รายงานผลการวิจัย

เรื่อง การพัฒนาแก้วเชื่อมประสานอุณหภูมิต่ำสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น

Development of Low-Temperature Sealant Glass for Planar Solid Oxide Fuel Cell

ได้รับการจัดสรรงบประมาณวิจัย ประจำปี 2559

จำนวน 289,700 บาท

หัวหน้าโครงการ ณัฐพล เลาห์รอดพันธุ์

ผู้ร่วมโครงการ พรเทพ ไชยวุฒิ

งานวิจัยเสร็จสิ้นสมบูรณ์

30 กันยายน 2560

การพัฒนาแก้วเชื่อมประสานอุณหภูมิต่ำสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น

Development of Low-Temperature Sealant Glass for Planar Solid Oxide Fuel Cell

ณัฐพล เลาห์รอดพันธุ์ และ พรเทพ ไชยวุฒิ

Nattapol Laorodphan and Pornthep Chaiwoot

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรมและเทคโนโลยีสิ่งทอ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาสมบัติและพฤติกรรมการตกผลึกของแก้วเชื่อมประสานระบบแบเรียมบอโรซิลิเกตที่เติมบิสมัตออกไซด์ ในปริมาณ 5 – 25 ส่วนในร้อยส่วนโดยน้ำหนัก ในแก้วพื้นฐานเริ่มต้นระบบ 75.59%wtBaO·17.77%wtB_2O_3·6.64%wtSiO_2 โดยศึกษาสมบัติทางความร้อนของแก้วที่สำคัญต่อการใช้งานเป็นแก้วเชื่อมประสาน ได้แก่ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนในช่วงอุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นแก้ว และช่วงอุณหภูมิอ่อนตัวไดลาโตเมตริกด้วยไดลาโตมิเตอร์ อีกทั้งยังศึกษาโครงสร้างแก้ว และศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกของแก้วที่มีปริมาณบิสมัตออกไซด์ต่างกัน โดยตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 30 ชั่วโมง ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปี และ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ตามลำดับ และยังศึกษาความเป็นไปได้ในการเชื่อมต่อกับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ของแข็งชนิดเซอร์โคเนียเสถียรด้วยยิทเทรีย โดยดูลักษณะของรอยต่อหลังจากเชื่อมต่อที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และจำลองการใช้งานที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 30 ชั่วโมง ด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพร้อมสเปกโตรมิเตอร์แบบกระจายแสงพลังงานของรังสีเอกซ์ ผลการศึกษาพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนของแก้วสูงขึ้นตามปริมาณบิสมัตออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น ในทางตรงกันข้ามอุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นแก้วและอุณหภูมิอ่อนตัวลดลง ทั้งนี้การศึกษาโครงสร้างแก้วในทุกองค์ประกอบไม่ได้มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ เมื่อศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกในแก้วพบว่าเกิดผลึกชนิดแบเรียมอะลูมิเนต และบิสมัทโบรอนออกไซด์ ปนกับแก้วที่เหลืออยู่ สำหรับโครงสร้างจุลภาคของกลาสเซรามิกที่ได้จากการตกผลึกพบ ผลึกรูปเข็ม รูปเหลี่ยม และพบเฟสของแก้วที่เหลืออยู่

คำสำคัญ: แก้วเชื่อมประสาน เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น การตกผลึก บิสมัตออกไซด์ รอยต่อ

Abstract

Properties and crystallisation of bismuth oxide containing barium borosilicate glass sealants were studied. Five to twenty five part per hundred by weight of Bi_2O_3 in 75.59%wtBaO·17.77%wtB_2O_3·6.64%wtSiO_2 parent glass was investigated. The important thermal properties of glass sealant including coefficient of thermal expansion, glass transition temperature and dilatometric softening point were measured sing dilatometer. Structure of glasses and crystallisation of glasses at 800 ^{o}C for 1 and 30 hours were examined using Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction techniques, respectively. The joining test to the yittria stabilised zirconia ceramic electrolyte was also tested. The joint samples after sealing at 800 ^{o}C for 1 hour and the simulated-working samples heated at 800 ^{o}C for 30 hours were investigated by microscopy techniques with an energy dispersive X-ray spectroscopy. The results reveals that coefficient of thermal expansion of glasses increases with bismuth oxide content, while the glass transition temperature and dilatometric softening point decrease. However, there is no significantly different of the structure of glasses with different Bi_2O_3 content was observed. The crystallisation of glasses showed that barium aluminate and bismuth boron oxide were crystallised with remaining of glassy phases. Microstructure also revealed the presence of two crystalline phases, needle-like and rectangular-shape crystalline phases, together with remain glassy phases.

