1 h	ตะกอนที่เกิดขึ้นมีสีขาว
20SmDC_AHC15_70C1h	0.15:1.5 M	70°C/1 h	ตะกอนที่เกิดขึ้นมีสีขาว
20SmDC_AHC5_60C1h_Inverse	0.1:0.5 M	60°C/1 h	ตะกอนที่เกิดขึ้นมีสีขาว

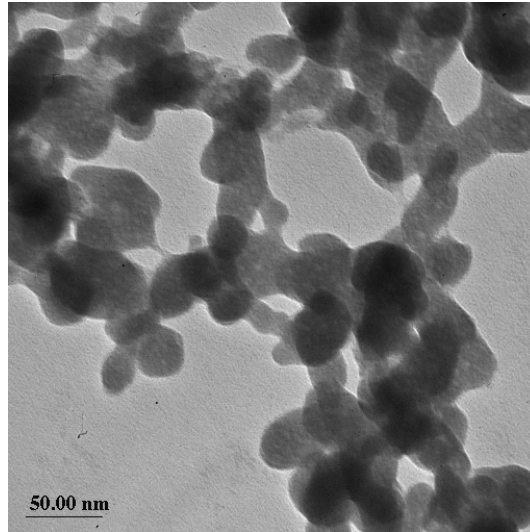
ลักษณะของการตกตะกอนที่สังเกตได้เมื่อใช้ AHC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนจากทุกสภาวะในการสังเคราะห์ พบว่าตะกอนที่เกิดขึ้นจะมีสีขาวตั้งแต่เริ่มแรกเมื่อหยดสารละลายเกลือในเตรทลงไปในสารละลาย AHC

4.1.2.2 รูปร่างและขนาดของอนุภาค

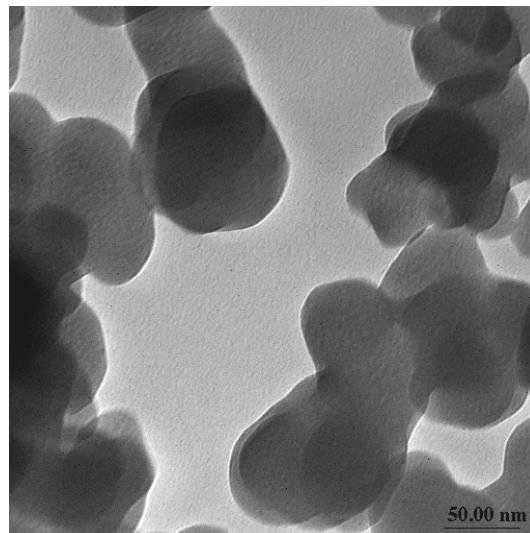
รูปร่างและขนาดของอนุภาคจากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ กัน แสดงในตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.11-4.14

ตารางที่ 4.6 รูปร่างและขนาดของอนุภาคจากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้ AHC
เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน

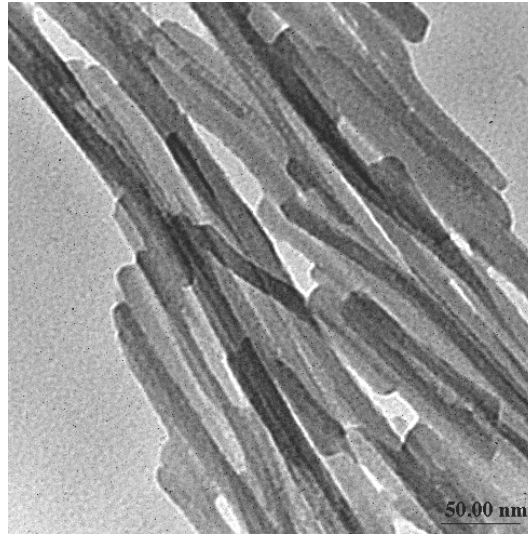
ชื่อย่อของสารสังเคราะห์	R-ratio (RE ³⁺ :AC)	อุณหภูมิ/ เวลา Aging	ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)	รูปร่าง อนุภาค
20SmDC_AHC5_60C1h	0.1:0.5 M	60°C/1 h	20-40	เม็ดกลม
20SmDC_AHC15_60C1h	0.15:1.5 M	60°C/1 h	50-70	เม็ดกลม
20SmDC_AHC15_70C1h	0.15:1.5 M	70°C/1 h	15-20 (diameter)	เส้นยาว
20SmDC_AHC5_60C1h_Inverse	0.1:0.5 M	60°C/1 h	20-80	เม็ดกลม



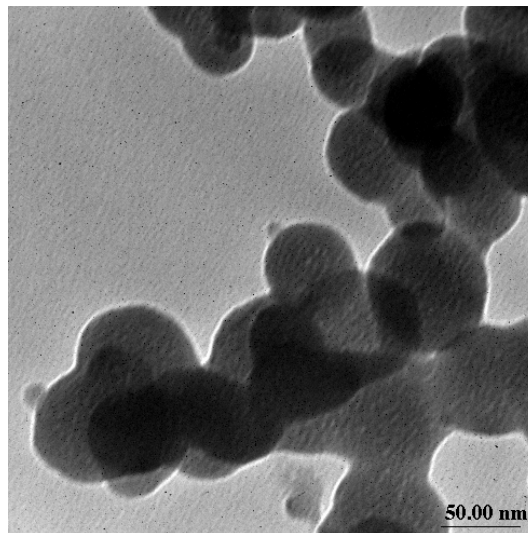
รูปที่ 4.11 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:AHC = 0.1:0.5 M$ ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา $60^{\circ}C$ และ Aging 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.12 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:AHC = 0.15:1.5 M$ ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา $60^{\circ}C$ และ Aging 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.13 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:AHC = 0.15:1.5 M$ ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา $70^{\circ}C$ และ Aging 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.14 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:AHC = 0.1:0.5 M$ ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา $60^{\circ}C$ และ Aging 1 ชั่วโมง แต่ทำแบบกลับกัน (Inverse) คือ นำเอาสารละลาย AHC หยดลงในสารละลายเกลือไนเตรทที่มีอุณหภูมิ $60^{\circ}C$

อนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:AHC = 0.1:0.5$ โมลาร์ และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ $60^{\circ}C$ โดยการหยดสารละลายเกลือไนเตรทลงไปในสารละลาย AHC มีรูปร่างค่อนข้างกลมและมีขนาดอยู่ในช่วง 20–40 นาโนเมตร แต่การใช้ความเข้มข้นของสารละลาย $RE^{3+}:AHC$ เพิ่มขึ้นเป็น 0.15:1.5 โมลาร์ และการสังเคราะห์โดยใช้สารละลาย AHC หยดลงไปในสารละลายเกลือไนเตรทแทน มีผลทำให้อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดใหญ่ขึ้น นอกจากนี้การสังเคราะห์โดยใช้สภาวะในการสังเคราะห์เหมือนกับสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในกรณีที่ใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน คือ $RE^{3+}:AHC = 0.15:1.5$ โมลาร์ และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ $70^{\circ}C$ ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิในการสลายตัวของ AHC ยังมีผลทำให้อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเป็นเส้นยาวอีกด้วย

ในการศึกษาการสังเคราะห์สารโดยใช้ AHC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนนี้ได้อ้างอิงผลการทดลองจากกรณีที่ใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน ซึ่งพบว่าการใช้ความเข้มข้นของสารที่ช่วยให้ตกตะกอนน้อยลงและการใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำลงทำให้อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดใหญ่ขึ้น ดังนั้นจึงไม่ทำการศึกษากรณีที่ใช้ความเข้มข้นของ AHC น้อยกว่า 0.5 โมลาร์ และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำกว่า $60^{\circ}C$

ดังนั้นสภาวะในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุดสำหรับกรณีที่ใช้ AHC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนเพื่อให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กที่สุด คือ การใช้ $RE^{3+}:AHC = 0.1:0.5$ โมลาร์ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ $60^{\circ}C$ และ Aging ทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง

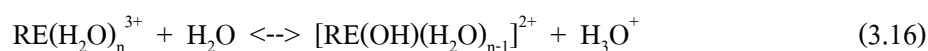
4.1.2.3 องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนและการวิเคราะห์เชิงความร้อน

องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนจะขึ้นอยู่กับไอออนลบ (Supporting anion) ที่เกิดขึ้นและความสามารถในการละลายของไอออนบวกของโลหะในสารละลาย ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายของ AHC มีดังนี้ (Wang et al., 2003)





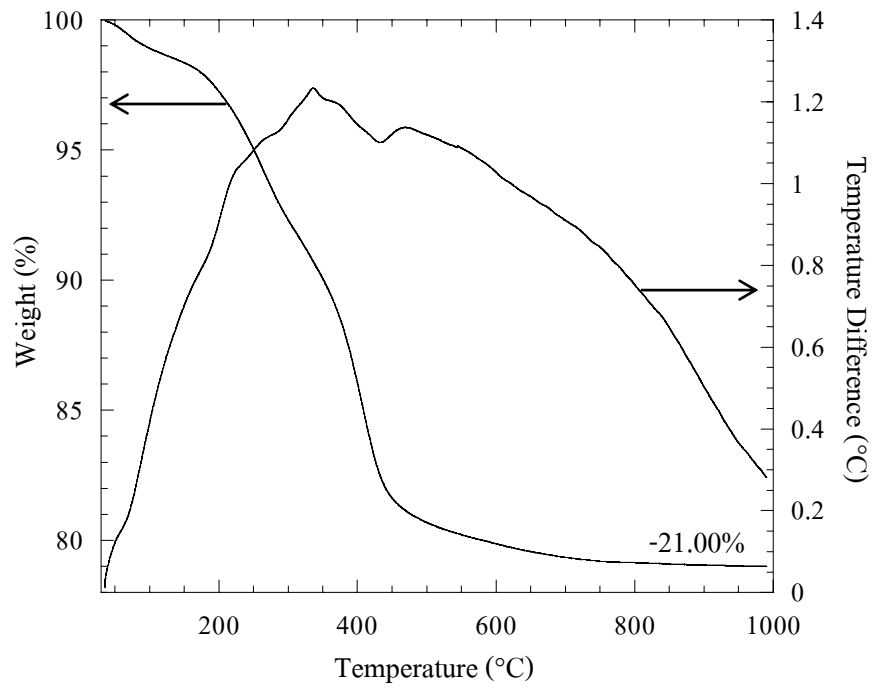
นอกจากนี้ยังเป็นที่น่าทึ่งกันว่า ไอออนบวกในกลุ่มแลนทาไนด์ (Lanthanide cations) จะเกิดปฏิกิริยา Hydration และ Hydrolysis ในน้ำ แล้วเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน



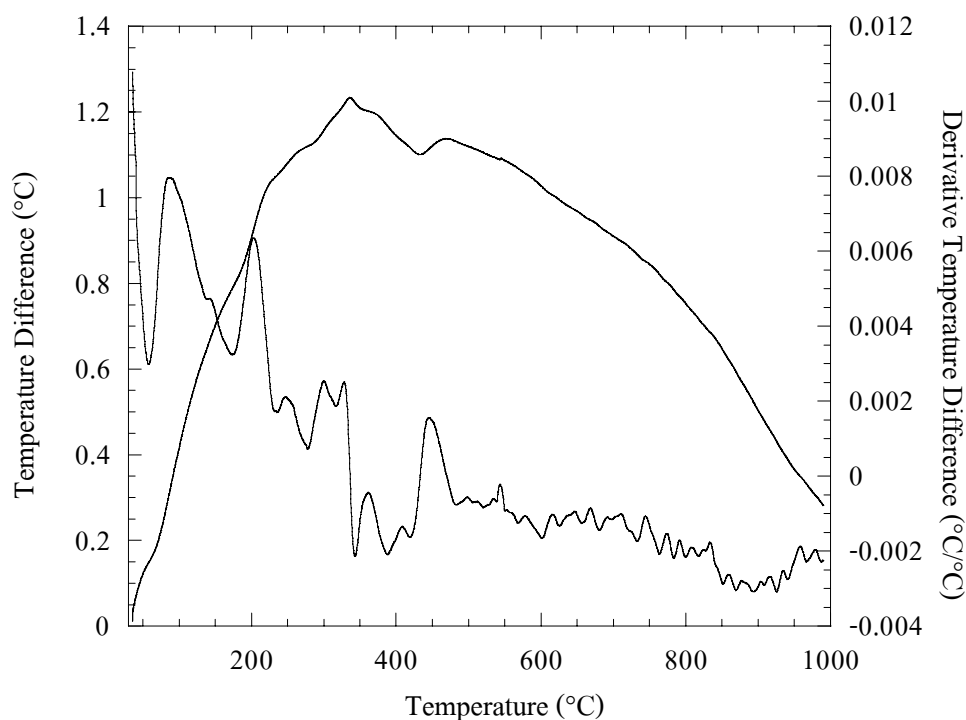
เมื่อ n คือ เลขโคออร์ดิเนตของไอออน RE^{3+} โดยสมดุลของปฏิกิริยานี้จะเกิดไปทางขวามากขึ้นหรือเกิด Hydrolysis มากขึ้น เมื่อเลขอะตอมของธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากมีรัศมีไอออนใหญ่ขึ้น ซึ่งเป็นไปตาม Lanthanide contraction law (Li et al., 2001; Wang et al., 2003)

ในระหว่างที่เกิดการตกตะกอน สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นในสมการที่ 3.16 จะทำปฏิกิริยากับไอออนของคาร์บอเนตและไอออนลบอื่น ๆ ที่เกิดขึ้นจากสมการที่ 3.9-3.15 แล้วเกิดเป็นตะกอน

รูปที่ 4.15-4.16 แสดงผลการวิเคราะห์น้ำหนักที่หายไประหว่างเผา การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและอนุพันธ์อันดับหนึ่งของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของผงอนุภาค 20SmDC ที่สังเคราะห์โดยใช้ AHC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนและใช้สภาวะในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุด



รูปที่ 4.15 แสดงผล DTA/TG ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ AHC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน

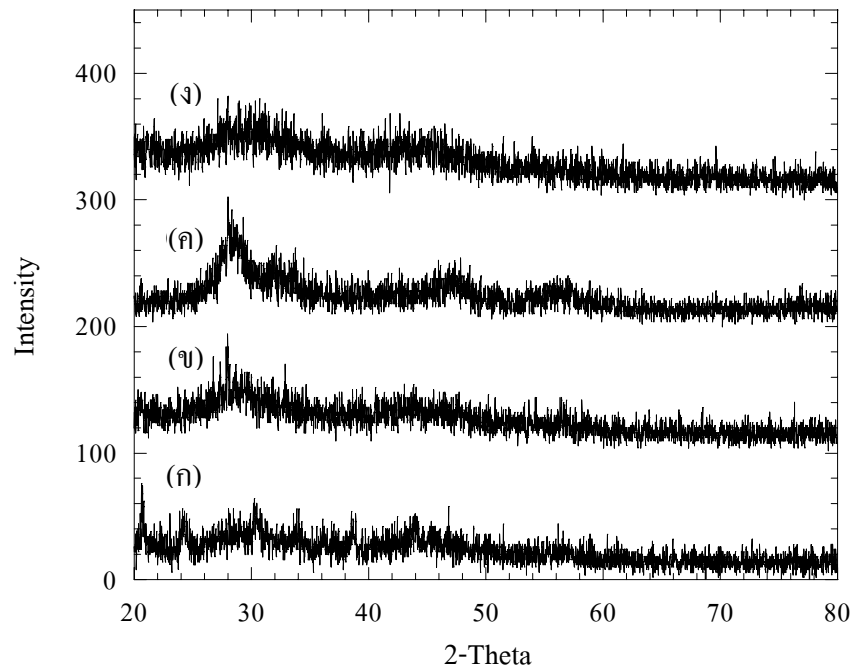


รูปที่ 4.16 แสดงผล DTA และอนุพันธ์อันดับหนึ่งของผล DTA ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ AHC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน

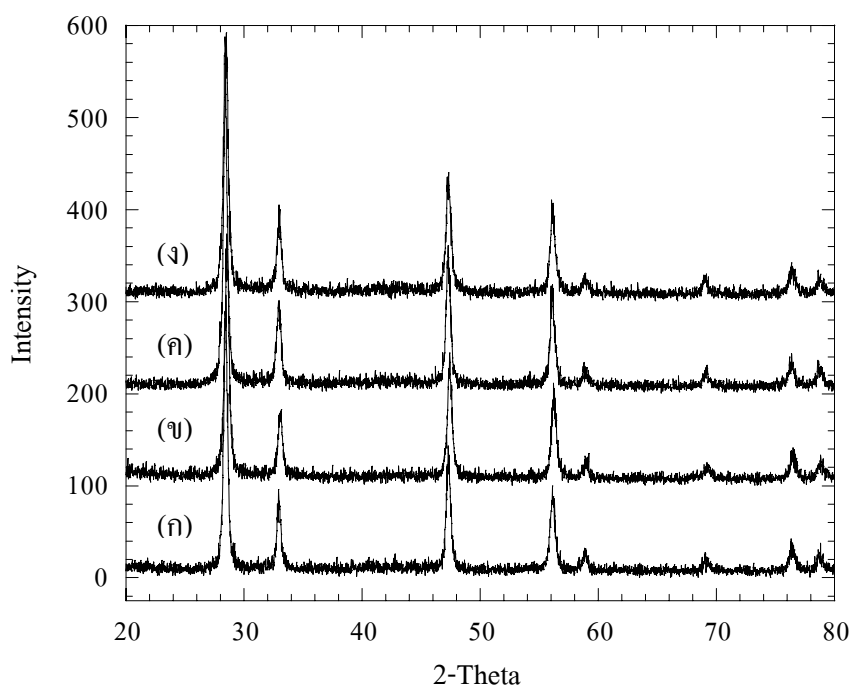
จากการวิเคราะห์ DTA/TG ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ AHC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน พบว่าปฏิกิริยาการสลายตัว (Decomposition) ของตะกอนไปเป็นสารประกอบออกไซด์เกิดขึ้น โดยมีน้ำหนักที่หายไปทั้งหมดประมาณ 21.0% ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณจากปฏิกิริยาการสลายตัวโดยสมบูรณ์ของ $Ce_{0.8}Sm_{0.2}(OH)(CO_3)$ (21.26%) และพบว่า Ce^{3+} ถูกออกซิไดส์ไปเป็น Ce^{4+} ในระหว่างการให้ความร้อน (Wang et al., 2003) นอกจากนี้ยังพบว่าหลังจากอุณหภูมิ 800°C ไม่พบพีคของ DTA ที่บ่งบอกถึงการเกิดปฏิกิริยาใด ๆ และมีน้ำหนักที่หายไปหลังจากเผาอ่อนข้างคงที่ ดังนั้นจึงเลือกใช้อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์สารสังเคราะห์ คือ 800°C

4.1.2.4 วัฏภาคของสารหลังจากอบแห้งและหลังจากเผาแคลไซน์

รูปที่ 4.17 และ 4.18 แสดงผลการศึกษาวัฏภาคด้วย XRD ของสาร 20SmDC ที่สังเคราะห์โดยใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ กัน หลังจากอบแห้งและหลังจากเผาแคลไซน์ที่ 800°C



รูปที่ 4.17 แสดงผล XRD ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ AHC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน และใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ หลังจากอบแห้ง:
 (ก) 20SmDC_AHC5_60C1h, (ข) 20SmDC_AHC15_60C1h,
 (ค) 20SmDC_AHC15_70C1h, (ง) 20SmDC_AHC5_60C1h_Inverse



รูปที่ 4.18 แสดงผล XRD ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ AHC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน และใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ หลังจากเผาแคลไซน์ที่ 800°C:

- (1) 20SmDC_AHC5_60C1h, (2) 20SmDC_AHC15_60C1h,
- (3) 20SmDC_AHC15_70C1h, (4) 20SmDC_AHC5_60C1h_Inverse

จากผลการวิเคราะห์วัฏภาคของสารด้วย XRD พบว่าผงอนุภาค 20SmDC ที่สังเคราะห์โดยใช้ AHC เป็นสารที่ช่วยตกตะกอนและใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ หลังจากอบแห้งมีความเป็นผลึกน้อย (low crystallinity) แต่หลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C แล้ว สารทุกตัวสามารถเกิดเป็นเฟสเดี่ยวได้และมี peak ที่สอดคล้องกับ $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (JCPDS: pattern 75-0158)

4.1.3 กรณีที่ใช้สารที่ช่วยให้ตกตะกอนเป็นเฮกซะเมทิลลีนเตตระมีน (HMT)

4.1.3.1 ลักษณะของการตกตะกอน

ลักษณะของการตกตะกอนที่สังเกตได้จากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ กัน แสดงในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ลักษณะของการตกตะกอนจากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้ HMT
เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน

ชื่อย่อของสารสังเคราะห์	R-ratio (RE ³⁺ :HMT)	อุณหภูมิ/ เวลา Aging	ผลการทดลอง
20SmDC_HMT5_100C2h	0.015:0.5 M	100°C/2 h	ตะกอนที่เกิดขึ้นมีสีน้ำตาลอ่อน
20SmDC_HMT5_100C1h	0.015:0.5 M	100°C/1 h	ตะกอนที่เกิดขึ้นมีสีน้ำตาลอ่อน
20SmDC_HMT5_Tr48h	0.015:0.5 M	Tr/48 h	- หลังจาก Aging 5 ชม. ก็ยังไม่เกิดตะกอนขึ้นมา สารละลายยังคงใสไม่มีสี - หลังจาก Aging 24 ชม. เกิดตะกอนขึ้นน้อยมาก - หลังจาก Aging 48 ชม. เกิดตะกอนสีขาวเหลืองมากขึ้น
20SmDC_HMT5_80C2h+Tr12h	0.015:0.5 M	80°C/2 h + Tr/12 h	- หลังจาก Aging ที่ 80°C/2 h สารละลายยังเป็นสีน้ำตาลอ่อนขุ่นเล็กน้อย แต่ยังไม่เกิดตะกอน - หลังจาก Aging ที่ Tr/12 h เกิดตะกอนสีขาวเหลือง
20SmDC_HMT5_80C2h+Tr24h	0.015:0.5 M	80°C/2 h + Tr/24 h	- หลังจาก Aging ที่ 80°C/2 h สารละลายยังเป็นสีน้ำตาลอ่อนขุ่นเล็กน้อย แต่ยังไม่เกิดตะกอน - หลังจาก Aging ที่ Tr/24 h เกิดตะกอนสีขาวเหลือง

ตารางที่ 4.7 ลักษณะของการตกตะกอนจากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้ HMT เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน (ต่อ)

ชื่อย่อของสารสังเคราะห์	R-ratio (RE ³⁺ :HMT)	อุณหภูมิ/ เวลา aging	ผลการทดลอง
20SmDC_HMT15_100C90 min	0.15:1.5 M	100°C/90 min	- หลังจาก Aging ที่ 100°C/90 นาที สารละลายแห้งเกือบหมด เหลือแต่ตะกอนสีเหลืองอมน้ำตาล - น้ำหลังกรองมีสีเหลืองส้ม - ตกตะกอนไม่สมบูรณ์ เนื่องจาก น้ำหลังกรองสามารถตกตะกอนต่อได้ด้วย AC และ AHC
20SmDC_HMT5_100C2h_ Drip	0.015:0.5 M	100°C/2 h	- ตะกอนที่เกิดขึ้นมีสีน้ำตาลอ่อน โดยเกิดมากขึ้นตามเวลาและ ปริมาณสารละลายเกลือในเตรทที่หยดลงไป - ตกตะกอนไม่สมบูรณ์ เนื่องจาก น้ำหลังกรองสามารถตกตะกอนต่อได้ด้วย AC และ AHC

ลักษณะของการตกตะกอนที่สังเกตได้เมื่อใช้ HMT เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน พบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิ 80°C จะทำให้ปฏิกิริยาการตกตะกอนร่วมเกิดขึ้นได้ช้ากว่าการใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 100°C การสังเคราะห์โดยใช้สารละลายของเกลือในเตรทหยดลงในสารละลาย HMT ที่มีอุณหภูมิ 100°C แทนการผสมสารละลายทั้งสองเข้าด้วยกันก่อนการให้ความร้อน ทำให้ปฏิกิริยาการตกตะกอนร่วมเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์ โดยสามารถทดสอบได้จากการหยดสารละลาย AC หรือ AHC ลงไปในน้ำหลังกรอง ซึ่งพบว่า มีตะกอนเกิดขึ้นได้อีกหลังจากหยดสารละลายลงไป นอกจากนี้การใช้ความเข้มข้นของสารละลายทั้งสองที่มากขึ้นโดยใช้สภาวะในการสังเคราะห์เหมือนกับสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในกรณีที่ใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน คือ RE³⁺:HMT = 0.15:1.5 โมลาร์ จะทำให้น้ำในสารละลายระเหยออกไปหมดได้เร็วขึ้น ซึ่งปฏิกิริยาการตกตะกอนยังเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ แต่ไม่สามารถเกิดต่อไปได้เนื่องจากไม่มีของเหลวที่เป็นตัวนำพาเหลืออยู่ การใช้เวลาในการ Aging

น้อยลงมีผลทำให้ปฏิกิริยาการตกตะกอนเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์ ทั้งในกรณีที่ใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 100°C แล้ว Aging 1 ชั่วโมง และกรณีที่ใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 80°C แล้วนำไป Aging ต่ออีกที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ซึ่งตะกอนที่เกิดขึ้นมีปริมาณน้อย แต่เมื่อ Aging ที่งั้วนานขึ้นเป็น 2 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง ตามลำดับ ทำให้ตะกอนเกิดขึ้นในปริมาณมาก

ดังนั้นสภาวะในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุดสำหรับกรณีที่ใช้ HMT เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน คือ การใช้ $RE^{3+}:HMT = 0.015:0.5$ โมลาร์ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 100°C และ Aging 2 ชั่วโมง เพราะตะกอนสามารถเกิดขึ้นได้เร็วที่อุณหภูมิ 100°C ทำให้ไม่ต้อง Aging เป็นเวลานาน และใช้ความเข้มข้นของสารละลายไม่สูงเกินไป ซึ่งจะไม่ทำให้ของเหลวในสารละลายระเหยออกไปหมดก่อนที่ปฏิกิริยาการตกตะกอนจะเกิดขึ้นโดยสมบูรณ์

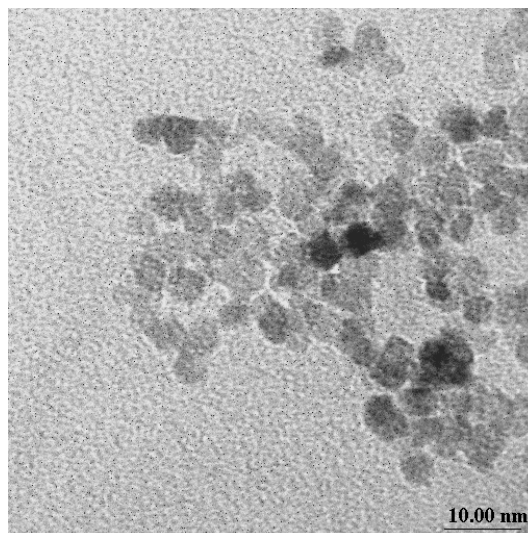
4.1.3.2 รูปร่างและขนาดของอนุภาค

รูปร่างและขนาดของอนุภาคจากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ กัน แสดงในตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.19-4.23

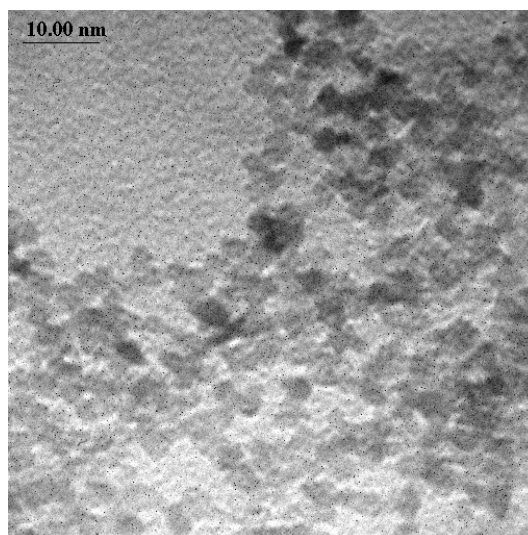
ตารางที่ 4.8 รูปร่างและขนาดของอนุภาคจากการสังเคราะห์ 20SmDC โดยใช้ HMT

เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน

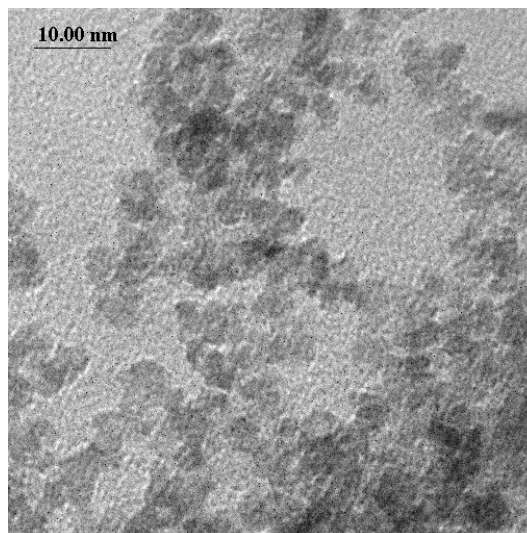
ชื่อย่อของสารสังเคราะห์	R-ratio ($RE^{3+}:AC$)	อุณหภูมิ/ เวลา Aging	ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)	รูปร่าง อนุภาค
20SmDC_HMT5_100C2h	0.015:0.5 M	100°C/2 h	~5	เม็ดกลม
20SmDC_HMT5_100C1h	0.015:0.5 M	100°C/1 h	~5	เม็ดกลม
20SmDC_HMT5_Tr48h	0.015:0.5 M	Tr/48 h	~5	เม็ดกลม
20SmDC_HMT5_80C2h+Tr12h	0.015:0.5 M	80°C/2 h + Tr/12h	~5	เม็ดกลม
20SmDC_HMT15_100C90min	0.15:1.5 M	100°C/90 min	~5	เม็ดกลม



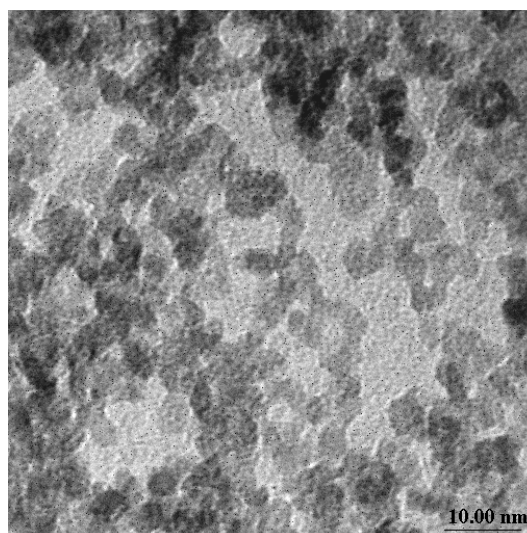
รูปที่ 4.19 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 250000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:HMT = 0.015:0.5$ M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา $100^{\circ}C$ และ Aging 2 ชั่วโมง



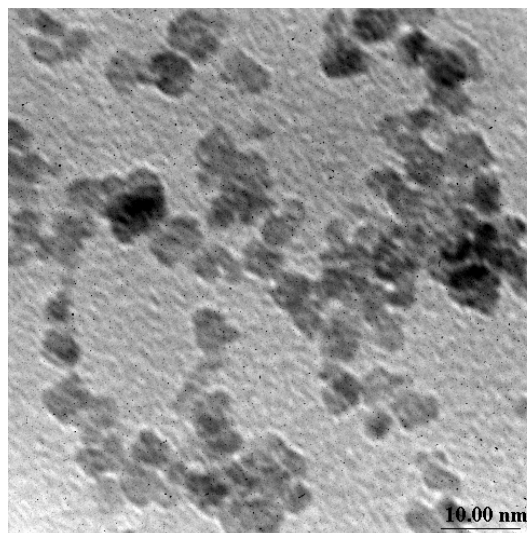
รูปที่ 4.20 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 250000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:HMT = 0.015:0.5$ M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา $100^{\circ}C$ และ Aging 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.21 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 250000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:HMT = 0.015:0.5$ M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องและ Aging 48 ชั่วโมง



รูปที่ 4.22 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 250000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:HMT = 0.015:0.5$ M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา $80^{\circ}C$ และ Aging 2 ชั่วโมง จากนั้น Aging ที่อุณหภูมิห้องต่ออีก 12 ชั่วโมง

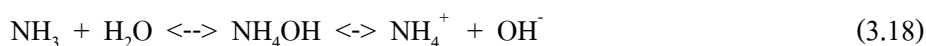
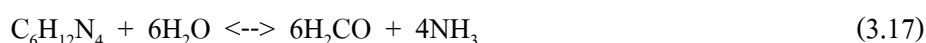


รูปที่ 4.23 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 250000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ $RE^{3+}:HMT = 0.15:0.5$ M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา $100^{\circ}C$ และ Aging 90 นาที

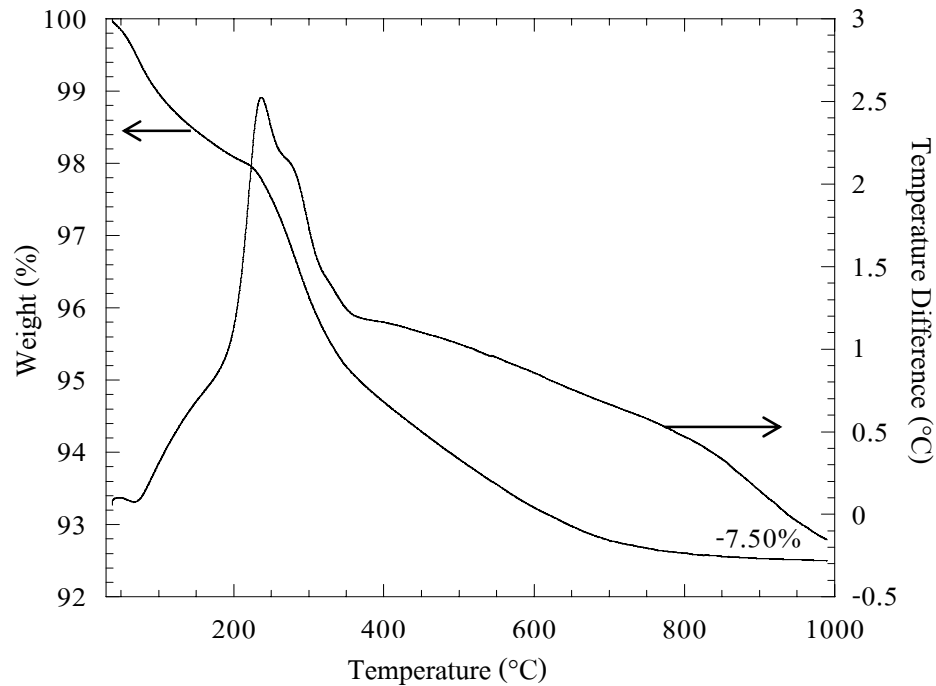
อนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้ HMT เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนมีรูปร่างค่อนข้างกลมและขนาดเล็กมากประมาณ 5 นาโนเมตร แต่ตะกอนที่ได้หลังจากการนำไปอบแห้งมีการเกาะตัวกันแข็ง ซึ่งทำให้บดด้วยโกร่งได้ยากกว่าตะกอนที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ AC และ AHC ซึ่งมีลักษณะนิ่มและฟูหลังจากอบแห้ง สภาวะในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุดในกรณีที่ใช้ HMT เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน คือ การใช้ความเข้มข้น $RE^{3+}:HMT = 0.015:0.5$ M โมลาร์ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ $100^{\circ}C$ และ Aging 2 ชั่วโมง

4.1.3.3 องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนและการวิเคราะห์เชิงความร้อน

HMT จะเกิดปฏิกิริยา hydrolysis แล้วเกิด OH^{-} ขึ้นในสารละลาย ทำให้ค่า pH สูงขึ้น จึงทำให้เกิดการตกตะกอนขึ้นได้ (Li et al., 2005) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายของ HMT มีดังนี้ (Wu et al., 2006)



รูปที่ 4.24 แสดงผลการวิเคราะห์เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและน้ำหนักที่หายไประหว่างเผาของผงอนุภาค 20SmDC ที่สังเคราะห์โดยใช้ HMT เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน และใช้สภาวะในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุด

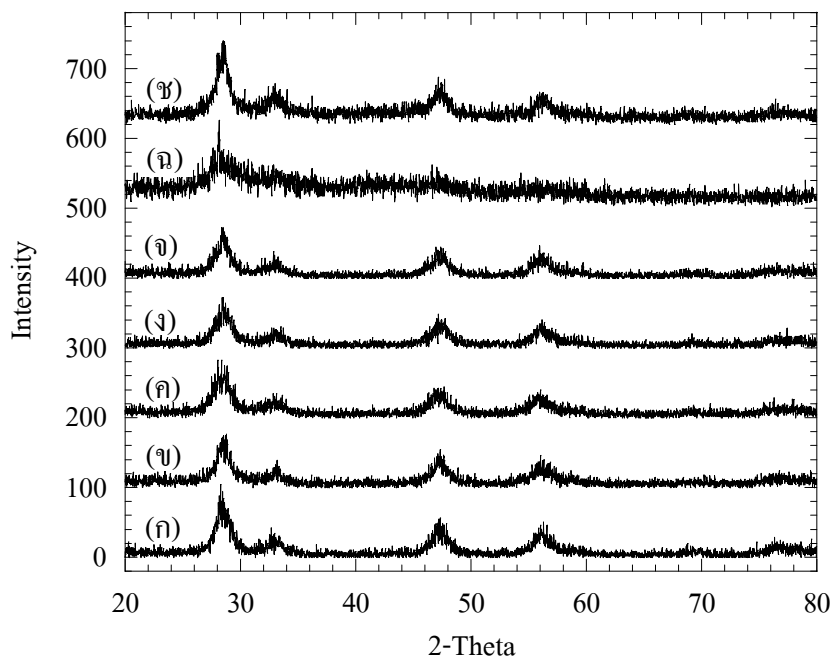


รูปที่ 4.24 แสดงผล DTA/TG ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ HMT เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน

จากการวิเคราะห์ DTA/TG ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ HMT เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน พบว่าปฏิกิริยาการสลายตัว (Decomposition) ของตะกอนไปเป็นสารประกอบออกไซด์ เกิดขึ้นโดยมีน้ำหนักที่หายไปทั้งหมดประมาณ 7.50% ใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณจากปฏิกิริยาการสลายตัวโดยสมบูรณ์ของ $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} \cdot 0.8H_2O$ (7.70%) ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Li et al. (2006) นอกจากนี้ยังพบว่าหลังจากอุณหภูมิ 800°C ไม่พบพีคของ DTA ที่บ่งบอกถึงการเกิดปฏิกิริยาใด ๆ และมีน้ำหนัที่หายไปหลังจากเผาอ่อนข้างคงที่ ดังนั้นจึงเลือกใช้อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์สารสังเคราะห์ คือ 800°C

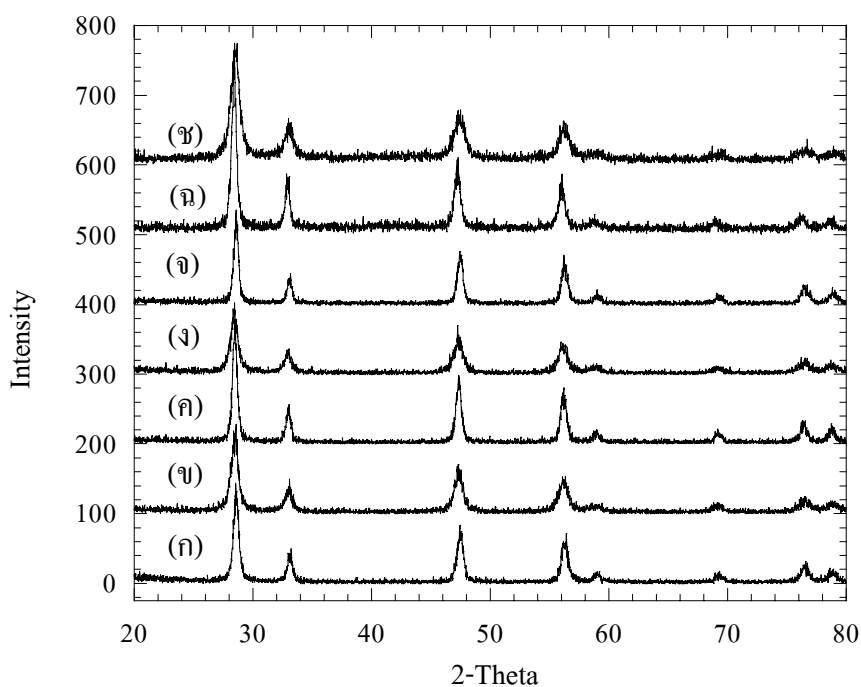
4.1.3.4 วิทยาการของสารหลังจากอบแห้งและหลังจากเผาแคลไซน์

รูปที่ 4.25-4.26 แสดงผลการศึกษาวิทยาการด้วย XRD ของสาร 20SmDC ที่สังเคราะห์โดยใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ กัน หลังจากอบแห้งและหลังจากเผาแคลไซน์ที่ 800°C



รูปที่ 4.25 แสดงผล XRD ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ HMT เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนและใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ หลังจากอบแห้ง:

- (ก) 20SmDC_HMT5_100C2h, (ข) 20SmDC_HMT5_100C1h,
- (ค) 20SmDC_HMT5_Tr48h, (ง) 20SmDC_HMT5_80C2h+Tr12h,
- (จ) 20SmDC_HMT5_80C2h+Tr24h, (ฉ) 20SmDC_HMT15_100C90min,
- (ช) 20SmDC_HMT5_100C2h_Drip



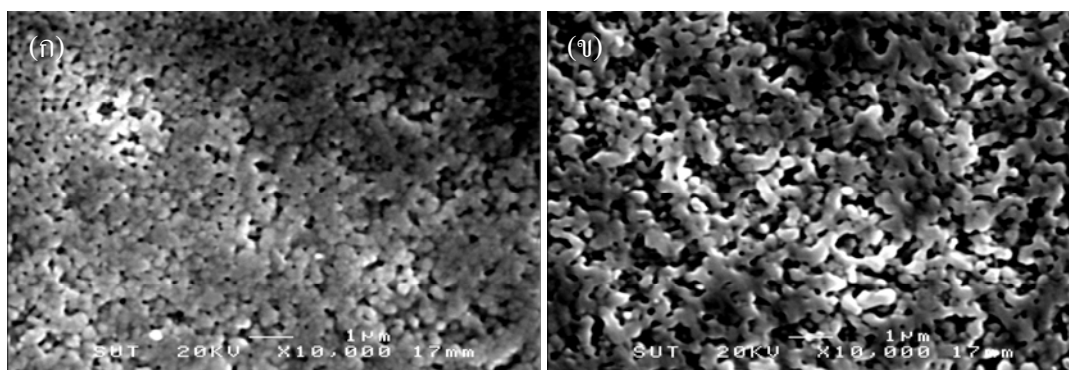
รูปที่ 4.26 แสดงผล XRD ของสาร 20SmDC ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ HMT เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน และใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ หลังจากเผาแคลไซน์ที่ 800°C:

(ก) 20SmDC_HMT5_100C2h, (ข) 20SmDC_HMT5_100C1h,
 (ค) 20SmDC_HMT5_Tr48h, (ง) 20SmDC_HMT5_80C2h+Tr12h,
 (จ) 20SmDC_HMT5_80C2h+Tr24h, (ฉ) 20SmDC_HMT15_100C90min,
 (ช) 20SmDC_HMT5_100C2h_Drip

จากผลการวิเคราะห์วัฏภาคของสารด้วย XRD พบว่าผงอนุภาค 20SmDC ที่สังเคราะห์โดยใช้ HMT เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนและใช้สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ หลังจากอบแห้งมีความเป็นผลึก (Crystalline) แต่การสังเคราะห์โดยใช้ RE^{3+} :HMT ที่มากขึ้นเป็น 0.15:1.5 โมลาร์ จะทำให้สารที่สังเคราะห์ได้หลังจากอบแห้ง มีความเป็นผลึกน้อยกว่าการสังเคราะห์โดยใช้สภาวะอื่น ๆ ซึ่งหลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C แล้ว สารที่สังเคราะห์จากทุกสภาวะสามารถเกิดเป็นเฟสเดี่ยวได้และมี peak ที่สอดคล้องกับ $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (JCPDS: pattern 75-0158)

4.1.4 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุหลังเผาขึ้น

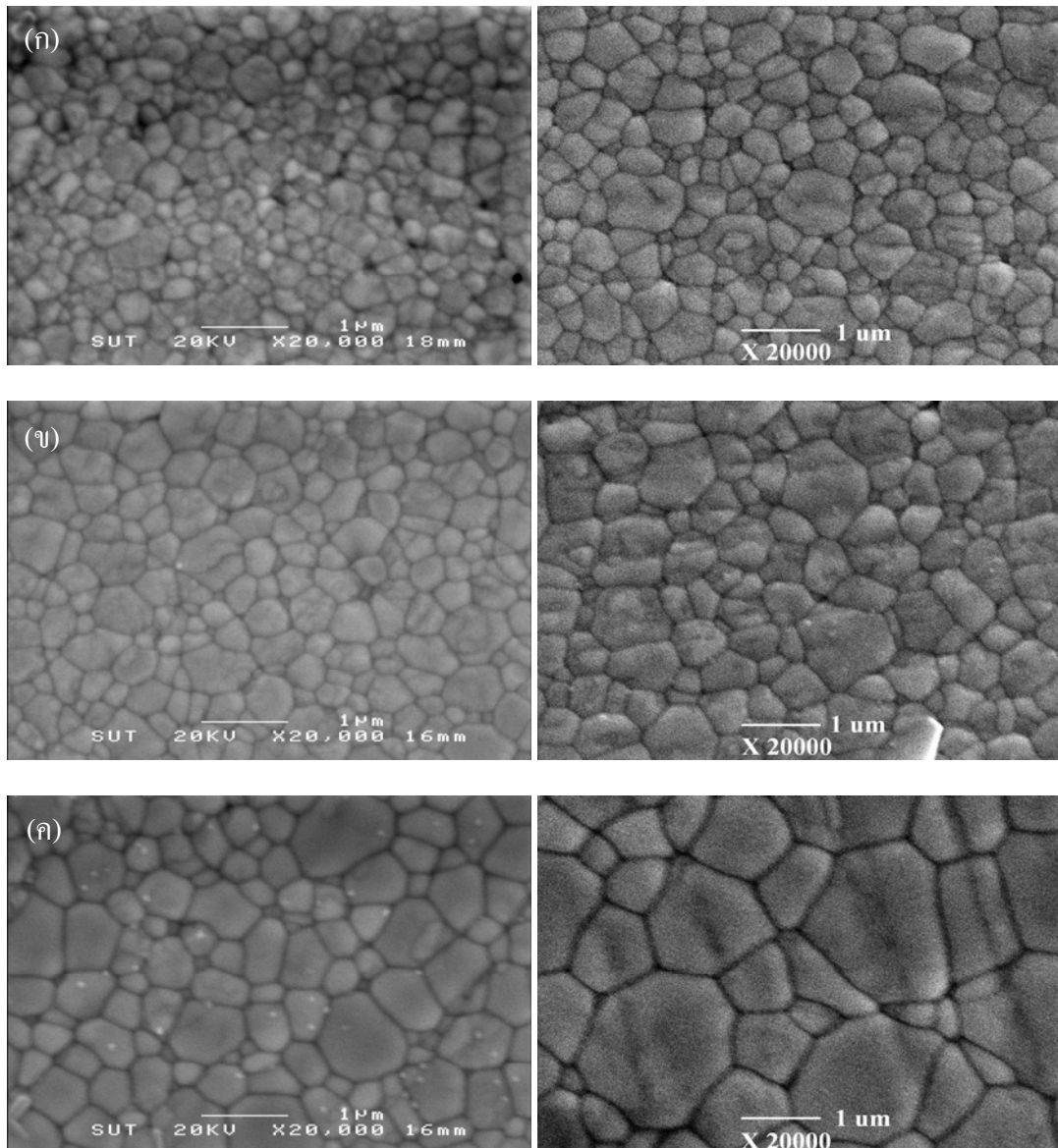
รูปที่ 4.27 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน 20SmDC ที่เตรียมจากอนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้ AC และ AHC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนที่สภาวะในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุดสำหรับสารที่ช่วยให้ตกตะกอนแต่ละชนิด และเผาขึ้นที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.27 แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน 20SmDC ที่เตรียมจากอนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้ AC และ AHC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนหลังจากเผาขึ้นที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง:
(ก) 20SmDC_AC15_70C1h, (ข) 20SmDC_AHC_60C1h