Keywords: Glass sealant, Planar Solid Oxide Fuel Cells, Crystallisation, Bismuth Oxide, Joint

กิตติกรรมประกาศ

โครงงานวิจัยเรื่อง การพัฒนาแก้วเชื่อมประสานอุณหภูมิต่ำสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น (Development of Low-Temperature Sealant Glass for Planar Solid Oxide Fuel Cell) ได้สำเร็จลุล่วงด้วยดี ด้วยการสนับสนุนทุนวิจัยจากสำนักวิจัยและส่งเสริมวิชาการการเกษตร มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ประจำปีงบประมาณ 2559

ผู้วิจัยขอขอบคุณ สถาบันบริการตรวจสอบคุณภาพและมาตรฐานผลิตภัณฑ์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ศูนย์บริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่รับวิเคราะห์ตัวอย่างในโครงงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรมและเทคโนโลยีสิ่งทอ และ สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ในการทำการทดลองรวมไปถึงให้ความอนุเคราะห์อุปกรณ์พื้นฐานในการทำการทดลองจนงานวิจัยเสร็จสมบูรณ์

ผู้วิจัย

สารบัญ

สารบัญตาราง

สารบัญรูป

หน้า

คำนำ

ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันพลังงานจากเชื้อเพลิงประเภทฟอสซิล ซึ่งได้แก่ น้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ และ ถ่านหิน เป็นต้น ถูกใช้งานมากขึ้น ทำให้ปริมาณสำรองพลังงานประเภทนี้ลดลงตามลำดับ ทำให้ในปัจจุบันการหาพลังงานทางเลือกเพื่อมาทดแทนพลังงานจากฟอสซิลมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น และเป็นสิ่งที่จำเป็นมาก พลังงานทางเลือกต่างๆ เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม และ พลังงานจากเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เป็นต้น พลังงานจากเซลล์เชื้อเพลิงเป็นพลังงานหนึ่งที่ถูกพัฒนาอย่างรวดเร็ว (Stambouli and Traversa, 2002)(Janardhanan and Deuschmann, 2007) โดยพลังงานทางเลือกจากเซลล์เชื้อเพลิงนี้ผลิตพลังงานไฟฟ้าได้จากปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยไฟฟ้า (Electrolysis) ระหว่างก๊าซออกซิเจนกับก๊าซเชื้อเพลิง เช่น ก๊าซไฮโดรเจน เป็นต้น โดยก๊าซไฮโดรเจนนี้อาจผลิตมาจากน้ำเสียจากโรงงานผลิตน้ำมัน ไบโอดีเซลที่มีในประเทศไทย (Intanoo *et al.*, 2012) เซลล์เชื้อเพลิงมีอยู่หลายประเภท ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงอัลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell; AFC) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตรอน (Protron Exchange Membrane Fuel Cell; PEMFC) หรือ พอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์เมมเบรน (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell; PEMFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell; PAFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอมเหลว (Molten Carbonate Fuel Cell; MCFC) และ เซลล์เชื้อเพลิงแบบของแข็งออกไซด์ (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC) (Geasee, 2003)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบของแข็งออกไซด์เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่สามารถสร้างพลังงานโดยปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยไฟฟ้า (Electrolysis) ที่อุณหภูมิสูง (ในช่วง 500 – 1000 $^{\circ}$C (Geasee, 2003)) ขึ้นอยู่กับชนิดของเซรามิกของแข็งที่ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งได้แก่ เซรามิกชนิดเซอร์โคเนียเสถียรด้วยยิทเทรีย (Yittria Stabilised Zirconia; YSZ) ซึ่งจะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 $^{\circ}$C และเซรามิกชนิดซีเรีย (Doped Ceria Ceramics) ที่มีตัวเติมต่างๆ เติมลงไปจะปฏิบัติงานได้ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า (ช่วง 500 – 750 $^{\circ}$C (Huijsmans *et al.*, 1998)) โดยวัสดุชนิดหลังถูกพัฒนาขึ้นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดของแข็งออกไซด์ เนื่องจากมีข้อดีคือ (1) สามารถปฏิบัติงานได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า ซึ่งส่งผลต่อร้อยละของประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้า (2) ลดปัญหาข้อจำกัดของวัสดุอื่นๆ ที่ใช้ประกอบเป็นเซลล์เชื้อเพลิง และ (3)