จากรูปที่ 4.27 พบว่าการเผาขึ้นที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ยังไม่สามารถทำให้ชิ้นงานทั้งที่เตรียมจากอนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้ AC และ AHC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนเกิดความหนาแน่นได้ เนื่องจากยังมีรูพรุนอยู่เป็นจำนวนมาก แต่การใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน ทำให้ชิ้นงานเกิดความหนาแน่นหลังเผาที่ต่ำกว่าทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอนุภาคที่ได้จากการตกตะกอนมีขนาดเล็กกว่า

รูปที่ 4.28 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่เตรียมจากอนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนที่สภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ กัน และเผาขึ้นที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 และ 5 ชั่วโมง

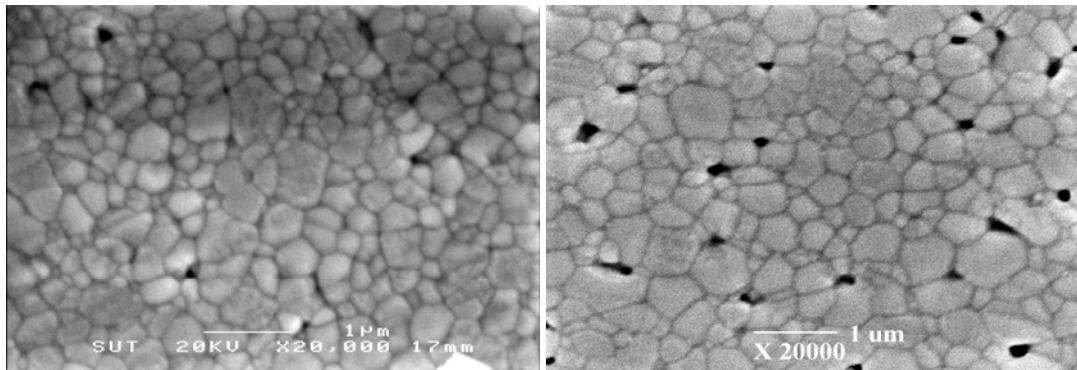


รูปที่ 4.28 แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน 20SmDC ที่เตรียมจากอนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยตกตะกอน ที่สภาวะต่าง ๆ หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปซ้าย) และ 5 ชั่วโมง (รูปขวา): (ก) 20SmDC_AC15_70C1h, (ข) 20SmDC_AC15_50C1h, (ค) 20SmDC_AC20_70C1h

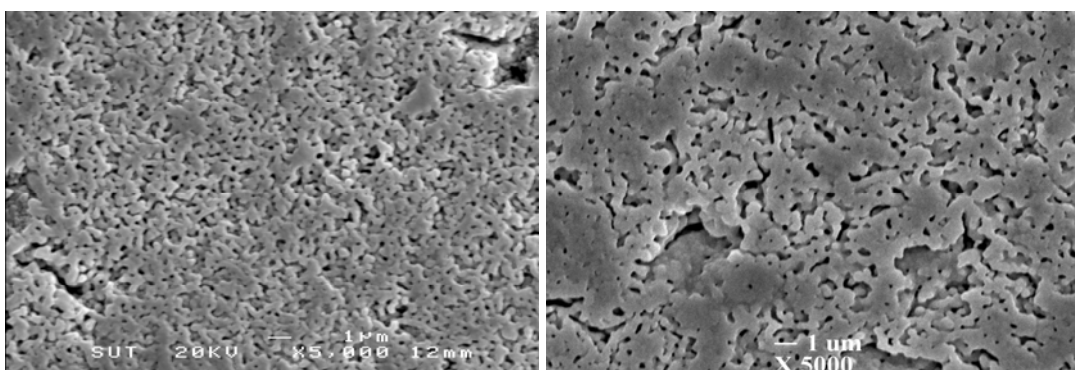
จากรูป 4.28(ก) และ 4.28(ข) พบว่าชิ้นงานที่เตรียมจากอนุภาครูปรางกลมที่มีขนาดใหญ่ขึ้น (20-25 และ 50-60 นาโนเมตร ตามลำดับ) จะทำให้ชิ้นงานมีขนาดเกรนเฉลี่ยใหญ่ขึ้น เช่นเดียวกัน ส่วนชิ้นงานในรูป 4.28(ค) ซึ่งเตรียมจากอนุภาคที่มีรูปร่างเป็นเส้นยาวมีขนาดเกรน

เฉลี่ยใหญ่ที่สุด นอกจากนี้เมื่อใช้เวลาในการเผาผนึกนานขึ้นยังทำให้ชิ้นงานทั้งหมดมีขนาดเกรนเฉลี่ยใหญ่ขึ้นด้วย

รูปที่ 4.29-4.30 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่เตรียมจากอนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้ AHC และ HMT เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนที่สภาวะในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุดสำหรับสารที่ช่วยให้ตกตะกอนแต่ละชนิดตามลำดับ และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 และ 5 ชั่วโมง



รูปที่ 4.29 แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน 20SmDC_AHC_60C1h หลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปซ้าย) และ 5 ชั่วโมง (รูปขวา)



รูปที่ 4.30 แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน 20SmDC_HMT5_100C1h หลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปซ้าย) และ 5 ชั่วโมง (รูปขวา)

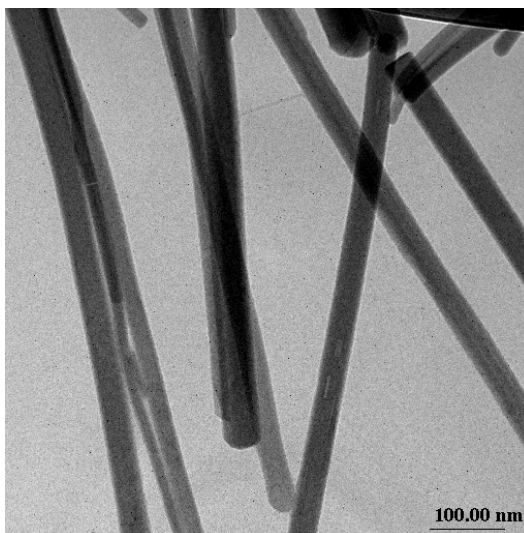
จากรูปที่ 4.29 พบว่าชิ้นงานที่เตรียมจากอนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้ AHC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนทั้ง 2 สภาวะในการเผาผนึกยังคงมีรูพรุนอยู่เป็นจำนวนมาก เมื่อเทียบกับสารที่สังเคราะห์โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน

จากรูปที่ 4.30 พบว่าชิ้นงานที่เตรียมจากอนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้ HMT เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนทั้ง 2 สภาวะในการเผาผนึกยังไม่สามารถเกิดความหนาแน่นที่ดีได้ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กมากจึงทำให้เกิดการเกาะตัวกันได้ง่าย โดยสังเกตได้จากลักษณะของสารบนกระดาษกรองหลังจากอบแห้งที่มีการเกาะตัวกันแข็ง จึงทำให้บดด้วยโกร่งได้ยาก เมื่อเทียบกับสารที่สังเคราะห์โดยใช้ AC และ AHC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนที่มีลักษณะฟูและมีการเกาะตัวกันน้อย

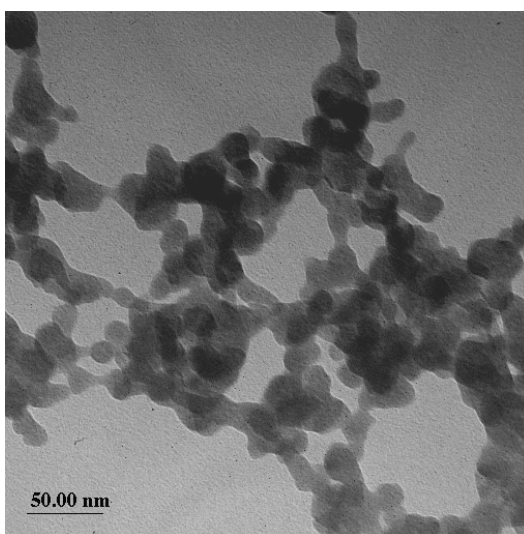
ดังนั้นการทดลองในลำดับต่อไปจึงเลือกใช้การสังเคราะห์สารโดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนที่สภาวะในการสังเคราะห์ คือ ความเข้มข้นรวมของสารละลายเกลือ ไนเตรตต่อความเข้มข้นของสารละลาย AC (RE:AC) เท่ากับ 0.15:1.5 โมลาร์ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 70°C เวลา Aging 1 ชั่วโมง และเลือกใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกที่ 1300°C ซึ่งในการศึกษาครั้งนี้สามารถลดอุณหภูมิในการเผาผนึกของสาร CeO₂ ที่ได้ไปด้วย Sm₂O₃ ลงได้ เนื่องจากการเตรียมสารด้วยวิธีการทางเคมีนี้สามารถสังเคราะห์สารที่มีอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรได้ เมื่อเปรียบเทียบการเตรียมสารโดยวิธีการ Solid state reaction ซึ่งต้องใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกสูงประมาณ 1700-1800°C (Li et al., 2001; Wang et al., 2003)

4.1.5 ผลของปริมาณในการได้ปฏิกิริยาและขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอน

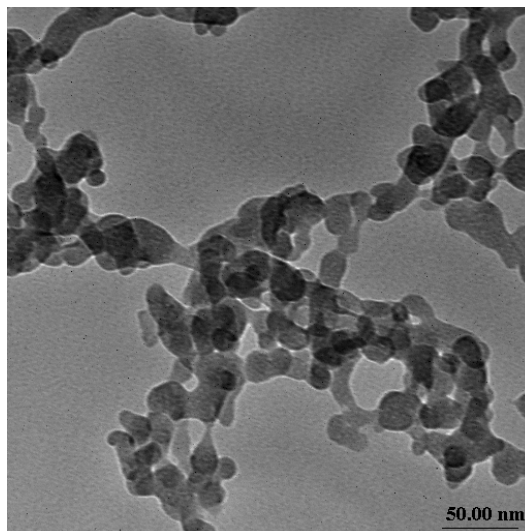
รูปร่างและขนาดของอนุภาคจากการสังเคราะห์ 10SmDC, 20SmDC และ 30SmDC โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนและใช้สภาวะในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุด คือ RE³⁺:AC = 0.15:1.5 M ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 70°C และ Aging 1 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4.31-4.33



รูปที่ 4.31 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 25000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 10SmDC



รูปที่ 4.32 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 20SmDC



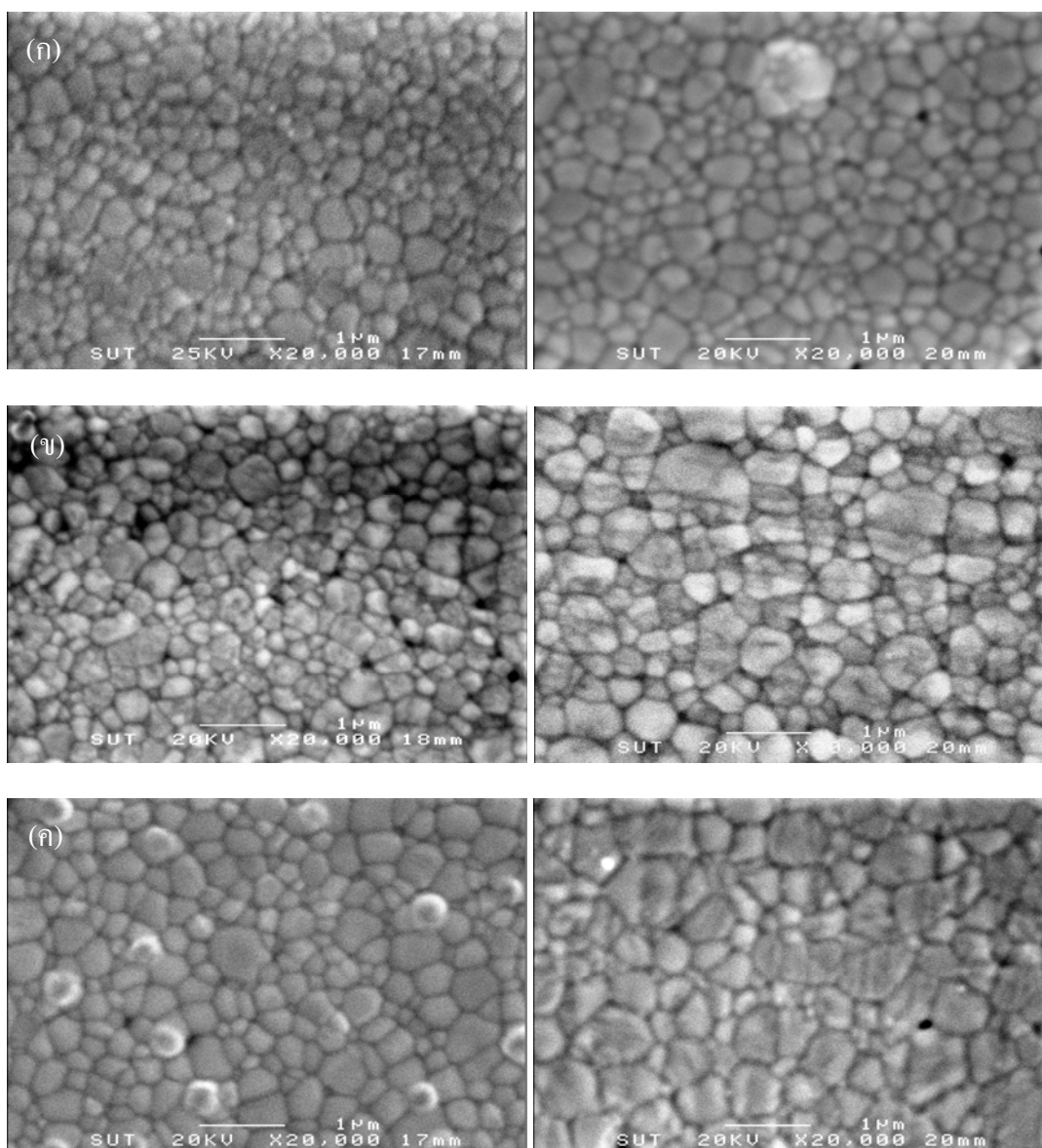
รูปที่ 4.33 ภาพจาก TEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) แสดงรูปร่างและขนาดอนุภาคของ 30SmDC

จากรูปที่ 4.31-4.33 พบว่าอนุภาค 10SmDC ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเป็นเส้นยาวที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 40-75 นาโนเมตร ในขณะที่อนุภาค 20SmDC และ 30SmDC ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างค่อนข้างกลมและมีขนาดอยู่ในช่วง 20-25 นาโนเมตร ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากในการสังเคราะห์ 10SmDC นั้น เมื่อหยดสารละลายเกลือไนเตรทลงในสารละลาย AC จนหมดแล้ว ค่า pH ของสารละลายรวมมีค่าเท่ากับ 7.95 ซึ่งมีค่าเป็นกรดมากที่สุด เมื่อเทียบกับ 20SmDC และ 30SmDC ซึ่งมีค่าเท่ากับ 8.07 และ 8.22 ตามลำดับ

4.2 ผลของปริมาณในการโต้ปต่อโครงสร้างจุลภาคของวัสดุหลังเผาผนึก

รูปที่ 4.34 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน 10SmDC, 20SmDC และ 30SmDC ที่เตรียมจากอนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนที่สภาวะในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุดหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 และ 5 ชั่วโมง

ผลสรุปขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 และ 5 ชั่วโมง หาโดยใช้วิธี linear intercept method แสดงในตารางที่ 4.9



รูปที่ 4.34 แสดงรูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงานที่เตรียมจากอนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้ AC เป็นสารที่ช่วยให้ตกตะกอนที่สถานะ RE:AC = 0.15:1.5, $T = 70^{\circ}\text{C}$ หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปซ้าย) และ 5 ชั่วโมง (รูปขวา): (ก) 10SmDC, (ข) 20SmDC, (ค) 30SmDC

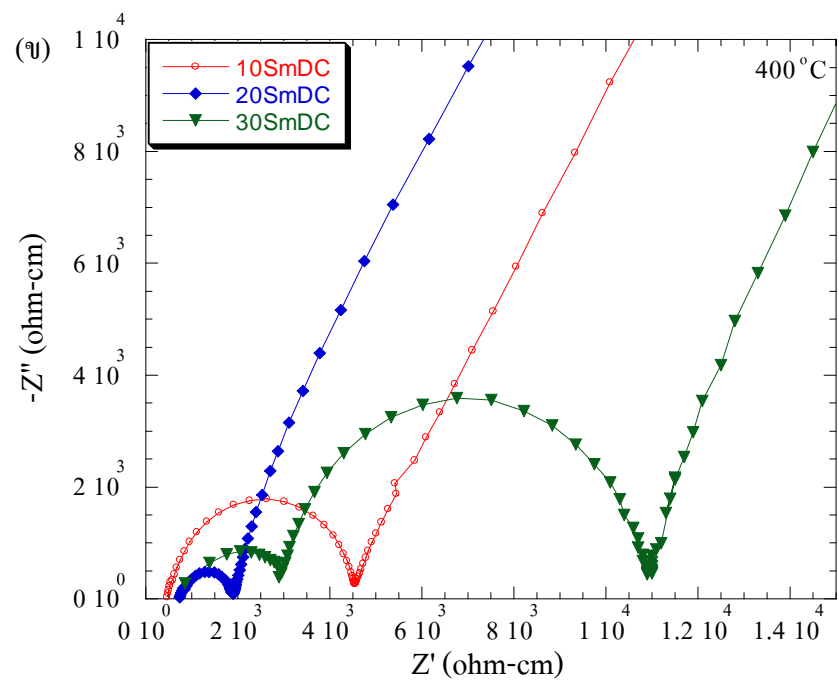
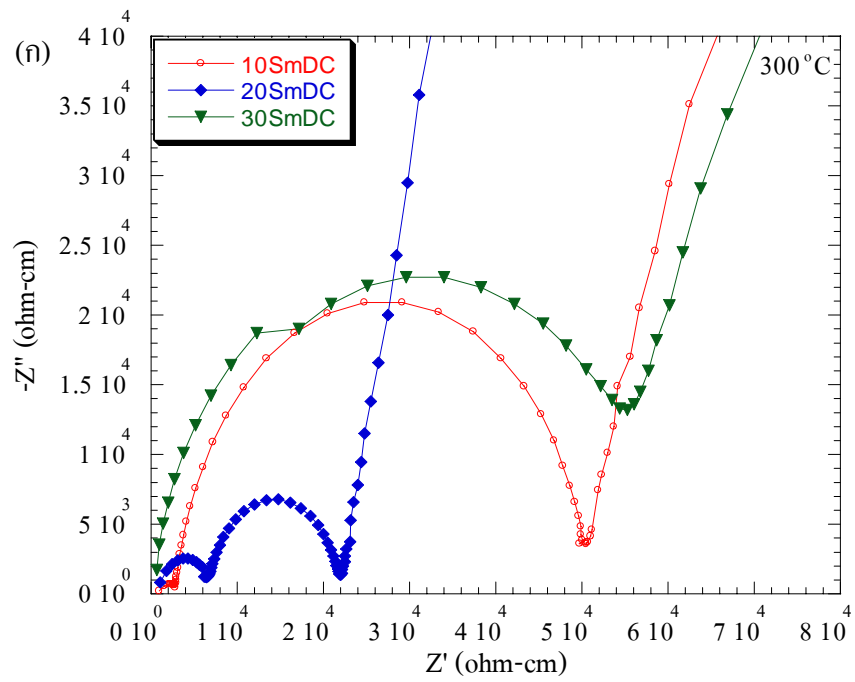
ตารางที่ 4.9 ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 และ 5 ชั่วโมง

ชื่อตัวอย่าง	ขนาดเกรนเฉลี่ย (ไมโครเมตร)	
	เผาผนึกเป็นเวลา 2 ชั่วโมง	เผาผนึกเป็นเวลา 5 ชั่วโมง
10SmDC	0.28	0.30
20SmDC	0.31	0.42
30SmDC	0.34	0.45

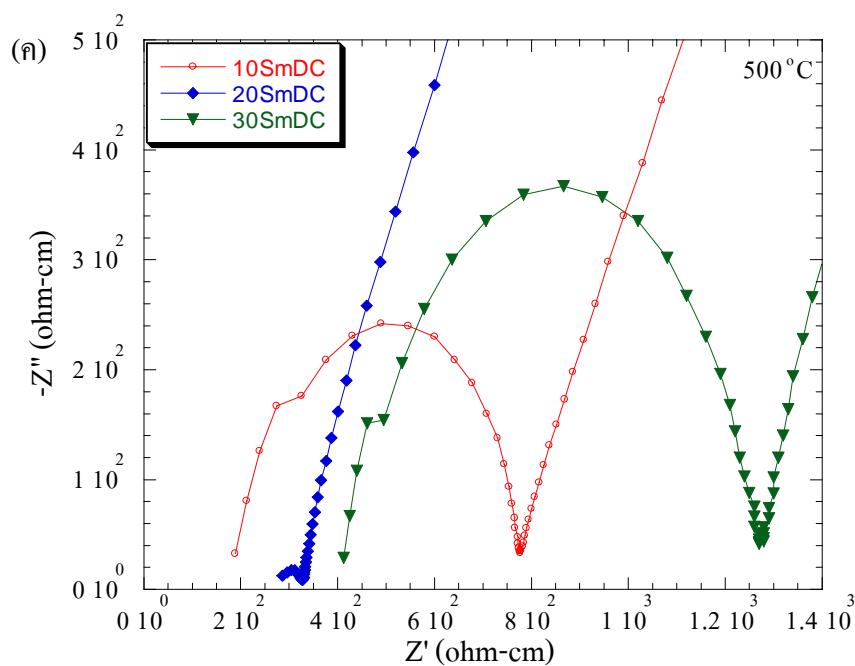
จากรูปที่ 4.34 และตารางที่ 4.9 พบว่าการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำให้ชิ้นงานที่ได้ไปด้วย Sm₂O₃ (xSmDC, x=10, 20, 30) มีขนาดเกรนเฉลี่ยใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเมื่อใช้ปริมาณในการได้ปเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้เมื่อเพิ่มเวลาในการเผาผนึกมากขึ้นเป็น 5 ชั่วโมง จะทำให้ชิ้นงานทั้งหมดมีขนาดเกรนเฉลี่ยใหญ่ขึ้น

4.3 การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ

จากภาพ SEM ของชิ้นงาน SmDC ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C พบว่าชิ้นงานเกิดความหนาแน่นที่ดี โดยชิ้นงานที่เผาผนึกเป็นเวลา 2 ชั่วโมงมีเกรนเฉลี่ยขนาดเล็ก ในขณะที่เมื่อใช้เวลาในการเผาผนึกเพิ่มมากขึ้นเป็น 5 ชั่วโมง เกรนมีขนาดโตขึ้น ดังนั้นจึงเลือกอุณหภูมิในการเผาผนึกของชิ้นงาน คือ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ รูปที่ 4.35 แสดง Impedance spectra ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของสาร SmDC ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พร้อมทั้งรายงานค่าการนำไฟฟ้าที่เป็นผลรวมทั้งของเกรนและขอบเกรน (Total conductivity) และค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy) ที่คำนวณได้ในตารางที่ 4.10 และ 4.11 ตามลำดับ



รูปที่ 4.35 แสดง Impedance spectra ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของชั้นงาน SmDC ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง: (ก) 300°C, (ข) 400°C, (ค) 500°C



รูปที่ 4.35 แสดง Impedance spectra ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของชิ้นงาน SmDC ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง: (ก) 300°C, (ข) 400°C, (ค) 500°C (ต่อ)

ตารางที่ 4.10 ค่าการนำไฟฟ้า (Total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของชิ้นงาน SmDC ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิ (°C)	σ_T (S/cm)		
	10SmDC	20SmDC	30SmDC
200	7.07E-07	9.45E-07	4.58E-08**
225	1.63E-06	3.27E-06	1.69E-07**
250	4.12E-06	8.83E-06	5.59E-07
275	9.81E-06	2.08E-05	1.54E-06
300	1.95E-05	4.53E-05	4.19E-06
325	4.16E-05*	9.37E-05	1.04E-05
350	7.94E-05*	1.62E-04	2.22E-05
375	1.41E-04*	5.08E-04*	4.57E-05
400	2.44E-04*	8.54E-04*	9.21E-05
425	4.04E-04*	1.49E-03*	1.61E-04

ตารางที่ 4.10 ค่าการนำไฟฟ้า (Total conductivity, σ_T) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของชิ้นงาน SmDC ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ต่อ)

อุณหภูมิ (°C)	σ_T (S/cm)		
	10SmDC	20SmDC	30SmDC
450	6.54E-04*	2.57E-03*	4.17E-04*
475	1.06E-03*	4.47E-03*	7.02E-04*
500	1.63E-03*	9.42E-03*	1.15E-03*
525	2.56E-03*	1.21E-02**	1.92E-03*
550	4.32E-03*	1.92E-02**	3.14E-03*
575	7.62E-03*	2.97E-02**	5.24E-03*
600	8.60E-03**	4.52E-02**	1.01E-02*
625	1.23E-02**	6.76E-02**	1.38E-02**
650	1.72E-02**	9.94E-02**	2.13E-02**
675	2.39E-02**	1.44E-01**	3.23E-02**
700	3.29E-02**	2.06E-01**	4.84E-02**

หมายเหตุ : * ค่าการนำไฟฟ้าคิดจากขอบเกรนเท่านั้น

** ค่าจากการประมาณค่าโดยการคำนวณ

ตารางที่ 4.11 ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy, E_A) ของชิ้นงาน SmDC ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ชิ้นงาน	E_A (eV)
10SmDC	0.390
20SmDC	0.433
30SmDC	0.492

จากรูปที่ 4.35 แสดง Impedance spectra ของ 10SmDC, 20SmDC และ 30SmDC ซึ่งวัดที่อุณหภูมิ 300 400 และ 500°C ในอากาศ โดยสเปกตรัมเหล่านี้เกิดขึ้นจากความต้านทานภายในเกรน (Crystal lattice) ขอบเกรน (Grain boundary) และอิเล็กโทรดของชิ้นงาน ทำให้สเปกตรัมมีลักษณะเป็นส่วนโค้ง (Arc) 3 ส่วน ซึ่งเมื่อศึกษาที่อุณหภูมิต่ำสามารถเห็นส่วนโค้งทั้ง 3 ส่วนได้ที่ความถี่ต่ำ แต่เมื่อศึกษาที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ส่วนโค้งเหล่านี้เลื่อนไปเกิดที่ความถี่สูงขึ้น ดังนั้นจึงทำให้เห็นส่วนโค้งได้เพียงบางส่วน เนื่องจากข้อจำกัดด้านช่วงความถี่ของเครื่องมือที่ใช้ซึ่งสามารถวัดได้

เพียง 3.2×10^7 Hz และสามารถตรวจสอบส่วนโค้งที่เกิดขึ้นว่าเกิดจากส่วนใดได้จากการคำนวณค่า Capacitance (C) จากสมการ 4.1

$$2\pi f_{\max} RC = 1 \quad (4.1)$$

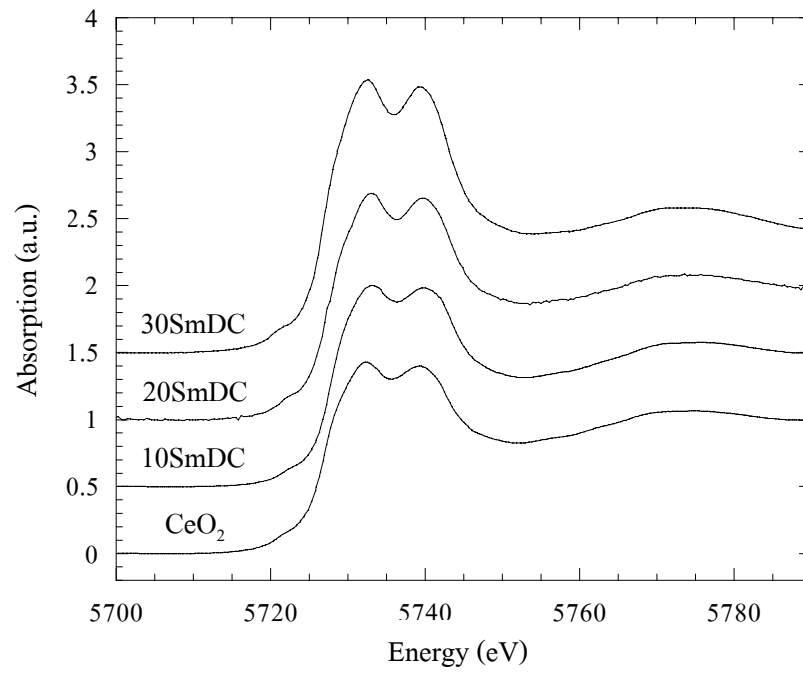
เมื่อ f_{\max} คือ ความถี่ที่จุดสูงสุดของส่วนโค้งและ R คือ ความกว้างของส่วนโค้งในแต่ละส่วน โดยส่วนโค้งที่เกิดจากเกรนและขอบเกรนจะมีค่า Capacitance อยู่ในช่วง pF และ nF ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.35(ก) แสดง Impedance spectra ของ SmDC ซึ่งวัดที่อุณหภูมิ 300°C โดยส่วนโค้ง 2 ส่วนที่เห็นในสเปกตรัมเกิดจากเกรนและขอบเกรน พบว่าเมื่อปริมาณของ Sm เพิ่มมากขึ้นจะทำให้ค่าความต้านทาน (Resistivity) ภายในเกรนซึ่งสังเกตได้จากความกว้างของส่วนโค้งส่วนที่ 1 มีค่ามากขึ้น แต่เมื่อวัดที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ไม่สามารถมองเห็นส่วนโค้งที่เป็นของเกรนได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.35(ข)-(ค) และพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าความต้านทานที่ขอบเกรนจะมีค่าลดลง นอกจากนี้ค่าความต้านทานที่ขอบเกรนยังลดลงเมื่อใช้ปริมาณ Sm มากขึ้น จนกระทั่งน้อยที่สุดที่ปริมาณ Sm 20% โดยอะตอม และค่าความต้านทานที่ขอบเกรนจะสูงขึ้นเมื่อใช้ปริมาณ Sm ที่สูงขึ้นเป็น 30% โดยอะตอม ดังนั้นจึงทำให้ค่าการนำไฟฟ้ารวมจากเกรนและขอบเกรนมีค่าสูงขึ้นเมื่อใช้ปริมาณ Sm มากขึ้น จนกระทั่งสูงที่สุดเมื่อใช้ปริมาณ Sm ในการได้ป 20% โดยอะตอม โดยมีค่าเท่ากับ 9.42×10^{-3} S/cm ที่อุณหภูมิ 500°C ดังแสดงในตารางที่ 4.10 และค่าการนำไฟฟ้าจะลดลงเมื่อใช้ปริมาณในการได้ปสูงขึ้นเป็น 30% โดยอะตอม ซึ่งอาจเนื่องมาจากการเกิด Defect association ระหว่างไอออนของตัวได้ปกับช่องว่างออกซิเจนเกิดเป็น $[\text{Sm}'_{\text{Ce}}\text{V}''_{\text{O}}]$ (Huang et al., 1997; Peng et al., 2003) ค่าพลังงานกระตุ้นของชิ้นงาน SmDC ที่คำนวณจากความชันของ Arrhenius plot ของค่าการนำไฟฟ้าแสดงในตารางที่ 4.11 พบว่าเมื่อใช้ปริมาณในการได้ปมากขึ้น ทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นสูงขึ้น

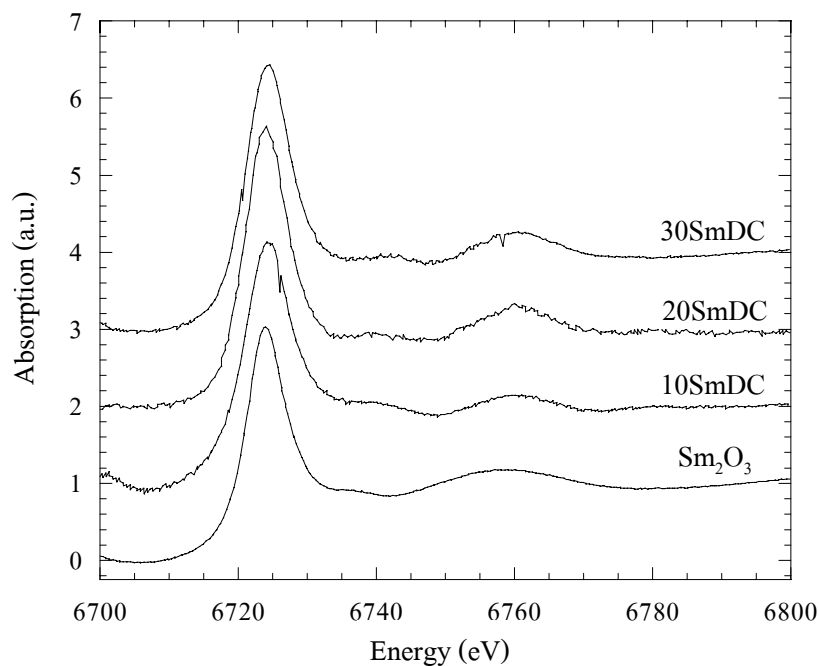
4.4 การศึกษาเลขออกซิเดชันของไอออนบวก

4.4.1 การศึกษาด้วยเทคนิค XANES

เทคนิค XANES สามารถนำมาใช้เพื่อศึกษาเลขออกซิเดชันของธาตุในสารประกอบได้โดยพิจารณาจากค่าพลังงานโฟตอนที่เกิดฟลักซ์ขึ้นในสเปกตรัม XANES เนื่องจากอะตอมของธาตุนั้นเหมือนกันที่อยู่ในสถานะออกซิเดชันที่ต่างกัน จะมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่แตกต่างกันประมาณ 1-15 eV (วันทนา คล้ายสุบรรณ, 2549) รูปที่ 4.36-4.37 แสดงสเปกตรัม XANES ที่ Ce และ Sm-L_{III} edge ของสารมาตรฐานเปรียบเทียบกับสารสังเคราะห์ CeO₂ ที่ได้ปด้วย Sm₂O₃ ในปริมาณต่าง ๆ กัน หลังจากเผาแคลไซน์ที่ 800°C



รูปที่ 4.36 สเปกตรัม XANES ที่ Ce-L_{III} edge ของสารมาตรฐาน CeO₂ และสารสังเคราะห์ SmDC หลังจากเผาแคลไซน์ที่ 800°C



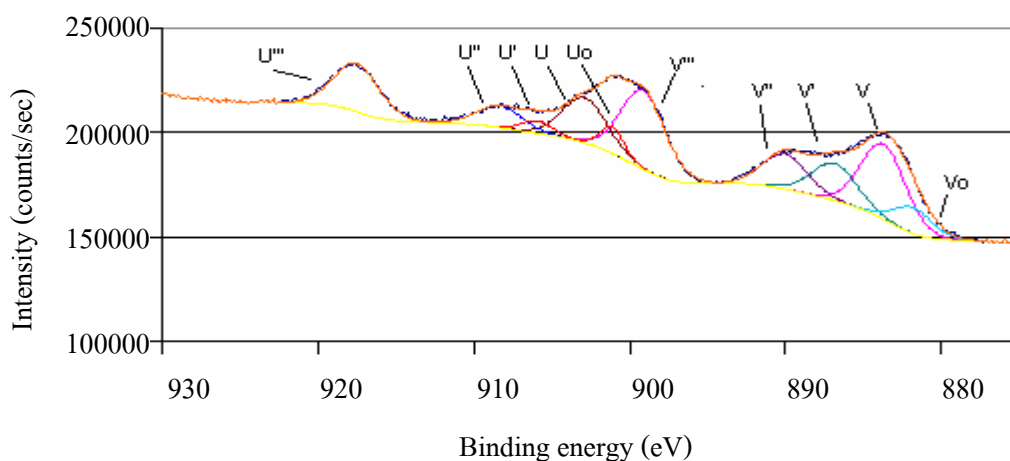
รูปที่ 4.37 สเปกตรัม XANES ที่ Sm-L_{III} edge ของสารมาตรฐาน Sm₂O₃ และสารสังเคราะห์ SmDC หลังจากเผาแคลไซน์ที่ 800°C

จากรูปที่ 4.36 พบว่าสเปกตรัม XANES ที่ Ce-L_{III} edge ของสารสังเคราะห์ CeO₂ ที่ได้ไปด้วย Sm₂O₃ ในปริมาณต่าง ๆ กัน มีตำแหน่งและรูปร่างของพีคที่เป็นยอดสูงในสเปกตรัมหรือที่เรียกว่า white line ตรงกันกับพีคของสารมาตรฐาน CeO₂ กล่าวคือ พีคเกิดการแยกออกเป็น 2 พีคย่อยที่ตำแหน่ง 5732.9 และ 5740 eV โดยมีความสูงใกล้เคียงกัน ดังนั้นอะตอม Ce ในสารสังเคราะห์จึงมีเลขออกซิเดชันเป็น +4 เช่นเดียวกับเลขออกซิเดชันของอะตอม Ce ในสารมาตรฐาน

จากสเปกตรัม XANES ที่ Sm-L_{III} edge ดังแสดงในรูปที่ 4.37 พบว่าสเปกตรัมของสารสังเคราะห์ CeO₂ ที่ได้ไปด้วย Sm₂O₃ ในปริมาณต่าง ๆ กัน มีตำแหน่งและรูปร่างของพีคตรงกันกับพีคของสารมาตรฐาน Sm₂O₃ โดยมีพีคเกิดขึ้นเพียงพีคเดียว ดังนั้นเลขออกซิเดชันของอะตอม Sm ในสารสังเคราะห์จึงเป็น +3

4.4.2 การศึกษาด้วยเทคนิค XPS

รูปที่ 4.38-4.41 และตารางที่ 4.12-4.16 แสดงผลการศึกษาเลขออกซิเดชันของอะตอม Ce ในสารมาตรฐาน CeO₂ และสารสังเคราะห์ CeO₂ ที่ได้ไปด้วย Sm₂O₃ ในปริมาณต่าง ๆ กันหลังจากเผาแคลไซน์ที่ 800°C

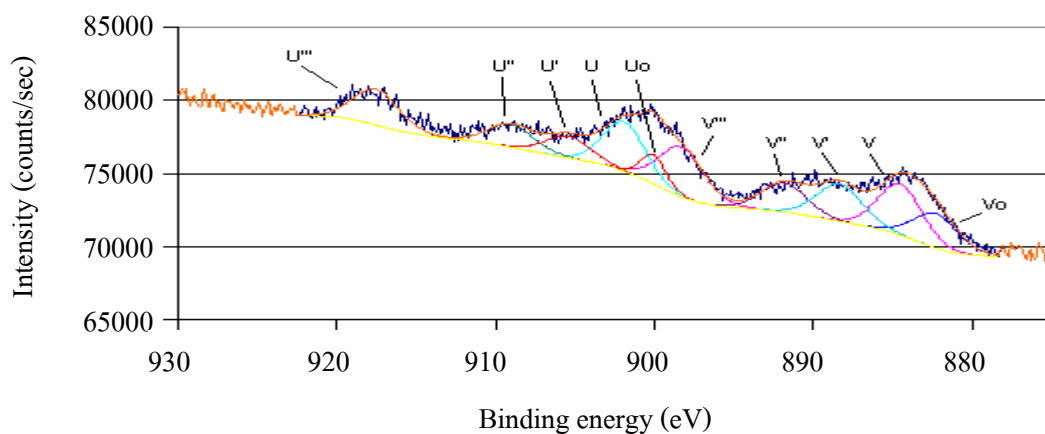


รูปที่ 4.38 สเปกตรัม XPS ที่ Ce (3d) ของสารมาตรฐาน CeO_2

ตารางที่ 4.12 แสดงค่าที่ได้จากการ fit พีคจากสเปกตรัม XPS ที่ Ce (3d) ของสารมาตรฐาน CeO_2

Name	Peak Binding Energy	FWHM (eV)	Area (CPS.eV)
U'''	916.94	3.50	84701.88
U''	907.77	3.50	38327.29
U'	905.38	2.44	15094.36
U	902.30	3.48	78034.58
Uo	900.54	1.88	25492.25
V'''	898.55	3.48	136672.35
V''	889.47	3.50	61174.32
V'	886.31	3.50	65438.80
V	883.13	3.50	131604.03
Vo	881.23	3.04	39938.63

จากการคำนวณตามวิธีการดังแสดงในภาคผนวก ข จะได้ว่ามี $\text{Ce}^{3+} = 21.58\%$ และ $\text{Ce}^{4+} = 78.42\%$



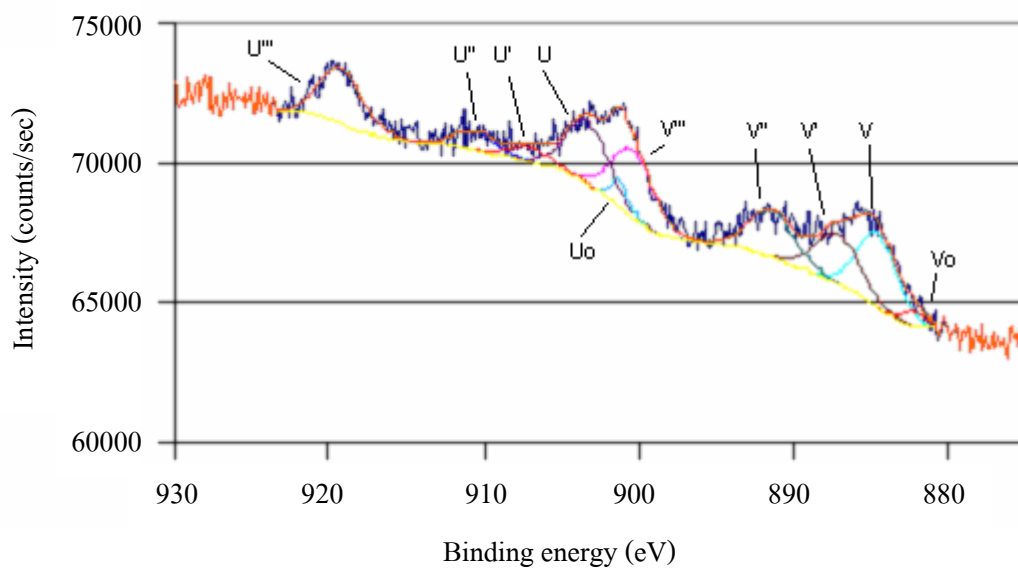
รูปที่ 4.39 สเปกตรัม XPS ที่ Ce (3d) ของสารสังเคราะห์ 10SmDC

ตารางที่ 4.13 แสดงค่าที่ได้จากการ fit พิคจากสเปกตรัม XPS ที่ Ce (3d)

ของสารสังเคราะห์ 10SmDC

Name	Peak Binding Energy	FWHM (eV)	Area (CPS.eV)
U'''	916.94	3.49	8952.65
U''	908.46	3.49	5671.17
U'	904.85	3.44	5283.29
U	901.29	3.27	11533.33
Uo	899.46	1.97	4080.64
V'''	897.69	3.49	12348.75
V''	891.24	3.50	7224.03
V'	887.76	3.50	9315.23
V	883.92	3.44	12495.49
Vo	881.68	3.44	8489.77

จากการคำนวณจะได้ว่ามี $Ce^{3+} = 31.82\%$ และ $Ce^{4+} = 68.18\%$



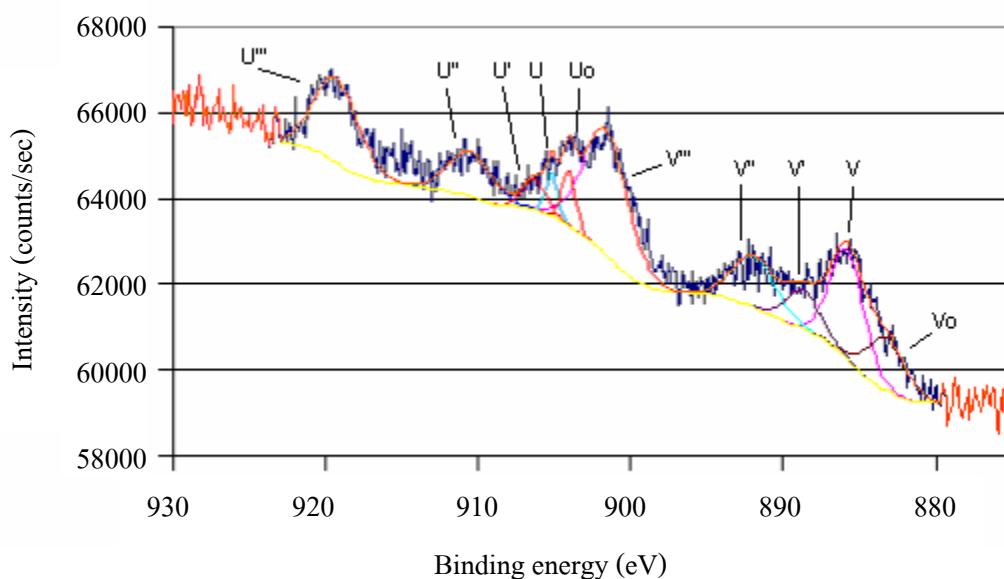
รูปที่ 4.40 สเปกตรัม XPS ที่ Ce (3d) ของสารสังเคราะห์ 20SmDC

ตารางที่ 4.14 แสดงค่าที่ได้จากการ fit พัลจากสเปกตรัม XPS ที่ Ce (3d)