เพื่อให้เซลล์เชื้อเพลิงมีอายุการทำงานที่นานขึ้น (Huijsmans *et al.*, 1998) โดยในระยะเริ่มต้นของการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งจะเริ่มจากการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เซรามิกชนิดเซอร์โคเนียเสถียรด้วยยิทเทรียเป็นอิเล็กโทรไลต์ โดยมีงานวิจัยเพื่อพัฒนาวัสดุต่างๆ ที่ประกอบเป็นเซลล์เชื้อเพลิงมาอย่างต่อเนื่อง และสามารถพัฒนาวัสดุต่างๆ ออกมาในเชิงการค้า (SOFC Component, 2012) อย่างไรก็ตามในปัจจุบันการพัฒนาวัสดุเพื่อเป็นองค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นเซรามิกชนิดซีเรีย (Ceria Based Ceramics) เพิ่มจำนวนมากขึ้น (Hei *et al.*, 2014)(Xia and Liu, 2001)(Leng *et al.*, 2004) ส่งผลให้นักวิจัยได้พัฒนาวัสดุต่าง ๆ ที่ใช้เป็นส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งที่มีอิเล็กโทรไลต์เป็นเซรามิกชนิดซีเรียมาอย่างต่อเนื่อง เช่น การพัฒนาวัสดุแอร์โนด (Zha *et al.*, 2004) วัสดุแคโทด (Leng *et al.*, 2008) และแก้วเชื่อมประสาน (Ye *et al.*, 2012)(Wang *et al.*, 2013)(Ojha *et al.*, 2013)(Heydari *et al.*, 2013) เป็นต้น ใน แต่ในโครงการนี้จึงมุ่งเน้นงานวิจัยเพื่อพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอิเล็กโทรไลต์เป็นเซรามิกชนิดเซอร์โคเนียเสถียรด้วยยิทเทรียเป็นหลัก แต่จะพัฒนาให้ได้แก้วหรือกลาสเซรามิกที่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนสูงเพื่อสามารถนำไปทดสอบใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็งที่ใช้วัสดุอิเล็กโทรไลต์ประเภทซีเรีย ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนสูงกว่าวัสดุประเภทยิทเทรีย

ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งนั้น ส่วนประกอบต่างๆ ของเซลล์เชื้อเพลิงจะเรียงซ้อนกันเป็นชั้นๆ และปิดผนึกด้วยวัสดุเชื่อมประสาน (Sealant) เพื่อไม่ให้เกิดการรั่วของก๊าซต่างๆ ในเซลล์เชื้อเพลิง การใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็งจึงสามารถปฏิบัติงานได้ที่อุณหภูมิสูง ประมาณ 500 – 1000 $^{\circ}$C ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ณ อุณหภูมิปฏิบัติการช่วงนี้แก้วเชื่อมประสาน (Glass sealant) มักเกิดการเปลี่ยนแปลงเชิงความร้อน เช่น เกิดการตกผลึก (Crystallisation) ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดของแก้วเชื่อมประสาน และอาจทำให้เกิดช่องว่างระหว่างผลึกที่เกิดขึ้น ทำให้เกิดการรั่วไหลของก๊าซต่าง ๆ ตรงบริเวณรอยเชื่อมประสานนี้เอง ซึ่งเป็นปัญหาหลักของการพัฒนาการใช้งานเซลล์เชื้อเพลิงแบบของแข็งออกไซด์ให้มีระยะเวลายาวนานมากขึ้น การพัฒนาแก้วเชื่อมประสานจึงมุ่งเน้นผลิตแก้วให้มีสมบัติทางเคมีและทางกายภาพเหมาะสมกับชนิดของอิเล็กโตรไลท์ เช่น ต้องไม่แปรสภาพหรือตกผลึกได้ง่ายที่อุณหภูมิใช้งาน และไม่เกิดปฏิกิริยาที่ลดประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์ของแข็งเป็นต้น