ของสารสังเคราะห์ 20SmDC

Name	Peak Binding Energy	FWHM (eV)	Area (CPS.eV)
U'''	916.94	3.40	7021.90
U''	908.32	3.26	2250.22
U'	904.84	3.22	1777.56
U	901.11	3.35	7667.26
U _o	898.96	1.45	1412.95
V'''	898.14	3.22	8220.00
V''	889.17	3.50	6247.03
V'	884.97	3.49	6544.10
V	882.39	2.98	8477.82
V _o	879.99	2.02	1014.12

จากการคำนวณจะได้ว่ามี $\text{Ce}^{3+} = 21.33\%$ และ $\text{Ce}^{4+} = 78.77\%$



รูปที่ 4.41 สเปกตรัม XPS ที่ Ce (3d) ของสารสังเคราะห์ 30SmDC

ตารางที่ 4.15 แสดงค่าที่ได้จากการ fit พีคจากสเปกตรัม XPS ที่ Ce (3d)

ของสารสังเคราะห์ 30SmDC

Name	Peak Binding Energy	FWHM (eV)	Area (CPS.eV)
U'''	916.94	3.49	7167.82
U''	908.19	3.42	3747.05
U'	904.00	1.87	1407.86
U	902.83	0.94	981.50
Uo	901.71	1.07	1448.89
V'''	899.32	3.50	10692.53
V''	889.61	3.39	4227.86
V'	886.37	2.67	2509.00
V	883.51	2.70	7126.10
Vo	880.93	2.98	3785.95

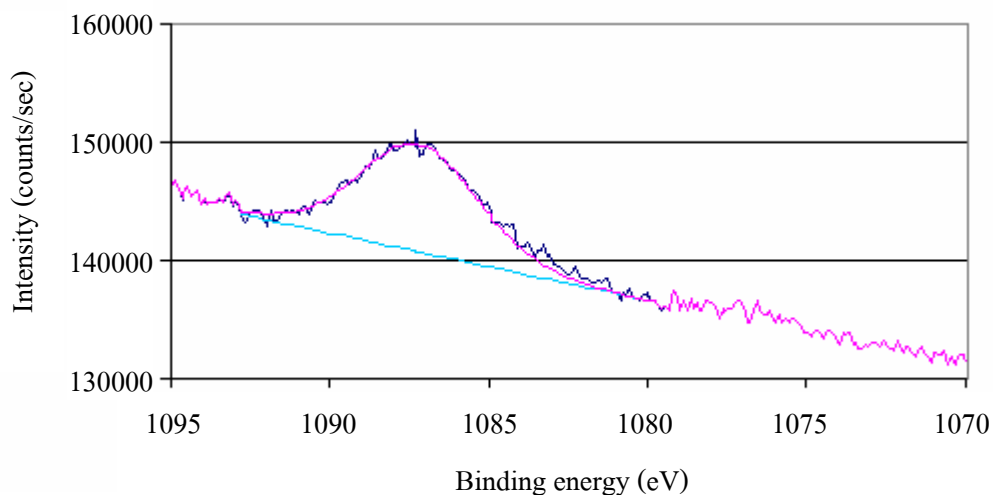
จากการคำนวณจะได้ว่ามี $Ce^{3+} = 21.24\%$ และ $Ce^{4+} = 78.76\%$

ตารางที่ 4.16 สรุปผลการคำนวณเลขออกซิเดชันของอะตอม Ce จากสเปกตรัม XPS ที่ Ce (3d)

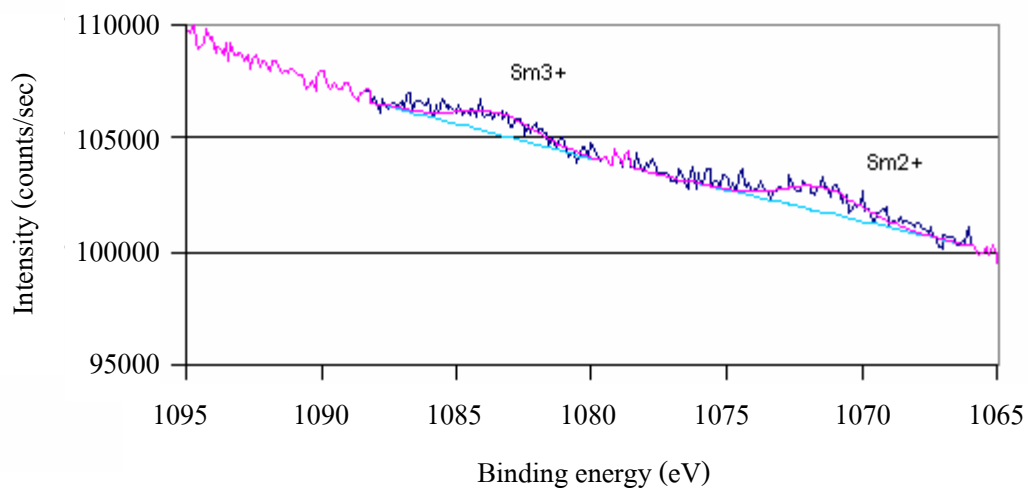
สารตัวอย่าง	Ce ³⁺ (%)	Ce ⁴⁺ (%)
CeO ₂	21.58	78.42
10SmDC	31.82	68.18
20SmDC	21.33	78.77
30SmDC	21.24	78.76

จากสเปกตรัม XPS ที่ Ce (3d) ของสารมาตรฐาน CeO₂ และสารสังเคราะห์ CeO₂ ที่ได้ปด้วย Sm₂O₃ ในปริมาณต่าง ๆ กัน ดังแสดงในรูปที่ 4.38-4.41 หลังจากวิเคราะห์โดย fit พิก เพื่อหาตำแหน่งและพื้นที่ใต้พิกแล้วนำมาคำนวณสัดส่วนปริมาณเลขออกซิเดชันของอะตอม Ce จะได้ผลสรุปดังแสดงในตารางที่ 4.16 พบว่าเลขออกซิเดชันของอะตอม Ce ในสารมาตรฐานและสารสังเคราะห์ทุกตัวมีทั้ง +4 และ +3 อยู่รวมกัน

รูปที่ 4.42-4.45 และตารางที่ 4.17-4.20 แสดงผลการศึกษาเลขออกซิเดชันของอะตอม Sm ในสารมาตรฐาน Sm₂O₃ และสารสังเคราะห์ CeO₂ ที่ได้ปด้วย Sm₂O₃ ในปริมาณต่าง ๆ กันหลังจากเผาเคลือบที่ 800°C



รูปที่ 4.42 สเปกตรัม XPS ที่ Sm (3d_{5/2}) ของสารมาตรฐาน Sm₂O₃



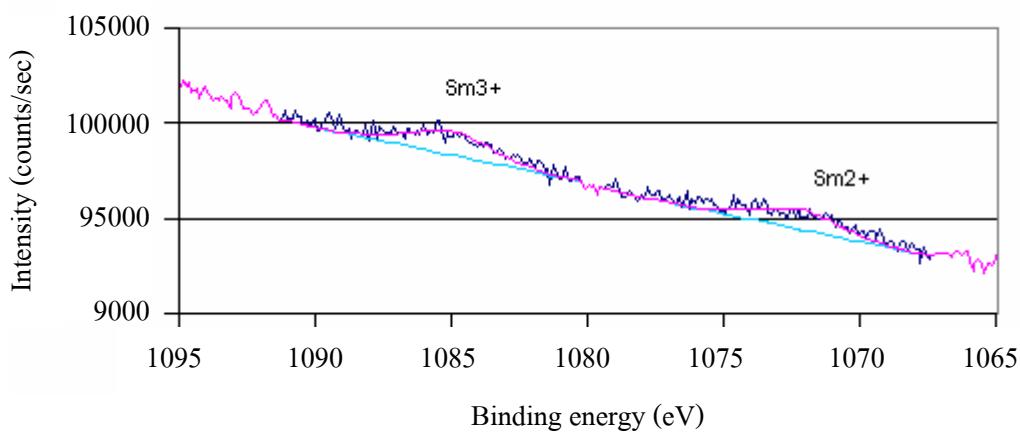
รูปที่ 4.43 สเปกตรัม XPS ที่ Sm ($3d_{5/2}$) ของสารสังเคราะห์ 10SmDC

ตารางที่ 4.17 แสดงค่าที่ได้จากการ fit พีคจากสเปกตรัม XPS ที่ Sm ($3d_{5/2}$)

ของสารสังเคราะห์ 10SmDC

Name	Peak Binding Energy	FWHM (eV)	Area (CPS.eV)
Sm ³⁺	1084.27	3.5	3509.92
Sm ²⁺	1072.23	3.49	3933.54

จากการคำนวณจะได้ว่ามี Sm²⁺ = 52.85% และ Sm³⁺ = 47.15%



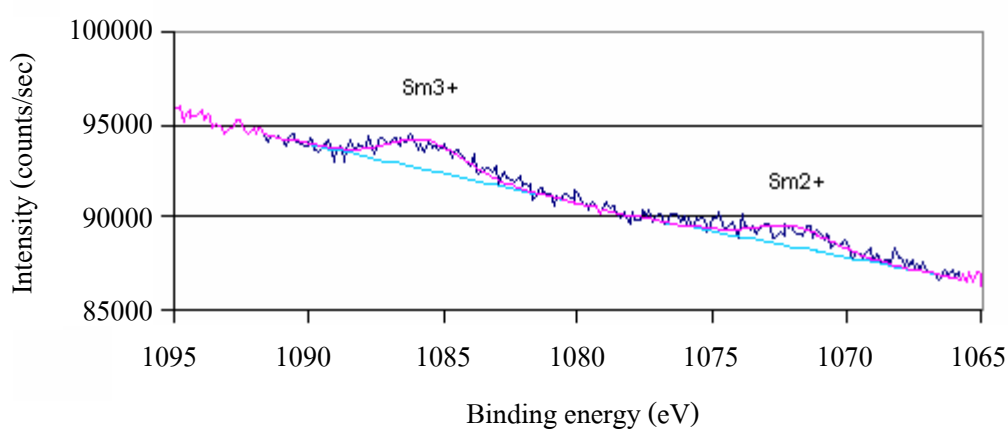
รูปที่ 4.44 สเปกตรัม XPS ที่ Sm ($3d_{5/2}$) ของสารสังเคราะห์ 20SmDC

ตารางที่ 4.18 แสดงค่าที่ได้จากการ fit พีคจากสเปกตรัม XPS ที่ Sm ($3d_{5/2}$)

ของสารสังเคราะห์ 20SmDC

Name	Peak Binding Energy	FWHM (eV)	Area (CPS.eV)
Sm ³⁺	1084.27	3.5	4623.80
Sm ²⁺	1071.49	3.5	3819.74

จากการคำนวณจะได้ว่ามี Sm²⁺ = 45.24% และ Sm³⁺ = 54.76%



รูปที่ 4.45 สเปกตรัม XPS ที่ Sm ($3d_{5/2}$) ของสารสังเคราะห์ 30SmDC

ตารางที่ 4.19 แสดงค่าที่ได้จากการ fit พีคจากสเปกตรัม XPS ที่ Sm ($3d_{5/2}$)

ของสารสังเคราะห์ 30SmDC

Name	Peak Binding Energy	FWHM (eV)	Area (CPS.eV)
Sm ³⁺	1084.27	3.5	5743.33
Sm ²⁺	1070.55	3.5	3948.08

จากการคำนวณจะได้ว่ามี Sm²⁺ = 40.74% และ Sm³⁺ = 59.26%

ตารางที่ 4.20 สรุปผลการคำนวณเลขออกซิเดชันของอะตอม Sm จากสเปกตรัม XPS ที่ Sm ($3d_{5/2}$)

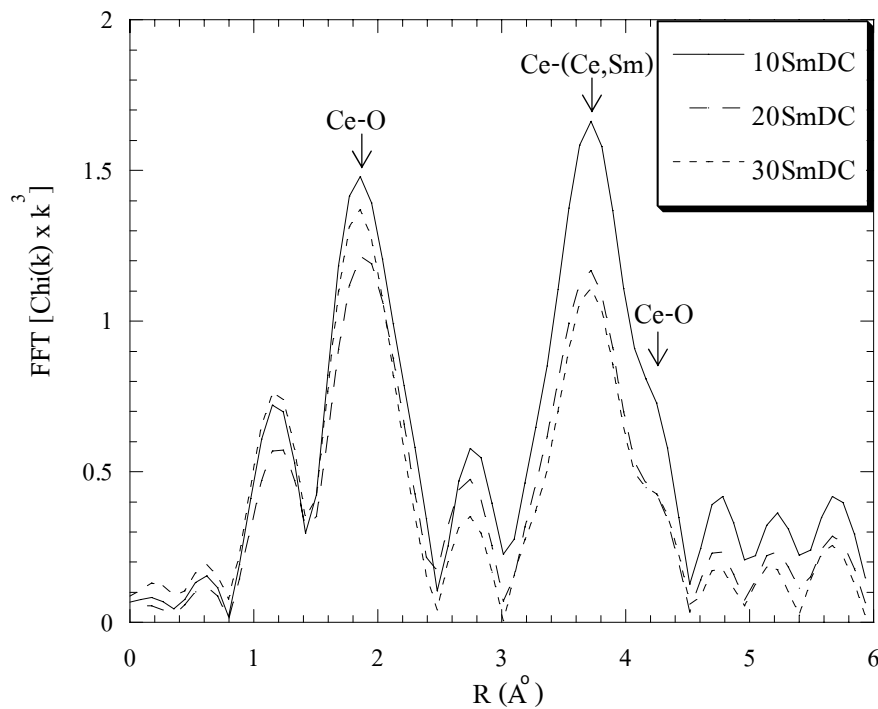
สารตัวอย่าง	Sm ²⁺ (%)	Sm ³⁺ (%)
Sm ₂ O ₃	-	100.00
10SmDC	52.85	47.15
20SmDC	45.24	54.76
30SmDC	40.74	59.26

จากสเปกตรัม XPS ที่ Sm ($3d_{5/2}$) ของสารมาตรฐาน Sm₂O₃ ในรูปที่ 4.42 พบว่าเกิดเฉพาะพีคของ Sm³⁺ ที่ 1084.27 eV ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Gomez-Sainero et al. (2005) ที่พบพีคของ Sm³⁺ ที่ 1083.4 eV ส่วนสเปกตรัมของสารสังเคราะห์ CeO₂ ที่ได้ไปด้วย Sm₂O₃ ในปริมาณต่าง ๆ กัน ดังแสดงในรูปที่ 4.43-4.45 หลังจากวิเคราะห์โดย fit พีคเพื่อหาตำแหน่งและพื้นที่ใต้พีคแล้วนำมาคำนวณสัดส่วนปริมาณเลขออกซิเดชันของอะตอม Sm จะได้ผลสรุปดังแสดงในตารางที่ 4.20 พบว่าเลขออกซิเดชันของอะตอม Sm ในสารสังเคราะห์ทุกตัวมีทั้ง +3 และ +2 อยู่รวมกัน

แต่อย่างไรก็ตาม การศึกษาเลขออกซิเดชันของไอออนบวกทั้ง Ce และ Sm ด้วยเทคนิค XPS ให้ผลการศึกษาที่แตกต่างจากการศึกษาด้วยเทคนิค XANES ซึ่งพบว่าเลขออกซิเดชันของไอออนบวกทั้งสองในสารสังเคราะห์มีเลขออกซิเดชันเหมือนกับสารมาตรฐาน กล่าวคือ Ce มีเลขออกซิเดชันเป็น +4 และ Sm มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเก็บสารตัวอย่างไว้ใน XPS chamber ที่มีสภาพเป็นสุญญากาศและการฉายรังสีเอ็กซ์ลงบนสารตัวอย่างที่อยู่ในสถานะสุญญากาศในขณะที่ศึกษาทำให้สารตัวอย่างเกิดการรีดิวซ์ขึ้น (Zhang et al., 2004; Rama Rao and Shripathi, 1997) ซึ่งทำให้ Ce⁴⁺ บางส่วนถูกรีดิวซ์ไปเป็น Ce³⁺ และ Sm³⁺ บางส่วนถูกรีดิวซ์ไปเป็น Sm²⁺ ดังนั้นเทคนิค XANES จึงให้ข้อมูลที่มีความน่าเชื่อถือมากกว่าในการวัดเลขออกซิเดชันของธาตุในสารประกอบ (Zhang et al., 2004; Lopez-Navarrete et al., 2004) เนื่องจากเทคนิค XANES เป็นการศึกษาโดยไม่ต้องใช้สภาพสุญญากาศและเป็นการศึกษาวัสดุทั้งก้อน (bulk) แต่เทคนิค XPS เป็นการศึกษาเฉพาะที่พื้นผิวของวัสดุ (De Barros et al., 2003; Lopez-Navarrete et al., 2004; Haggblad et al., 2008; Datta et al., 2009)

4.5 การศึกษาสภาพแวดล้อมโดยรอบอะตอมของ Ce ด้วยเทคนิค EXAFS

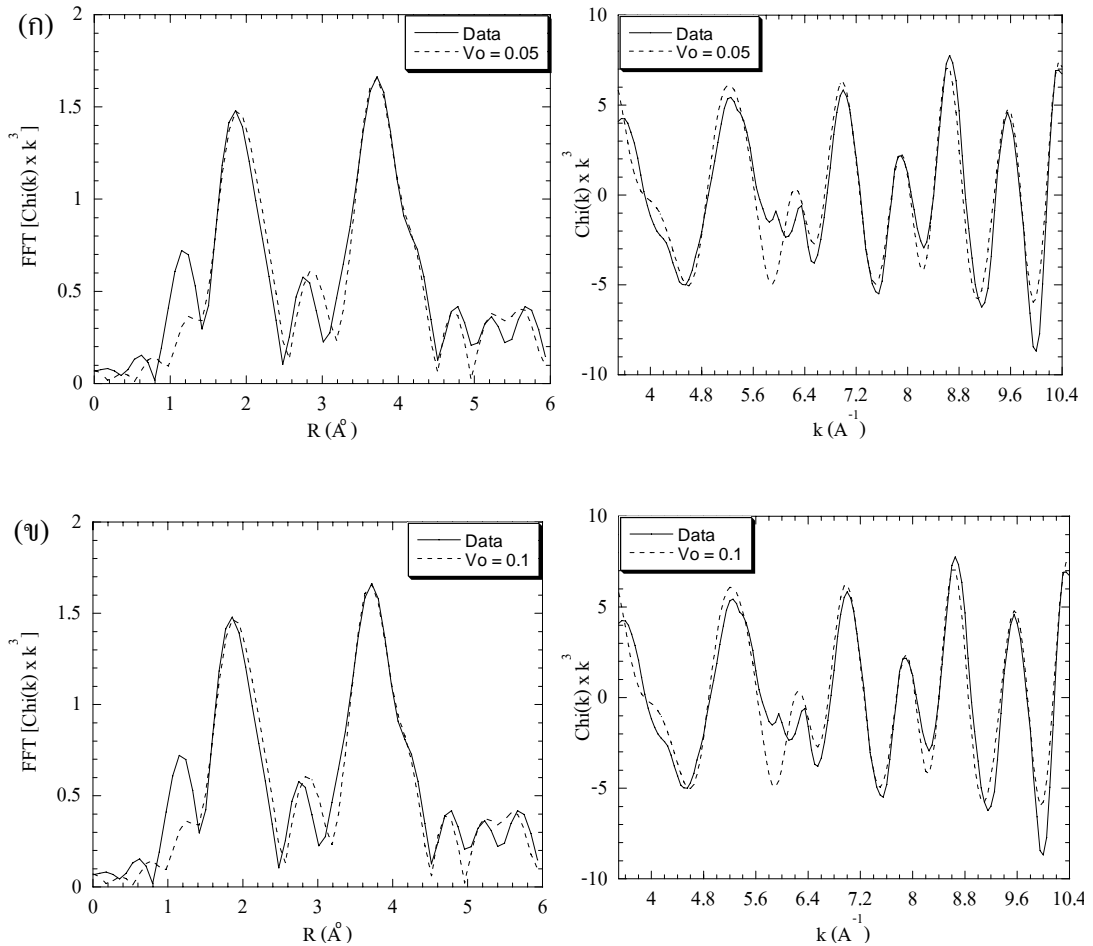
รูปที่ 4.46 แสดงการเปรียบเทียบข้อมูล EXAFS ของสารสังเคราะห์ SmDC หลังจากแปลงแบบฟูเรียร์ (Fourier transform)



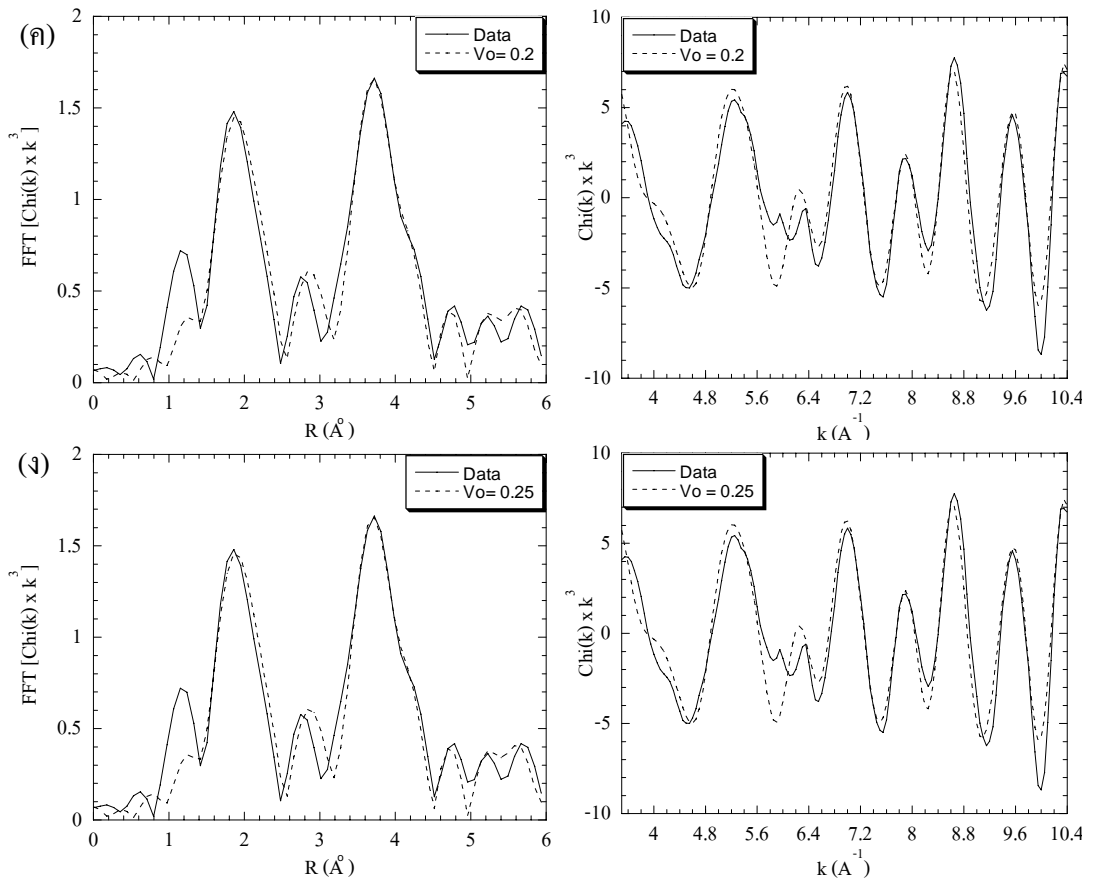
รูปที่ 4.46 เปรียบเทียบข้อมูล EXAFS หลังจากแปลงแบบฟูเรียร์ของสารสังเคราะห์ SmDC

จากรูปที่ 4.46 เป็นกราฟ R จากการเปรียบเทียบข้อมูล EXAFS หลังจากแปลงแบบฟูเรียร์ของสารสังเคราะห์ SmDC ทั้งสามชนิด มีพีคที่สูงที่สุด 2 พีค ซึ่งพีคแรกเป็นของชั้นอะตอม Ce-O และพีคที่สองเป็นของชั้นอะตอม Ce-(Ce,Sm) โดยแกน y ที่แสดงถึงแอมพลิจูดของพีคขึ้นอยู่กับเลขโคออร์ดิเนต ส่วนแกน x บ่งบอกถึงระยะห่างระหว่างอะตอมรอบข้าง จากกราฟพบว่าแอมพลิจูดของพีคที่ 1 ที่เป็นของชั้นอะตอม Ce-O ของสาร 10SmDC, 30SmDC และ 20SmDC มีค่าลดลงตามลำดับ ซึ่งการที่มีแอมพลิจูดของพีคลดลงนี้เนื่องมาจากการมีเลขโคออร์ดิเนตลดลง (Ohashi et al., 1998; Yoshida et al., 2001) ดังนั้น 20SmDC จึงน่าจะมีเลขโคออร์ดิเนตในชั้นอะตอม Ce-O น้อยที่สุดหรือมีจำนวนช่องว่างออกซิเจนเกิดขึ้นมากที่สุด จึงส่งผลทำให้ 20SmDC มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด

รูปที่ 4.47 แสดงผลการ Fit ข้อมูล EXAFS ของสารสังเคราะห์ 10SmDC ด้วยโปรแกรม EXAFSPAK พร้อมทั้งรายงานเลขโคออร์ดิเนต (N), ระยะห่างระหว่างอะตอมรอบข้าง (R), ค่า Debye-Waller factor (σ^2) และค่าความผิดพลาดในการ Fit (F-factor) ในตารางที่ 4.21



รูปที่ 4.47 ผลการ Fit ข้อมูล EXAFS ที่ Ce-L_{III} edge ของสาร 10SmDC โดยใช้ oxygen vacancy ในปริมาณต่างกัน: (ก) 0.05, (ข) 0.1, (ค) 0.2, (ง) 0.25



รูปที่ 4.47 ผลการ Fit ข้อมูล EXAFS ที่ Ce-L_{III} edge ของสาร 10SmDC โดยใช้ oxygen vacancy ในปริมาณต่างกัน: (ก) 0.05, (ข) 0.1, (ค) 0.2, (ง) 0.25 (ต่อ)

ตารางที่ 4.21 ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการ Fit สารสังเคราะห์ 10SmDC

Shell	Vo = 0.05	Vo = 0.1	Vo = 0.2	Vo = 0.25
Ce-O				
N	7.95	7.9	7.8	7.75
R (Å)	2.3420	2.3420	2.3420	2.3420
σ^2 (Å ²)	0.0111	0.0111	0.0109	0.0109
Ce-Ce				
N	10.8	10.8	10.8	10.8
R (Å)	3.8262	3.8262	3.8262	3.8262
σ^2 (Å ²)	0.0066	0.0066	0.0066	0.0066
Ce-Sm				
N	1.2	1.2	1.2	1.2
R (Å)	3.9362	3.9362	3.9362	3.9362
σ^2 (Å ²)	0.0073	0.0073	0.0073	0.0073
Ce-O				
N	24	24	24	24
R (Å)	4.4865	4.4865	4.4865	4.4865
σ^2 (Å ²)	0.0158	0.0158	0.0158	0.0158
Ce-Ce				
N	6	6	6	6
R (Å)	5.4249	5.4249	5.4249	5.4249
σ^2 (Å ²)	0.0077	0.0077	0.0077	0.0077
F-factor	0.325	0.324	0.325	0.324

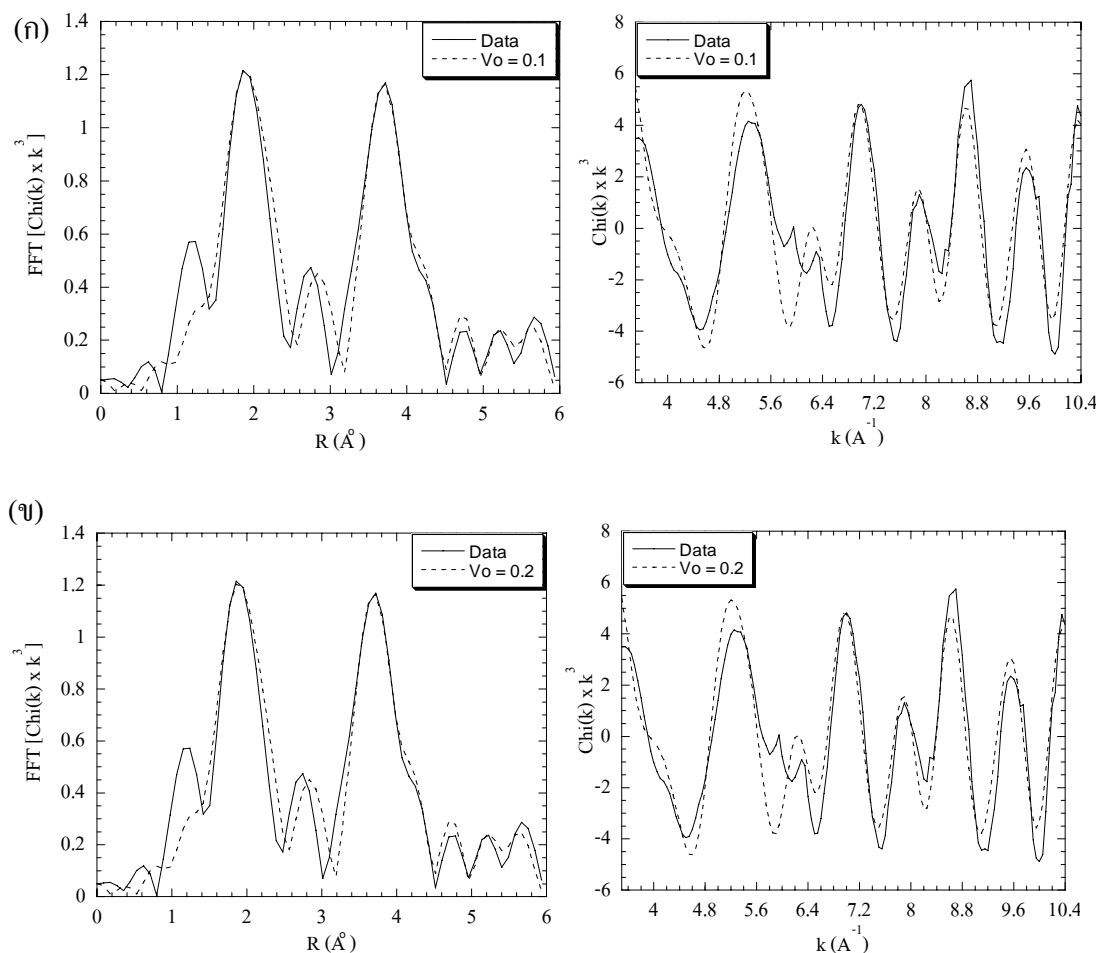
N = เลข โคออร์ดิเนต, R = ระยะห่างระหว่างอะตอมรอบข้าง, σ^2 = ค่า Debye-Waller factor,

F-factor = ค่าความผิดพลาดในการ Fit, Vo = ช่องว่างออกซิเจน

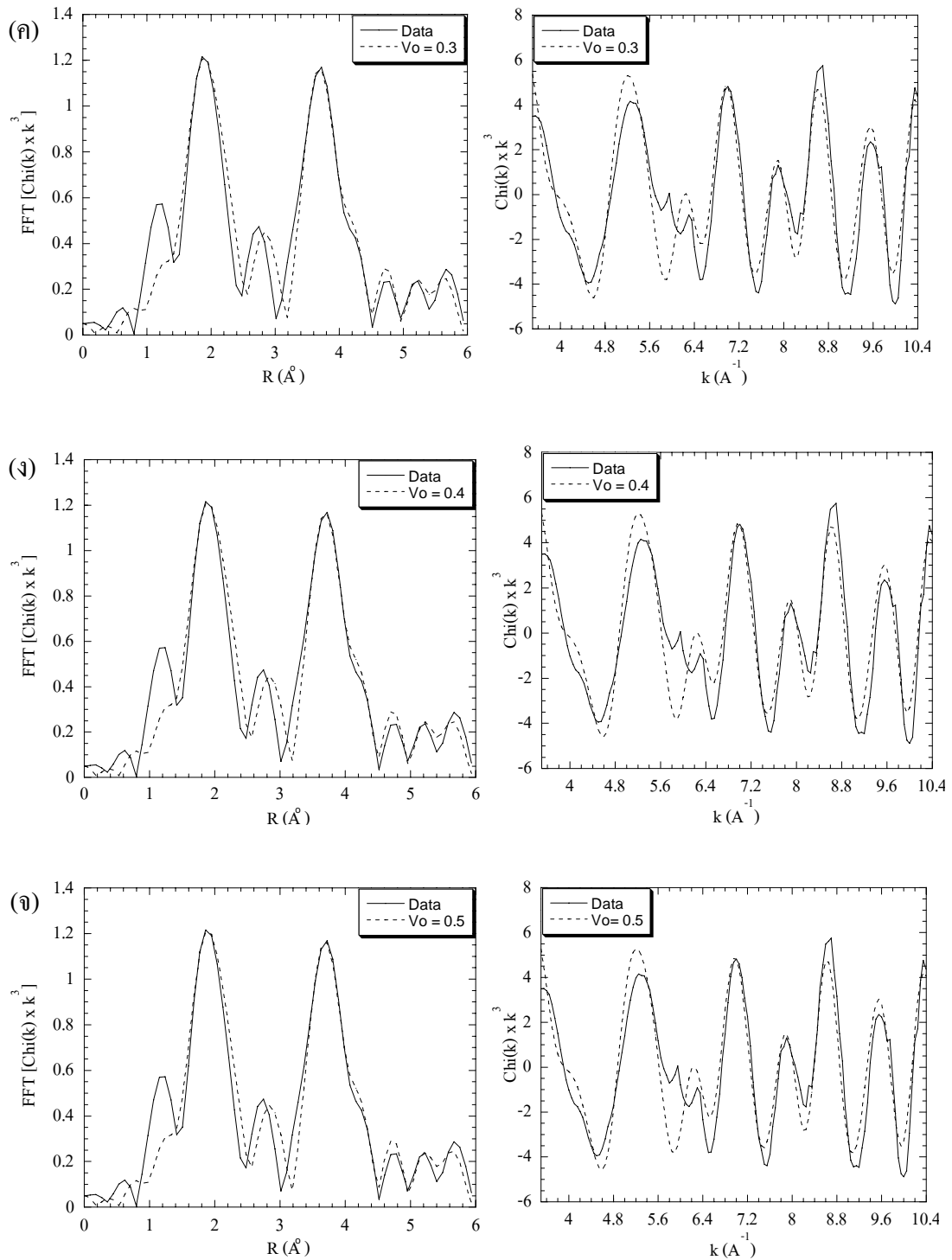
จากรูปที่ 4.47 เมื่อพิจารณาจากกราฟ R และกราฟ k ของสาร 10SmDC พบว่าการ fit กราฟ โดยใช้จำนวนช่องว่างออกซิเจนค่าต่าง ๆ กัน ไม่ได้ส่งผลให้กราฟจากการ fit เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน นอกจากนี้จากตารางที่ 4.21 ซึ่งแสดงค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการ fit สาร 10SmDC

พบว่าค่า R ที่แสดงถึงระยะห่างระหว่างอะตอมรอบข้าง และค่า σ^2 ที่แสดงถึง Debye-Waller factor ของแต่ละชั้นอะตอมที่ได้จากการ fit ไม่ต่างกันเมื่อ fit โดยใช้จำนวนช่องว่างออกซิเจนเปลี่ยนไป ซึ่งจากการพิจารณา F-factor ที่แสดงถึงค่าความแตกต่างของกราฟที่ fit กับข้อมูลที่ได้จริงจากการทดลอง พบว่ามีความแตกต่างกันน้อยมาก

รูปที่ 4.48 และรูปที่ 4.49 แสดงผลการ Fit ข้อมูล EXAFS ของสารสังเคราะห์ 20SmDC และ 30SmDC ด้วยโปรแกรม EXAFSPAK พร้อมทั้งรายงานเลขโคออร์ดิเนต (N), ระยะห่างระหว่างอะตอมรอบข้าง (R), ค่า Debye-Waller factor (σ^2) และค่าความผิดพลาดในการ Fit (F-factor) ในตารางที่ 4.22 และตารางที่ 2.23 ตามลำดับ



รูปที่ 4.48 ผลการ Fit ข้อมูล EXAFS ที่ Ce-L_{III} edge ของสาร 20SmDC โดยใช้ oxygen vacancy ในปริมาณต่างกัน: (ก) 0.1, (ข) 0.2, (ค) 0.3, (ง) 0.4, (จ) 0.5



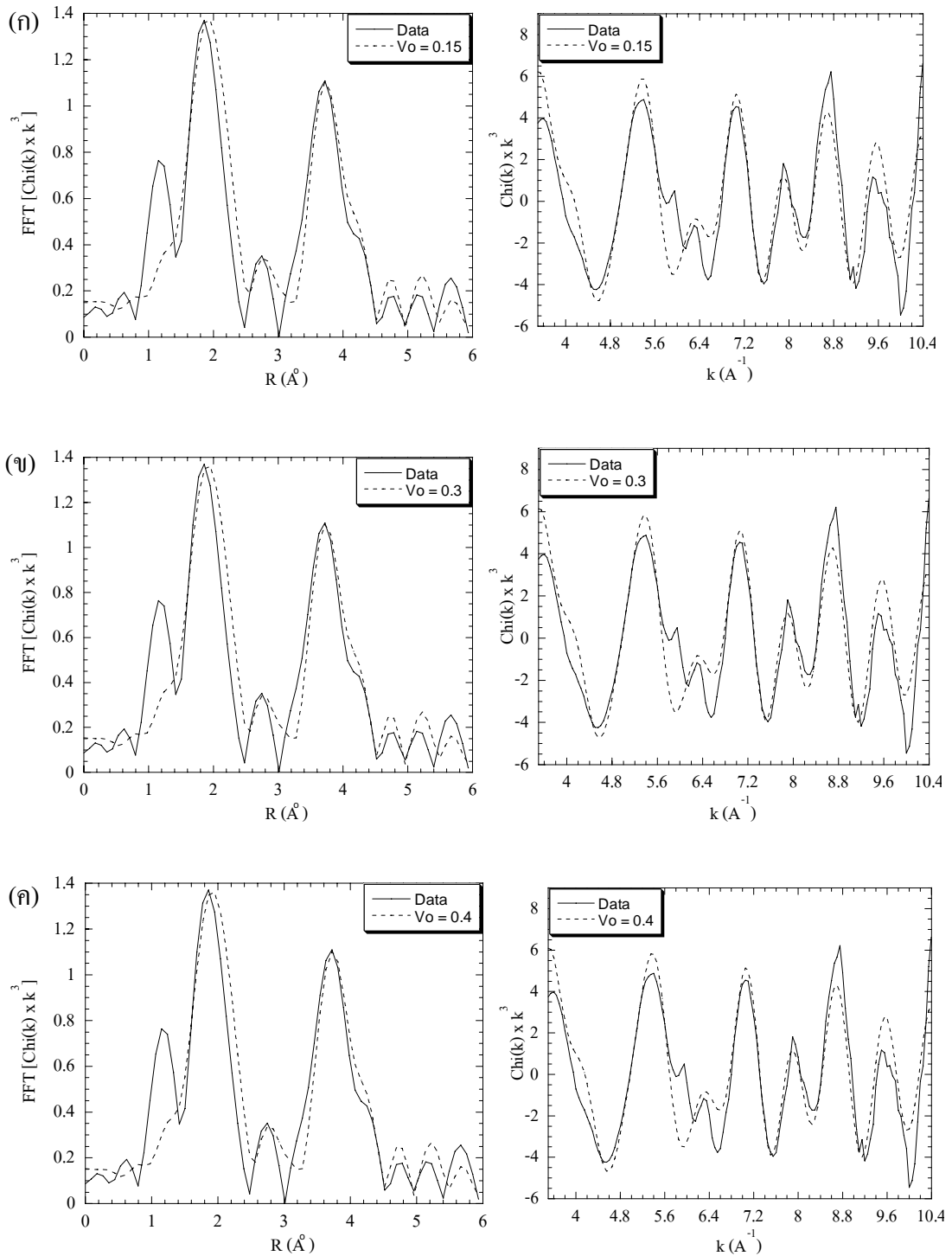
รูปที่ 4.48 ผลการ Fit ข้อมูล EXAFS ที่ Ce-L_{III} edge ของสาร 20SmDC โดยใช้ oxygen vacancy ในปริมาณต่างกัน: (ก) 0.1, (ข) 0.2, (ค) 0.3, (ง) 0.4, (จ) 0.5 (ต่อ)

ตารางที่ 4.22 ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการ Fit สารสังเคราะห์ 20SmDC

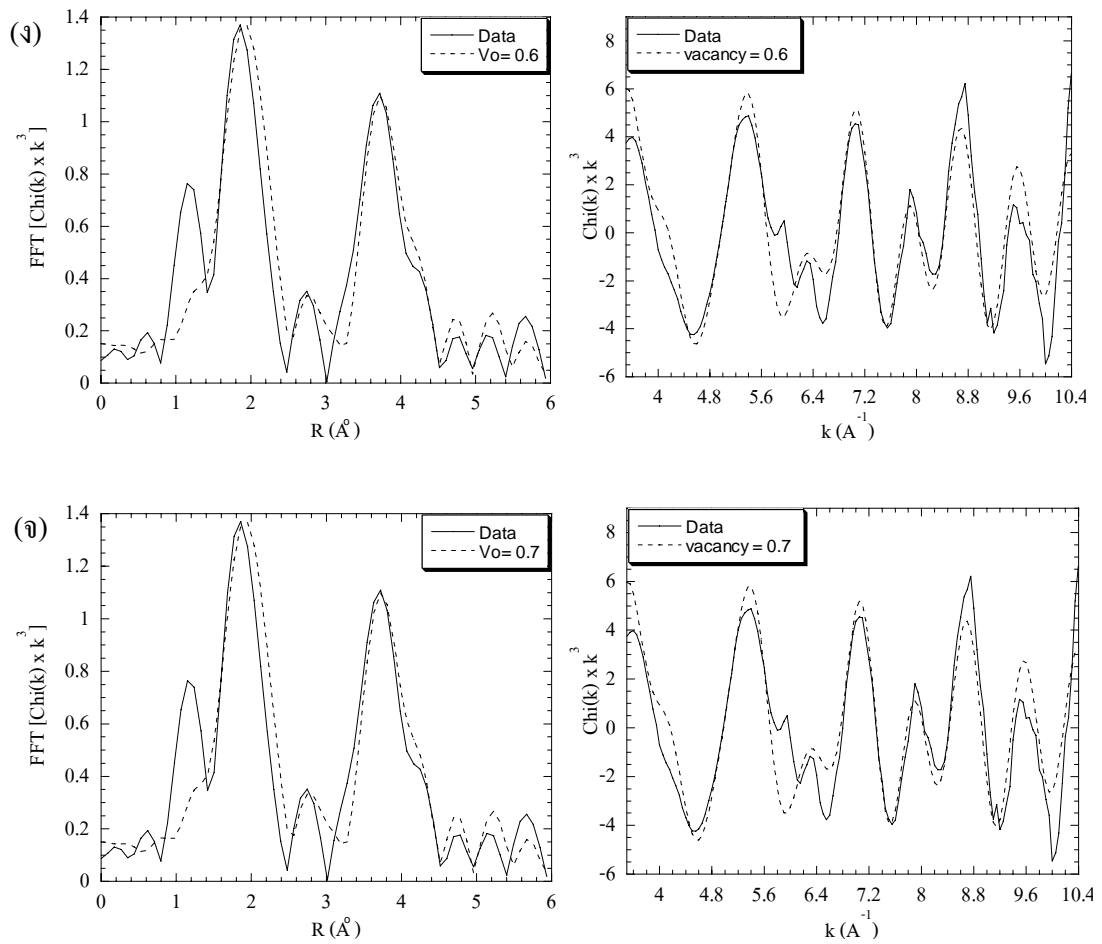
Shell	Vo = 0.1	Vo = 0.2	Vo = 0.3	Vo = 0.4	Vo = 0.5
Ce-O					
N	7.9	7.8	7.7	7.6	7.5
R (Å)	2.3410	2.3410	2.3410	2.3410	2.3410
σ^2 (Å ²)	0.01405	0.01395	0.01372	0.01352	0.01330
Ce-Ce					
N	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6
R (Å)	3.8262	3.8262	3.8262	3.8262	3.8262
σ^2 (Å ²)	0.00845	0.00845	0.00845	0.00845	0.00845
Ce-Sm					
N	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
R (Å)	3.9362	3.9362	3.9362	3.9362	3.9362
σ^2 (Å ²)	0.119	0.119	0.119	0.119	0.119
Ce-O					
N	24	24	24	24	24
R (Å)	4.4865	4.4865	4.4865	4.4865	4.4865
σ^2 (Å ²)	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200
Ce-Ce					
N	6	6	6	6	6
R (Å)	5.4305	5.4305	5.4305	5.4305	5.4305
σ^2 (Å ²)	0.0120	0.0120	0.0120	0.0120	0.0120
F-factor	0.408	0.407	0.406	0.404	0.403

N = เลข โคออร์ดิเนต, R = ระยะห่างระหว่างอะตอมรอบข้าง, σ^2 = ค่า Debye-Waller factor,

F-factor = ค่าความผิดพลาดในการ Fit, Vo = ช่องว่างออกซิเจน



รูปที่ 4.49 ผลการ Fit ข้อมูล EXAFS ที่ Ce-L_{III} edge ของสาร 30SmDC โดยใช้ oxygen vacancy ในปริมาณต่างกัน: (ก) 0.15, (ข) 0.3, (ค) 0.4, (ง) 0.6, (จ) 0.7



รูปที่ 4.49 ผลการ Fit ข้อมูล EXAFS ที่ Ce-L_{III} edge ของสาร 30SmDC โดยใช้ oxygen vacancy ในปริมาณต่างกัน: (ก) 0.15, (ข) 0.3, (ค) 0.4, (ง) 0.6, (จ) 0.7 (ต่อ)

ตารางที่ 4.23 ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการ Fit สารสังเคราะห์ 30SmDC

Shell	V _o = 0.15	V _o = 0.3	V _o = 0.4	V _o = 0.6	V _o = 0.7
Ce-O					
N	7.85	7.7	7.6	7.4	7.3
R (Å)	2.3400	2.3400	2.3400	2.3400	2.3400
σ^2 (Å ²)	0.0137	0.0135	0.0133	0.0128	0.0126
Ce-Ce					
N	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4
R (Å)	3.8262	3.8262	3.8262	3.8262	3.8262
σ^2 (Å ²)	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074
Ce-Sm					
N	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
R (Å)	3.9362	3.9362	3.9362	3.9362	3.9362
σ^2 (Å ²)	0.0075	0.0075	0.0075	0.0075	0.0075
Ce-O					
N	24	24	24	24	24
R (Å)	4.4865	4.4865	4.4865	4.4865	4.4865
σ^2 (Å ²)	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200
Ce-Ce					
N	6	6	6	6	6
R (Å)	5.4335	5.4335	5.4335	5.4335	5.4335
σ^2 (Å ²)	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200
F-factor	0.442	0.440	0.438	0.435	0.434