แก้วเชื่อมประสานที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงของแข็งออกไซด์ จะเชื่อมต่อระหว่างวัสดุโลหะอินเตอร์คอนเนค เช่น โลหะอัลลอยด์ที่มีชื่อทางการค้าคือ Crofer22APU (Smeacetto *et al.*, 2013) หรือ เหล็กกล้าไร้สนิมที่มีอะลูมิเนียมผสมอยู่ (Aluminised Stainless Steel) (Hsu *et al.*, 2014) กับวัสดุอิเล็คโตรไลต์เซรามิก การเชื่อมติดของแก้วจึงเชื่อมติดกับวัสดุ 2 ประเภทที่มีความแตกต่างกันมาก แก้วเชื่อมประสานจึงควรมีสมบัติดังนี้ (Zhu *et al.*, 2007)

(1) แก้วเชื่อมประสานจะต้องมีค่าการขยายตัวเพราะความร้อน (Coefficient of Thermal Expansion) ใกล้เคียงหรือเท่ากับวัสดุที่เชื่อมต่อ (ไม่เกิน $10 \times 10^{-7}\ ^{\circ}C^{-1}$)

(2) มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า

(3) จะต้องทนต่อบรรยากาศออกซิเดชันและรีดักชันได้ดี

(4) ต้องมีองค์ประกอบทางเคมีที่เหมาะสมกับอิเล็กโทรไลต์ และ

(5) สามารถคงสภาพอยู่ได้ในระยะเวลานานกว่า 40,000 ชั่วโมงภายใต้สภาวะการปฏิบัติงานจริง

การพัฒนาแก้วเชื่อมประสานส่วนใหญ่จะมุ่งเน้นพัฒนาในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ประเภทเซอร์โคเนียเสถียรด้วยยิทเทรีย (Smeacetto *et al.*, 2013) (Hsu *et al.*, 2014)(Hsu *et al.*, 2014)(Nonnet *et al.*, 2012) แต่สำหรับแก้วเชื่อมประสานในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ประเภทเซรามิกกลุ่มซีเรีย (Ceria Based Ceramics) ยังไม่มีการวิจัยเพื่อพัฒนาอย่างแพร่หลาย ดังนั้นในงานวิจัยของโครงการนี้ยังมุ่งหวังพัฒนาแก้วที่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนสูงซึ่งอาจสามารถใช้งานได้กับอิเล็กโทรไลต์ทั้งสองกลุ่ม คือกลุ่มซีเรีย และ กลุ่มเซอร์โคเนีย

วัตถุประสงค์

1. ประดิษฐ์แก้วเชื่อมประสานที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงของแข็งออกไซด์แบบแผ่นที่ใช้งานที่อุณหภูมิ 500 - 800 $^{\circ}C$
2. ประดิษฐ์แก้วหรือกลาสเซรามิกที่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนอยู่ในช่วง $120 - 140 \times 10^{-7}\ ^{\circ}C^{-1}$

ขอบเขตของการวิจัย

1. แก้วเชื่อมประสานในโครงการวิจัยนี้เป็นแก้วระบบแบเรียมบอโรซิลิเกต
2. การเตรียมแก้วเชื่อมประสานในงานวิจัยนี้ เตรียมด้วยวิธีการหลอมและเย็นตัวอย่างรวดเร็วและอบอ่อนแก้วเพื่อคลายความเค้นคงค้าง ด้วยเตาไฟฟ้า
3. ทดสอบการเชื่อมต่อแก้วที่พัฒนาขึ้นกับเซรามิกอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียเสถียรด้วยยิตเทรีย (Yittria Stabilised Zirconia; YSZ)