N = เลขโคออร์ดิเนต, R = ระยะห่างระหว่างอะตอมรอบข้าง, σ^2 = ค่า Debye-Waller factor,

F-factor = ค่าความผิดพลาดในการ Fit, V_o = ช่องว่างออกซิเจน

จากรูปที่ 4.48-4.49 และตารางที่ 4.22-4.23 เป็นการ fit กราฟของสาร 20SmDC และ 30SmDC พบว่าการ fit กราฟโดยใช้จำนวนช่องว่างออกซิเจนค่าต่าง ๆ กัน ไม่ได้ส่งผลให้กราฟจากการ fit เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน โดยให้ผลเช่นเดียวกันกับสาร 10SmDC

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบผลการ fit ของสารทั้งสามชนิด พบว่าการใช้ปริมาณในการได้ปเพิ่มขึ้นทำให้ค่า σ^2 ที่แสดงถึง structural disorder มีค่ามากขึ้น ซึ่งอาจเนื่องมาจากมีอะตอม Sm เข้าไปแทนที่ Ce ในโครงสร้างมากขึ้นจึงทำให้โครงสร้างเกิด disorder มากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าพีคที่สองซึ่งเป็นของชั้นอะตอม Ce-(Ce,Sm) และ Ce-O ที่แสดงตำแหน่งดังลูกศรชี้ในรูปที่ 4.46 มีแอมพลิจูดลดลงเมื่อใช้ปริมาณในการได้ปเพิ่มขึ้น ซึ่งการที่มีแอมพลิจูดของพีคลดลงนี้อาจเนื่องมาจากการมีเลขโคออร์ดิเนตลดลงหรือการเกิด structural disorder เพิ่มมากขึ้น (Li et al., 1991) แต่การที่แอมพลิจูดของพีคที่สองลดลงนี้น่าจะเนื่องมาจากการเกิด structural disorder เพิ่มมากขึ้นเนื่องจากการมีปริมาณไอออนของตัวได้ปเพิ่มมากขึ้น และไม่มีการเปลี่ยนแปลงเลขโคออร์ดิเนตทั้งในชั้นอะตอม Ce-(Ce,Sm) และ Ce-O แต่อย่างไรก็ตาม ไม่สามารถระบุเลขโคออร์ดิเนตและจำนวนช่องว่างออกซิเจนที่เกิดขึ้นจากการ fit กราฟที่ได้จากผลการทดลองด้วยโปรแกรมได้อย่างชัดเจน

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาปริมาณของ Sm_2O_3 ที่ใช้ในการโด๊ปเพื่อให้ได้วัสดุ CeO_2 ที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูง และศึกษาผลของเลขออกซิเดชันของไอออน Ce และ Sm รวมทั้งเลขโคออร์ดิเนตของไอออน Ce ที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ CeO_2 โด๊ปด้วย Sm_2O_3 และศึกษาผลของสารที่ช่วยให้ตกตะกอนและสภาวะในการสังเคราะห์ต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ มีข้อสรุปงานวิจัยดังนี้

1. สารที่ช่วยให้ตกตะกอนและสภาวะในการสังเคราะห์

ชนิดของสารที่ช่วยให้ตกตะกอนและสภาวะในการสังเคราะห์สารที่เหมาะสมที่สุด คือ แอมโมเนียมคาร์บอเนต ที่สภาวะในการสังเคราะห์ คือ การใช้อัตราส่วนจำนวนโมลระหว่างไอออนบวกต่อแอมโมเนียมคาร์บอเนตเท่ากับ 0.15:1.5 โมลาร์ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 70°C และแช่ทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง ซึ่งสารที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเป็นเม็ดกลมที่มีขนาด 20-25 นาโนเมตร โดยวัสดุหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงมีความหนาแน่นและมีขนาดเกรนเฉลี่ยเล็กเมื่อเทียบกับวัสดุที่สังเคราะห์จากสารที่ช่วยให้ตกตะกอนอีก 2 ชนิดและใช้สภาวะในการสังเคราะห์อื่น ๆ

2. โครงสร้างจุลภาคของวัสดุ

การเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C ทำให้วัสดุเกิดความหนาแน่นและมีขนาดเกรนเล็ก โดยวัสดุมีขนาดเกรนใหญ่ขึ้นเมื่อใช้ปริมาณในการโด๊ปมากขึ้น หรือใช้เวลาในการเผาผนึกนานขึ้น

3. ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ

วัสดุมีค่าการนำไฟฟ้ามากขึ้นเมื่อใช้ปริมาณในการโด๊ปเพิ่มขึ้น และมีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดเมื่อใช้ปริมาณในการโด๊ป 20% โดยอะตอม แต่ค่าการนำไฟฟ้าลดลงเมื่อใช้ปริมาณในการโด๊ปสูงขึ้นเป็น 30% โดยอะตอม โดยวัสดุที่โด๊ปด้วย Sm ในปริมาณ 20% โดยอะตอมหลังจากเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 500°C เท่ากับ 9.42×10^{-3} S/cm และมีพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 0.433 eV

4. เลขออกซิเดชันของไอออน Ce และ Sm

การศึกษาเลขออกซิเดชันด้วยเทคนิค XANES พบว่าเลขออกซิเดชันของไอออน Ce และ Sm ในสารสังเคราะห์ Sm-doped CeO₂ ทั้งหมดเป็น +4 และ +3 ตามลำดับ ในขณะที่ผลจากการศึกษาด้วยเทคนิค XPS พบว่าเลขออกซิเดชันของไอออน Ce ในสารสังเคราะห์ทุกตัวมีทั้ง +4 และ +3 อยู่ร่วมกัน และเลขออกซิเดชันของไอออน Sm ในสารสังเคราะห์ทุกตัวมีทั้ง +3 และ +2 อยู่ร่วมกัน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเก็บสารตัวอย่างไว้ใน XPS chamber ที่มีสภาพเป็นสุญญากาศและการฉายรังสีเอ็กซ์ลงบนสารตัวอย่างที่อยู่ในสภาวะสุญญากาศในขณะที่ศึกษา ทำให้สารตัวอย่างมีโอกาสเกิดการรีดิวซ์ขึ้น จึงทำให้ผลการศึกษาเลขออกซิเดชันของไอออน Ce และ Sm ด้วยเทคนิค XPS แตกต่างจากผลการศึกษาจากเทคนิค XANES

5. เลขโคออร์ดิเนตของไอออน Ce

จากการศึกษาเลขโคออร์ดิเนตและระยะห่างระหว่างอะตอมของไอออน Ce ด้วยเทคนิค EXAFS พบว่าเมื่อใช้ปริมาณในการได้ปเพิ่มมากขึ้น ค่า σ^2 ที่แสดงถึง structural disorder จะมามีค่ามากขึ้น ซึ่งอาจเนื่องมาจากมีอะตอม Sm เข้าไปแทนที่ Ce ในโครงสร้างมากขึ้นจึงทำให้โครงสร้างเกิด disorder มากขึ้น ในขณะที่ความสูงของพีคที่ 1 ใน Radial structure function (กราฟ R) ที่เป็นของ shell Ce-O ของสาร 10SmDC, 30SmDC และ 20SmDC มีค่าลดลงตามลำดับ ซึ่งการที่มีความสูงของพีคลดลงนี้อาจเนื่องมาจากการมีเลขโคออร์ดิเนตลดลง ดังนั้น 20SmDC จึงน่าจะมีเลขโคออร์ดิเนตใน shell Ce-O น้อยที่สุดหรือมีจำนวนช่องว่างออกซิเจนเกิดขึ้นมากที่สุด จึงส่งผลทำให้ 20SmDC มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด แต่อย่างไรก็ตาม ไม่สามารถระบุเลขโคออร์ดิเนตและจำนวนช่องว่างออกซิเจนที่เกิดขึ้นจากการ fit กราฟที่ได้จากผลการทดลองด้วยโปรแกรมได้อย่างชัดเจน เนื่องจากจำนวนช่องว่างออกซิเจนที่แตกต่างกันไม่ส่งผลทำให้การ fit ผิดไปจากเดิม

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้สามารถปรับปรุงและศึกษาขั้นต่อไปได้โดยศึกษาเลขออกซิเดชันของไอออน Ce และ Sm รวมทั้งปริมาณช่องว่างออกซิเจนที่เกิดขึ้นเพิ่มเติมดังนี้

1. ศึกษาเลขออกซิเดชันเพิ่มเติมด้วยเทคนิค ESR Spectroscopy เพื่อยืนยันผลของเลขออกซิเดชันที่ศึกษาจากเทคนิค XANES และ XPS
2. ศึกษาเลขออกซิเดชันด้วยเทคนิค XPS โดยวัดสารตัวอย่างทันทีที่ใส่เข้าไปใน XPS chamber เพื่อป้องกันสารตัวอย่างเกิดการรีดิวซ์ในสภาวะสุญญากาศ

รายการอ้างอิง

- กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. (2007). พลังงานทดแทน>พลังงานไฮโดรเจนและ เซลล์เชื้อเพลิง>เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง [On-line]. Available: <http://www.dede.go.th>
- วันทนา คล้ายสุบรรณ. (2549). เทคนิคการทดลอง X-ray Absorption Spectroscopy ณ ห้องปฏิบัติการแสงสยาม. พิมพ์ครั้งที่ 1. นครราชสีมา: สมบูรณ์การพิมพ์.
- สุทิน คุณาเรืองรอง. (2544). เอกสารประกอบการสอนวิชา 426408 Electronic Ceramics. สาขาวิชา วิศวกรรมเซรามิก: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- Alessandro Trovarelli. (2002). **Catalysis by Ceria and Related Materials**. London: Imperial College Press.
- Balazs, G. B. and Glass, R. S. (1995). ac impedance studies of rare earth oxide doped ceria. **Solid State Ionics**. 76: 155-162.
- Craciun, R., Daniell, W., and Knozinger, H. (2002). The effect of CeO₂ structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming. **Applied Catalysis A**. 230: 153-168.
- Datta, P., Majewski, P., and Aldinger, F. (2009). Study of gadolinia-doped ceria solid electrolyte surface by XPS. **Materials Characterization**. 60: 138-143.
- De Barros, M.I., Bouchet, J., Raoult, I., Le Mogne, Th., Martin, J.M., Kasrai, M., and Yamada, Y. (2003). Friction reduction by metal sulfides in boundary lubrication studied by XPS and XANES analyses. **Wear**. 254: 863-870.
- Eguchi, K. (1997). Ceramic materials containing rare earth oxides for solid oxide fuel cell. **Journal of Alloys and Compounds**. 250: 486-491.
- Gerhardt, R. and Nowick, A.S. (1986). Grain-Boundary Effect in Ceria Doped with Trivalent Cations: Electrical Measurements. **Journal of the American Ceramic Society**. 69: 641-646.
- Gomez-Sainero, L.M., Baker, R.T., Metcalfe, I.S., Sahibzada, M., Concepcion, P., and Lopez-Nieto, J.M. (2005). Investigation of Sm₂O₃-CeO₂-supported palladium catalysts for the reforming of methanol: The role of the support. **Applied Catalysis A**. 294: 177-187.

- Hagglad, R., Wagner, J.B., Hansen, S., and Andersson, A. (2008). Oxidation of methanol to formaldehyde over a series of $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ -V-oxide catalysts. **Journal of Catalysis**. 258: 345-355.
- Haile, S.M. (2003). Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**. 51: 5981–6000.
- Hormes, J., Pantelouris, M., Balazs, G.B., and Rambabu, B. (2000). X-ray absorption near edge structure (XANES) measurements of ceria-based solid electrolytes. **Solid State Ionics**. 136–137: 945–954.
- Huang, W., Shuk, P., and Greenblatt, M. (1997). Properties of sol-gel prepared $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ solid electrolytes. **Solid State Ionics**. 100: 23-27.
- Idriss, H., Diagne, C., Hindermann, J.P., Kiennemann, A., and Barteau, M.A. (1995). Reactions of Acetaldehyde on CeO_2 and CeO_2 -supported catalysts. **Journal of Catalysis**. 155: 219-237.
- Inaba, H. and Tagawa, H. (1996). Ceria-based solid electrolytes. **Solid State Ionics**. 83: 1-16.
- Iowa State University. (2007). **Photoelectron Spectroscopy** [On-line]. Available: <http://avogadro.chem.iastate.edu/CHEM571/Lectures/16-Feb28.ppt>
- Juel, M., Samuelsen, B.T., Kildemo, M., and Raaen, S. (2006). Valence variations of Sm on polycrystalline Ag. **Surface Science**. 600: 1155-1159.
- Li, H., Xia, C., Zhu, M., Zhou, Z., and Meng, G. (2006). Reactive $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ powder synthesized by carbonate coprecipitation: Sintering and electrical characteristics. **Acta Materialia**. 54: 721-727.
- Li, J.G., Ikegami, T., and Mori, T. (2004). Low temperature processing of dense samarium-doped CeO_2 ceramics: sintering and grain growth behaviors. **Acta Materialia**. 52: 2221-2228.
- Li, J.G., Ikegami, T., Mori, T., and Wada, T. (2001). Reactive $\text{Ce}_{0.8}\text{RE}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (RE = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb) powders via carbonate coprecipitation: 1. Synthesis and characterization. **Chemistry of Materials**. 13: 2913-2920.
- Li, J.G., Ikegami, T., Mori, T., and Wada, T. (2001). Reactive $\text{Ce}_{0.8}\text{RE}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (RE = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb) powders via carbonate coprecipitation: 2. Sintering. **Chemistry of Materials**. 13: 2921-2927.
- Li, J.G., Ikegami, T., Wang, Y., and Mori, T. (2002). Reactive ceria nanopowders via carbonate precipitation. **Journal of the American Ceramic Society**. 85: 2376-2378.

- Li, J.G., Wang, Y., Ikegami, T., Mori, T., and Ishigaki, T. (2005). Reactive 10 mol% RE₂O₃(RE=Gd and Sm) doped CeO₂ nanopowders: Synthesis, characterization, and low-temperature sintering into dense ceramics. **Material Science and Engineering B**. 121: 54-59.
- Li, P. and Chen, I.W. (1994). Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Study: I. Trivalent Dopants. **Journal of American Ceramic Society**. 77: 118-128.
- Li, P., Chen, I.W., Penner-Hahn, J.E., and Tien, T.Y. (1991). X-ray Absorption Studies of Ceria with Trivalent Dopants. **Journal of American Ceramic Society**. 74: 958-967
- Lopez-Navarrete, E., Caballero, A., Gonzalez-Elipe, A.R., and Ocana, M. (2004). Chemical state and distribution of Mn ions in Mn-doped α -Al₂O₃ solid solutions prepared in the absence and the presence of fluxes. **Journal of the European Ceramic Society**. 24: 3057-3062.
- Magdalena Dudek. (2008). Ceramic oxide electrolytes based on CeO₂-Preparation, properties and possibility of application to electrochemical devices. **Journal of the European Ceramic Society**. 28: 965-971.
- Michigan State University. (2007). **Techniques for Surface Chemical Composition** [On-line]. Available: <http://www.cem.msu.edu/~cem924sg/Topic09.pdf>
- Minh, N.W. (1993). Ceramic Fuel Cells. **Journal of American Ceramic Society**. 76(3): 563-588.
- Mogensen, M., Sammes, N.M., and Tompsett, G.A. (2000). Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. **Solid State Ionics**. 129: 63-94.
- Mori, T., Wang, Y., Drennan, J., Auchterlonie, G., Li, J.G., and Ikegami, T. (2004). Influence of Particle morphology on nanostructural feature and conducting property in Sm-doped CeO₂ sintered body. **Solid State Ionics**. 175: 641-649.
- Nakayama, Y., Kondoh, H., and Ohta, T. (2006). Coordination-dependent valence state of Sm adsorbed on Cu(100) and (110) studied by STM and XPS. **Surface Science**. 600: 2403-2410.
- Nitani, H., Nakagawa, T., Yamanouchi, M., Osuki, T., Yuya, M., and Yamamoto, T.A. (2004). XAFS and XRD study of ceria doped with Pr, Nd or Sm. **Materials Letters**. 58: 2076-2081.

- Ohashi, T., Yamazaki, S., Tokunaga, T., Arita, Y., Matsui, T., Harami, T., and Kobayashi, K. (1998). EXAFS study of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$. **Solid State Ionics**. 113-115: 559-564.
- Peng, C., Wang, Y., Jiang, K., Bin, B.Q., Liang, H.W., Feng, J., and Meng, J. (2003). Study on the structure change and oxygen vacation shift for $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-y}$ solid solution. **Journal of Alloys and Compounds**. 349: 273-278.
- Queen Mary University of London. (2003). **An Introduction to Surface Chemistry>Surface Analytical Techniques>Photoelectron Spectroscopy (XPS & UPS)** [On-line]. Available: <http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/>
- Rama Rao, M.V. and Shripathi, T. (1997). Photoelectron spectroscopic study of X-ray induced reduction of CeO_2 . **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**. 87: 121-126.
- Sameshima, S., Hirata, Y., and Ehira, Y. (2006). Structural change in Sm- and Nd-doped ceria under a low oxygen partial pressure. **Journal of Alloys and Compounds**. 408-412: 628-631.
- Singhal, S.C. and Kendall, K. (2003). **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Application**. UK:Elsevier.
- Stambouli, A.B. and Traversa, E. (2002). Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. (6): 297-306
- Suga, S., Sekiyama, A., Imada, S., Suzuki, T., Aoki, H., and Ochiai, A. (2000). Electronic states of Sm_4As_3 and Sm_4Bi_3 studied with photoemission spectroscopy. **Physica B**. 281-282: 158-160.
- Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E., Moulder, J.F., and Muilenberg, G.E. (1979). **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**. USA: Perkin-Elmer Corporation.
- Wang, Y., Mori, T., Li, J.G., and Yajima, Y. (2003). Low-temperature fabrication and electrical property of 10 mol% Sm_2O_3 -doped CeO_2 ceramics. **Science and Technology of Advanced Materials**. 4: 229-238.
- Wang, Y., Mori, T., Li, J.G., Yajima, Y., and Drennan, J. (2006). Synthesis, characterization and sinterability of 10 mol% Sm_2O_3 -doped CeO_2 nanopowders via carbonate precipitation. **Journal of the European Ceramic Society**. 26: 417-422.

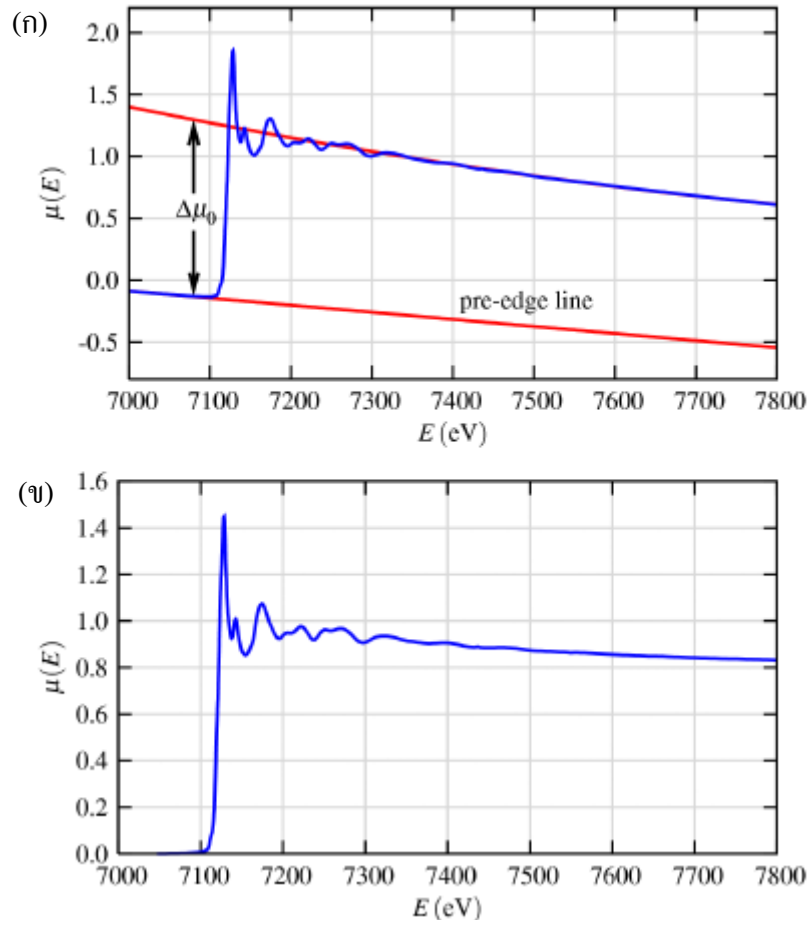
- Weber, A. and Tiffée, E.I. (2004). Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. **Journal of Power Sources**. 127: 273-283.
- Wikipedia. (2009). **X-ray Photoelectron Spectroscopy** [On-line]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy
- Wu, Z., Guo, L., Li, H., Yang, Q., Li, Q., and Zhu, H. (2000). EXAFS study on the local atomic structures around Ce in CeO₂ nanoparticles. **Materials Science and Engineering A**. 286: 179–182.
- Wu, P.Y., Pike, J., Zhang, F., and Chan, S.W. (2006). Low-temperature synthesis of zinc oxide nanoparticles. **International Journal of Applied Ceramic Technology**. 3(4): 272-278.
- xafs.org. (2008). **XAFS tutorials and overviews>Matt Newville's Tutorials>The fundamentals of XAFS** [On-line]. Available: <http://xafs.org/Tutorials>
- xafs.org. (2008). **XAFS tutorials and overviews>Shelly Kelly's Tutorials>The Basics of processing chi(k) data in Athena** [On-line]. Available: <http://xafs.org/Tutorials>
- Xianguo Li. (2006). **Principles of fuel cells**. New York: Taylor & Francis Group.
- Yamamoto, O. (2000). Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. **Electrochimica Acta**. 45: 2423-2435.
- Yamazaki, S., Matsui, T., Ohashi, T., and Arita, Y. (2000). Defect structures in doped CeO₂ studied by using XAFS spectrometry. **Solid State Ionics**. 136-137: 913-920.
- Yoshida, H., Deguchi, H., Miura, K., Horiuchi, M., and Inagaki, T. (2001). Investigation of the relationship between the ionic conductivity and the local structures of singly and doubly doped ceria compounds using EXAFS measurement. **Solid State Ionics**. 140: 191-199.
- Zhang, F., Wang, P., Koberstein, J., Khalid, S., and Chan, S.W. (2004). Cerium oxidation state in ceria nanoparticles studied with X-ray photoelectron spectroscopy and absorption near edge spectroscopy. **Surface Science**. 563: 74-82.
- Zhang, J., Wu, Z., Liu, T., Hu, T., Wu, Z., and Ju, X. (2001). XANES study on the valence transitions in cerium oxide nanoparticles. **Journal of Synchrotron Radiation**. 8: 531-532.
- Zhu, H.Y., Hirata, T., and Muramatsu, Y. (1992). Phase separation in 12 mol% Ceria-doped Zirconia induced by heat treatment in H₂ and air. **Journal of the American Ceramic Society**. 75: 2843-2848.

ภาคผนวก ก

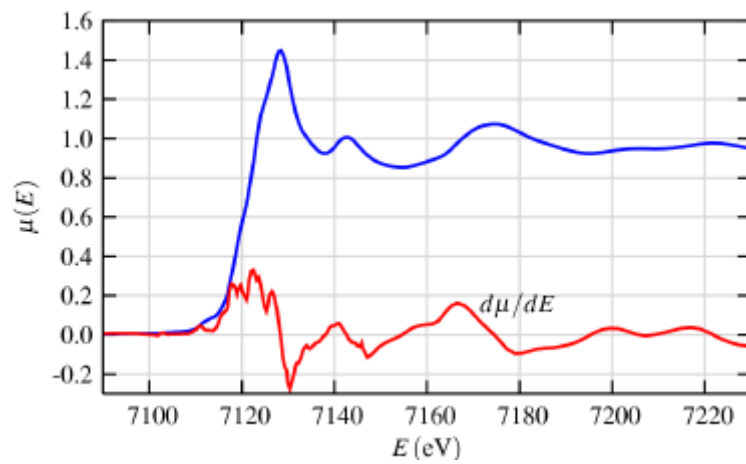
การแยกโครงสร้าง EXAFS ออกจากสเปกตรัม XAS

ข้อมูลดิบที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิค XAS จะต้องนำมาเปลี่ยนรูป (data reduction) ก่อนจึงจะนำไปวิเคราะห์ต่อไป โดยแบ่งขั้นตอนของการเปลี่ยนรูปข้อมูลหรือการแยกโครงสร้าง EXAFS ดังนี้

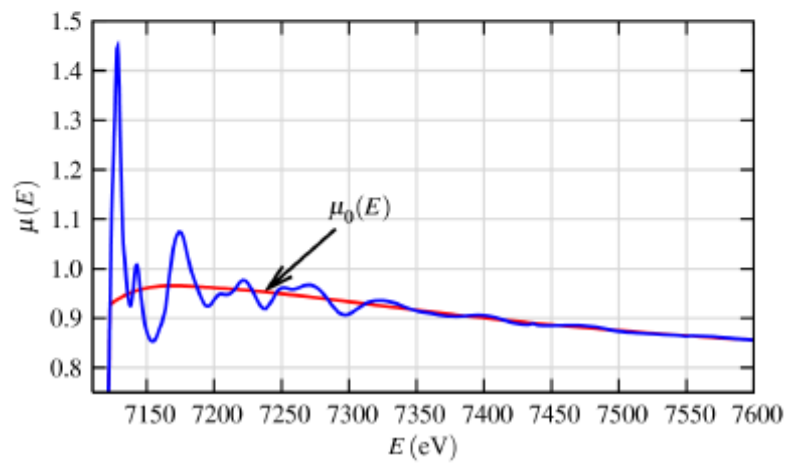
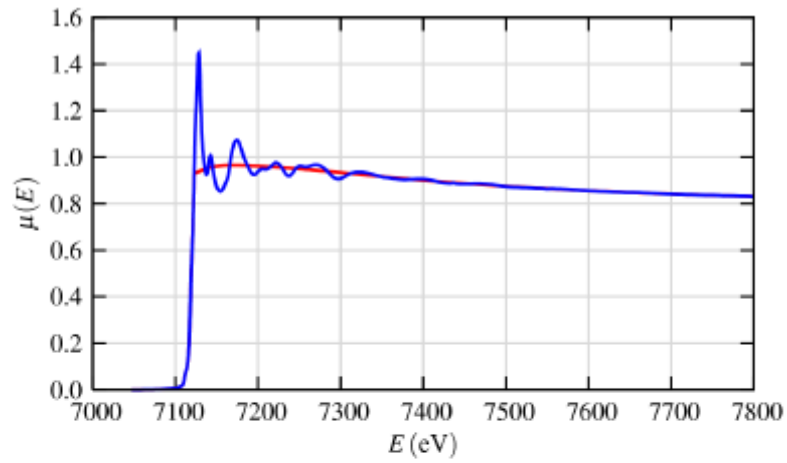
1. เปลี่ยนความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบบนตัวอย่าง (I_0) และความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ส่งผ่านออกมาจากตัวอย่าง (I) ให้อยู่ในรูป $\mu(E)$ ที่เป็นฟังก์ชันกับพลังงานโฟตอน
 2. ลบค่าการดูดกลืนกัมมันต์ในบริเวณก่อนถึงขอบการดูดกลืน (pre-edge background function) ออกไปจาก $\mu(E)$ เพื่อกำจัดกัมมันต์ที่เกิดจากเครื่องมือ (instrumental background) และการดูดกลืนจากขอบการดูดกลืนอื่น ๆ
 3. กำหนด Threshold energy (E_0) ซึ่งเป็นค่าพลังงานที่จุดสูงสุดในอนุพันธ์อันดับหนึ่ง (first derivative) ของ $\mu(E)$
 4. Normalize $\mu(E)$
 5. ลบค่าการดูดกลืนกัมมันต์ในบริเวณหลังขอบการดูดกลืน (post-edge background function) เพื่อประมาณค่า $\mu_0(E)$
 6. แยกสัญญาณ EXAFS หรือ $\chi(k)$ โดยที่ $k = \sqrt{2m(E-E_0)}/\hbar$
 7. ขยายสัญญาณ EXAFS หรือ $\chi(k)$ โดยคูณด้วยปริมาณ k (k-weight) เช่น k^2 หรือ k^3 และแปลงแบบฟูเรียร์ (Fourier transform) ให้เป็นโครงสร้าง $\chi(R)$
- ขั้นตอนในการแยกโครงสร้าง EXAFS แสดงในรูปที่ ก1 – ก5 ซึ่งเป็นการแยกโครงสร้าง EXAFS ออกจากสเปกตรัม XAS ของ FeO ที่ Fe K-edge



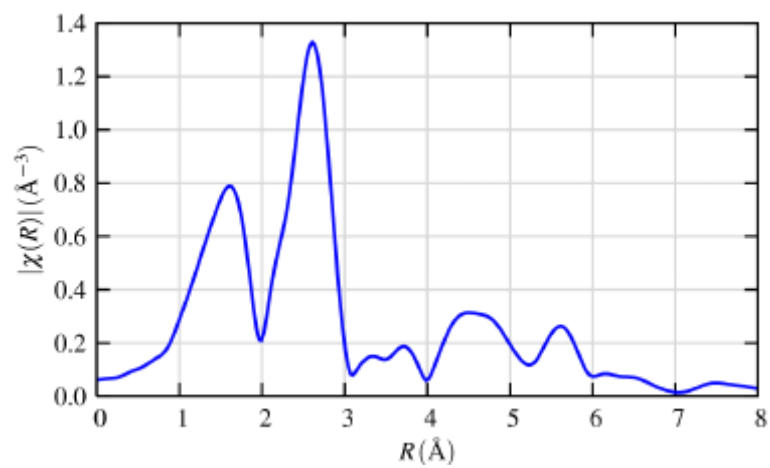
รูปที่ ๑ (ก) การลบค่าการดูดกลืนภูมิภาคก่อนถึงขอบการดูดกลืน (ข) สเปกตรัมที่ผ่านการ Normalize แล้ว (xafs.org, www, 2008)



รูปที่ ๒ การกำหนดค่าพลังงาน E_0 จากจุดสูงสุดในอนุพันธ์อันดับหนึ่ง (xafs.org, www, 2008)



รูปที่ ก3 การลบค่าการดูดกลืนโน้มถ่วงในบริเวณหลังขอบการดูดกลืน (xafs.org, www, 2008)



รูปที่ ก4 โครงสร้าง $\chi(R)$ หลังจากการแปลงแบบฟูเรียร์ (xafs.org, www, 2008)

ภาคผนวก ข

การคำนวณสัดส่วนเลขออกซิเดชันจากสเปกตรัม XPS

วิธีการคำนวณสัดส่วนเลขออกซิเดชันของไอออน Ce ใช้วิธีการที่อ้างอิงตาม Zhang et al. (2004) ซึ่งโดยทั่วไปแล้วเป็นที่ยอมรับกันว่าสเปกตรัม XPS ที่ Ce(3d) ของ CeO_{2-x} จะมีทั้งหมด 10 พีค ดังตาราง

	Vo	V	V'	V''	V'''
Ce 3d _{5/2}	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ⁴⁺
	Uo	U	U'	U''	U'''
Ce 3d _{3/2}	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ⁴⁺

ปริมาณของ Ce³⁺ และ Ce⁴⁺ ใน CeO_{2-x} สามารถหาได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{Ce(III)} = V_o + V' + U_o + U' \quad (ข1)$$

$$\text{Ce(IV)} = V + V'' + V''' + U + U'' + U''' \quad (ข2)$$

$$[\text{Ce(III)}] = \frac{\text{Ce(III)}}{\text{Ce(III)} + \text{Ce(IV)}} \times 100 \quad (ข3)$$

$$[\text{Ce(IV)}] = \frac{\text{Ce(IV)}}{\text{Ce(III)} + \text{Ce(IV)}} \times 100 \quad (ข4)$$

โดยที่ Ce(III) และ Ce(IV) คือ ผลรวมของพื้นที่ใต้พีคที่สัมพันธ์กับ Ce³⁺ และ Ce⁴⁺ ในสเปกตรัม XPS ตามลำดับ

ปริมาณของ Sm²⁺ และ Sm³⁺ ในสารสังเคราะห์สามารถหาได้จากสมการต่อไปนี้

$$[\text{Sm(II)}] = \frac{\text{Sm(II)}}{\text{Sm(II)} + \text{Sm(III)}} \times 100 \quad (ข5)$$

$$[\text{Sm(III)}] = \frac{\text{Sm(III)}}{\text{Sm(II)} + \text{Sm(III)}} \times 100 \quad (\text{ข6})$$

โดยที่ Sm(II) และ Sm(III) คือ พื้นที่ใต้พีคที่สัมพันธ์กับ Sm^{2+} และ Sm^{3+} ในสเปกตรัม XPS ตามลำดับ

การ calibrate สเปกตรัม XPS ของสารมาตรฐานทั้ง CeO_2 และ Sm_2O_3 กระทำโดยการกำหนดพีคของ C_{1s} ให้อยู่ที่ 284.6 eV (Gomez-Sainero, L.M., et al. (2005)) ส่วนการ calibrate สเปกตรัม XPS ที่ Ce (3d) ของสารสังเคราะห์ทุกตัวกระทำโดยใช้พีคที่เกิดที่ kinetic energy ต่ำที่สุด (binding energy 916.94 eV) ในสเปกตรัมของสารมาตรฐาน CeO_2 (Sameshima, S., Hirata, Y. and Ehira, Y. (2006)) และการ calibrate สเปกตรัม XPS ที่ Sm ($3d_{5/2}$) ของสารสังเคราะห์ทุกตัวกระทำโดยใช้พีคที่เกิดที่ kinetic energy ต่ำที่สุด (binding energy 1084.27 eV) ในสเปกตรัมของสารมาตรฐาน Sm_2O_3

ภาคผนวก ค

ขั้นตอนและวิธีการ Fit ข้อมูล EXAFS ด้วยโปรแกรม EXAFSPAK

ค1 Data processing ใช้โปรแกรม Athena

1. เปิดไฟล์ข้อมูลที่ได้จากการวัดที่ Beamline-8 (เลือก File แล้ว Open file)
2. เลือก 1 ไฟล์ให้เป็น Standard แล้ว Calibrate พลังงาน E_0 ของ Standard นั้น (เลือก Data แล้ว Calibrate energies) โดยกรณี Ce L_{III} -edge ของ CeO_2 กำหนด $E_0 = 5738$ eV
3. Shift กราฟของข้อมูลอื่น ๆ ให้ตรงกับ Standard (เลือก Data แล้ว Align scans)
4. คลิกเลือกข้อมูลทั้งหมด แล้วให้เฉลี่ยรวมกันเป็นไฟล์ข้อมูลเดียว (เลือก Merge แล้ว Merge marked data in $\mu(E)$)
5. เปลี่ยนค่าของ Merged file ในช่องของ Forward Fourier transform ดังนี้
6. เลือก k-weight = 3
7. เลือก k-range ($k = 3.5 - 10.4$)
8. ไม่ใช้ phase correction
9. Save เฉพาะ Merged file อย่างเดียว (เลือก File แล้วเลือก Save marked group as data เป็น $\chi(k)$)
10. เปลี่ยนนามสกุลของ Merged file ที่ save ไว้แล้วให้เป็น .frm
- 11 Save ไฟล์ข้อมูลทั้งหมดรวมทั้งการตั้งค่าและการเปลี่ยนแปลงค่าต่าง ๆ โดย save เป็น project file (เลือก File แล้ว Save entire project as..)

ค2 Fitting ใช้โปรแกรม EXAFSPAK

1. คัดลอก Address ของ folder ที่ save merged file เอาไว้
2. คลิกขวาที่ Short cut ของ Command-line เลือก Properties แล้ววาง address ลงในช่อง Start in:

ค2.1 ทำ Spline

1. Double click ที่ Command-line เพื่อเปิดโปรแกรม
2. พิมพ์ “process” หน้าจอขึ้นข้อความว่า Process cannot open the file .ave. Press any key to continue...
3. กดปุ่มใด ๆ ก็ได้ 1 ครั้ง เพื่อขึ้นหน้าจอหลักของ PROCESS
4. กด 6 for file input/output เพื่อขึ้นหน้าจอหลักของ FILES
5. กด 4 to read formatted file
 - 5.1 กด 1 for DATA file
 - 5.2 ใส่ชื่อของ Merged file ที่ได้ save ไว้ (ต้องใส่นามสกุล .frm ด้วย)

- 5.3 ใส่ No. array positions to read from file เท่ากับ 2
- 5.4 ใส่ Array position to receive file col. No. 1 เท่ากับ 2
- 5.5 ใส่ Array position to receive file col. No. 2 เท่ากับ 7
- 5.6 ใส่ No. lines header to skip เท่ากับ 5
- 5.7 Press 1 to ratio data: (บรรทัดนี้ให้กด Enter ผ่านไป)
- 5.8 ใส่ชื่อตัวอย่าง (ไม่เกิน 6 ตัวอักษร)
- 5.9 กด 1 to update k
- 5.10 ใส่ค่า E_0 (กรณี Ce L_{III} -edge ของ CeO_2 กำหนด $E_0 = 5738$ eV)
- 5.11 กด 1 to update k-weighted EXAFS เพื่อออกไปหน้าจอหลักของ FILES
- 5.12 กด 1 to write .AVE file
- 5.13 ใส่ชื่อไฟล์ที่ต้องการ save (xxx.ave)
- 5.14 กด 5 to return เพื่อกลับไปหน้าจอหลักของ PROCESS
- 5.15 กด 9 to Quit

ค2.2 ทำ Fourier transform

1. พิมพ์ “process xxx.ave” เพื่อขึ้นหน้าจอ PROCESS ของไฟล์ xxx.ave
2. กด 5 for Fourier transform/filter เพื่อขึ้นหน้าจอหลักของ Fourier transform/filter
3. กด 1 for Fourier transform
4. กด 1 to calculate Fourier transform
 - 4.1 กด 0 to use Unsmoothed EXAFS
 - 4.2 ใส่ k-range ที่จดค่าเอาไว้จาก Data processing ใน Athena program
 - 4.3 กด Enter ไปเรื่อย ๆ
 - 4.4 กด 1 to read R-window
 - 4.5 Do you wish to use cursor input แล้วกด Y
 - 4.6 ใส่ Width for R-window เท่ากับ 0.3
 - 4.7 กด Enter เพื่อขึ้นหน้าจอรูปภาพใน R-window
 - 4.8 ใช้เมาส์กดเลือกช่วง R ที่ต้องการบนกราฟ
5. กด 1 to back-transform
 - 5.1 กด 7 to write .FIL file แล้วใส่ชื่อไฟล์ xxx.fil
 - 5.2 กด 1 for a k-Chi file
 - 5.3 กด 9 to return เพื่อกลับไปหน้าจอหลักของ Fourier transform/filter

6. กด 4 for phase & amplitude
 - 6.1 ใส่ชื่อตัวอย่าง (ไม่เกิน 6 ตัวอักษร)
 - 6.2 ใส่ชื่อ Absorber atom
 - 6.3 ใส่ Amplitude Label และใส่ Phase Label ตามลำดับ
 - 6.4 ใส่เลขอะตอมของ Absorber atom
 - 6.5 ใส่ Coordination number ของ shell ที่อยู่ชั้นนอกสุด ซึ่งมีระยะห่างระหว่างอะตอมไม่เกินที่กำหนดใน R-window
 - 6.6 กด Enter 2 ครั้ง
 - 6.7 กด 2 to write files
 - 6.8 กด 1 for .HLD file
 - 6.9 ใส่ Amplitude .HLD filename (xxx.hld)
 - 6.10 ใส่ Phase shift .HLD filename (yyy.hld)
 - 6.11 กด Y เพื่อกลับไปหน้าจอหลักของ Fourier transform/filter
7. กด 5 to return เพื่อกลับไปหน้าจอหลักของ PROCESS
8. กด 6 for file input/output เพื่อขึ้นหน้าจอหลักของ FILES
9. กด 1 to write .AVE file (Save ทับ file เดิม)
10. กด 5 to return เพื่อกลับไปหน้าจอหลักของ PROCESS
11. กด 9 to Quit

ค2.3 สร้างไฟล์ paths.hld

1. สร้างไฟล์ “atom.inp” แล้ว save ไว้ใน folder เดียวกับ Merged file ตัวอย่างไฟล์ “atom.inp” ของ CeO₂:

Title CeO₂ Fluorite structure

Space f m 3 m

a = 5.411

rmax = 6.0

core = Ce

atom

Ce 0 0 0

O 0.25 0.25 0.25

2. พิมพ์ “atoms” ใน folder ที่เก็บ atom.inp ไว้แล้วโปรแกรมจะสร้างไฟล์ feff.inp ขึ้นมาให้
3. พิมพ์ “feff7” แล้วโปรแกรมจะสร้างไฟล์ list.dat, paths.dat และไฟล์อื่น ๆ ให้
4. พิมพ์ “feff_hld7” แล้วโปรแกรมจะสร้างไฟล์ paths.hld ให้

ก2.4 Fitting

1. พิมพ์ “opt xxx yyy” (หมายถึง xxx.ave และ yyy.hld ตามลำดับ) -> ขึ้นหน้าจอหลักของ OPT (ซึ่งไฟล์ yyy.hld นี้ หากเป็นชื่อไฟล์ใหม่ที่ไม่ได้อยู่ก่อนแล้ว โปรแกรมจะสร้างขึ้นและ Save ให้อัตโนมัติ)
 2. กด 1 to read data
 - 2.1 ใส่ k(min) , k(max)
 - 2.2 ใส่จำนวน shell ในการ fit
 - 2.3 ใส่ edge ของข้อมูลที่วัด
 - 2.4 กด 2 for raw data
 - 2.5 กดปุ่มใด ๆ เพื่อกลับไปหน้าจอหลักของ OPT
 3. กด 2 to change parameters เพื่อเปลี่ยนค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ในการ fit
 - 3.1 กด F1 เพื่อกลับไปหน้าจอหลักของ OPT
 4. กด 4 for curve-fitting
 - 4.1 กด 2 to start Marquardt algorithm
 - 4.2 กด Enter ไปจนกระทั่งกลับสู่หน้าจอหลักของ OPT
 5. กด 3 to plot เพื่อเข้าสู่หน้าจอ PLOT
 - 5.1 กด 1 to plot EXAFS เพื่อเข้าสู่หน้าจอ PLOT EXAFS
 - 5.2 กด 1 for data+fit
 - 5.3 กด Enter ไปจนกระทั่งกลับสู่หน้าจอหลักของ PLOT EXAFS
 - 5.4 กด 9 to return
 - 5.5 กด 7 to return เพื่อกลับสู่หน้าจอหลักของ OPT
 6. ทำซ้ำในข้อ 3-5 เพื่อการ fit ข้อมูล
 7. ในหน้าจอหลักของ OPT แล้วกด 5 for output
 - 7.1 กด 1 to write fit + data to .FIT file (save ข้อมูลและผลการ fit ใน k-space: xxx.FIT file)

7.2 กด 4 to write Fourier transform file (save ข้อมูลและผลการ fit ใน R-space: xxx.FOU file)

ค2.5 ค่าความผิดพลาดในการ Fit

จากกระบวนการ Fitting ขั้นตอนที่ 4.2 ในข้อ ค2.4 เมื่อกด Enter หลังจากการทำ curve-fitting แล้วโปรแกรมจะขึ้นหน้าจอที่แสดงค่าความผิดพลาดในการ Fit หรือค่า F-factor ซึ่งหาค่าได้จากการคำนวณดังสมการ

$$\text{F-factor} = \left(\frac{\sum k^6 (\chi_{\text{exp}} - \chi_{\text{cal}})^2}{\sum k^6 \chi_{\text{exp}}^2} \right)^{1/2} \quad (\text{ค1})$$

โดยที่ χ_{exp} คือค่า Chi(k) ใน k-space ที่ได้จากการทดลอง ส่วนค่า χ_{cal} คือค่า Chi(k) ใน k-space ที่ได้จากการคำนวณในการ fit และ k คือเลขคลื่นของโฟโตอิเล็กตรอน

ภาคผนวก ง

ผลงานทางวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างศึกษา

1. บทความที่ได้รับการตีพิมพ์

Panee Lawudomphan and Sutin Kuharuangrong. (2008). **Synthesis of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-8}$ Nanoparticles via Coprecipitation**. Suranaree Journal of Science and Technology. Vol.15(2): 117-122.

พรรณี หล่ออุดมพันธ์ และ สุทิน กุหาเรืองรอง. (2550). การสังเคราะห์อนุภาค $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-8}$ ที่มีขนาดระดับนาโนเมตรด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยมหาสารคาม. ฉบับพิเศษ: 151-155.

2. การนำเสนอผลงาน

Panee Lawudomphan and Sutin Kuharuangrong. **X-ray Absorption Fine Structure of Sm-doped CeO_2 synthesized via Coprecipitation**. The 5th Asian Meeting on Electroceramics. December 10-14, 2006. Bangkok, Thailand [นำเสนอแบบโปสเตอร์]

Panee Lawudomphan and Sutin Kuharuangrong. **Synthesis and XANES of Sm-doped CeO_2 Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cell**. The 18th Thailand Chemical Engineering and Applied chemistry Conference. October 20-21, 2008. Pattaya, Thailand [นำเสนอด้วยวาจา]

พรรณี หล่ออุดมพันธ์ และ สุทิน กุหาเรืองรอง. การสังเคราะห์อนุภาค $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-8}$ ที่มีขนาดระดับนาโนเมตรด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม. มหาวิทยาลัยมหาสารคามวิจัย ครั้งที่ 3. 6-7 กันยายน 2550. มหาสารคาม, ประเทศไทย [นำเสนอด้วยวาจา]

พรรณี หล่ออุดมพันธ์ และ สุทิน กุหาเรืองรอง. การสังเคราะห์อนุภาค $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-8}$ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมด้วยแอมโมเนียมคาร์บอเนตและแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต. การประชุมวิชาการบัณฑิตศึกษา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ครั้งที่ 1. 1-2 พฤศจิกายน 2550. นครราชสีมา, ประเทศไทย [นำเสนอด้วยวาจา]

ประวัติผู้เขียน

นางสาวพรรณิ หล่ออุดมพันธ์ เกิดเมื่อวันที่ 10 มกราคม พ.ศ. 2523 ที่จังหวัดฉะเชิงเทรา เริ่มการศึกษาชั้นประถมศึกษาที่โรงเรียนสุตะบำรุงพิทยาคาร ชั้นมัธยมศึกษาที่โรงเรียนเบญจมราชรังสฤษฎ์ จังหวัดฉะเชิงเทรา และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปี พ.ศ. 2545 ภายหลังสำเร็จการศึกษาได้เข้าทำงานกับบริษัท ไทย-เยอรมัน เซรามิก อินดัสทรี จำกัด (มหาชน) เป็นเวลา 3 ปี จากนั้นจึงได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโทในสาขาวิชาเคมี โดยได้รับทุนสำหรับผู้มีผลการเรียนดีเด่นจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีในปีการศึกษา 2548

ระหว่างการศึกษาระดับปริญญาโทได้มีผลงานทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์และนำเสนอในการประชุมวิชาการจำนวน 5 เรื่อง โดยมีรายละเอียดปรากฏในภาคผนวก ง.