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบผลของอุณหภูมิและเวลาในการทำให้เกิดนิวเคลียสต่อพฤติกรรมการตกผลึกของแก้วเชื่อมประสานที่อุณหภูมิปฏิบัติงานของเซลล์เชื้อเพลิง
2. องค์ความรู้ด้านต่างๆ ได้แก่ กลไกการต่อแก้ว-โลหะ-เซรามิก โครงสร้างแก้วและกลไกการเกิดผลึกในแก้ว
3. เพื่อพัฒนาการประดิษฐ์แก้วเชื่อมประสาน หรือ แก้ว-เซรามิกเชื่อมประสานที่ใช้เชื่อมประสานในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นให้ใช้งานได้ในระยะเวลาที่ยาวนานขึ้น
4. แก้วต้นแบบเพื่อใช้ในการเชื่อมประสานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นที่มีสมบัติตามต้องการ ซึ่งอาจนำไปสู่การจดสิทธิบัตรหรืออนุสิทธิบัตรได้

การตรวจเอกสาร

หลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงมีการเริ่มคิดค้นและพัฒนาตั้งแต่ช่วงปี ค.ศ.1800 และถูกพัฒนาจนเป็นระบบได้โดย Christian Friedrich Schoenbien จนกระทั่งประมาณ ปี ค.ศ. 2845 Sir William Robert Grove สามารถประดิษฐ์เซลล์เชื้อเพลิงได้เป็นคนแรก โดยใช้ขั้วแพลทินัมในสารละลายกรดไนตริก กับขั้วสังกะสีในสารละลายสังกะสีซัลเฟต โดยได้ความเข้มกระแสไฟฟ้า 12 แอมแปร์ ความต่างศักย์ 1.8 โวลต์

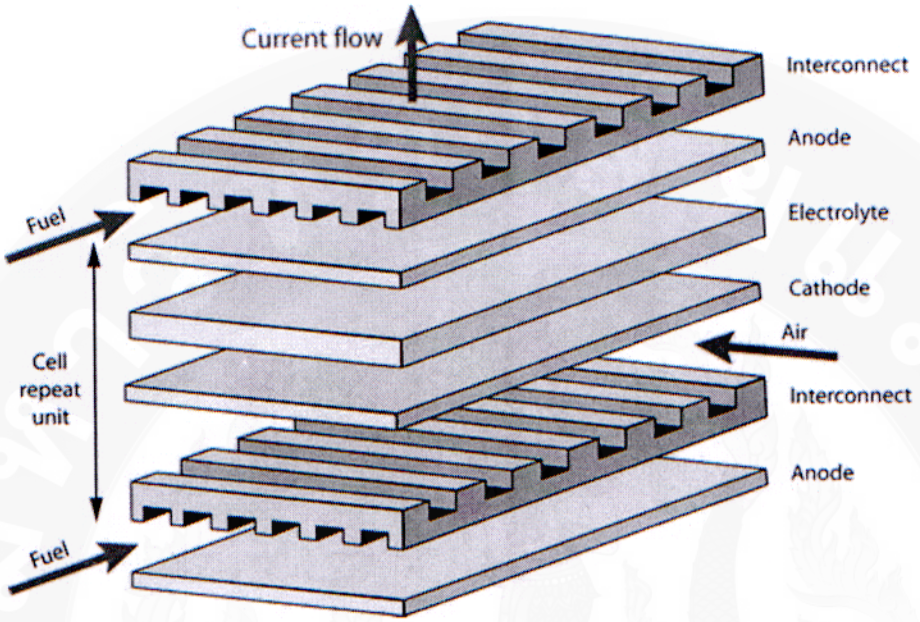
โดยทั่วไปแล้วในเซลล์เชื้อเพลิงจะเกิดการไหลเวียนเข้าออกของเชื้อเพลิง เช่น ก๊าซไฮโดรเจน แอลกอฮอล์และสารไฮโดรคาร์บอนต่างๆ รวมไปถึงไอน้ำ เช่น ออกซิเจน อากาศ ก๊าซคลอรีน เป็นต้น โดยการเกิดกระแสไฟฟ้าจะเริ่มจากการทำปฏิกิริยาที่อิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงเกิดเป็นพลังงานไฟฟ้าจากปฏิกิริยาอิเล็กโทรเคมี โดยกระแสไฟฟ้าจะเกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด การพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงอยู่ในขั้นตอนการพัฒนาเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพอันสูงสุด และง่ายต่อการรักษาบำรุง เซลล์เชื้อเพลิงมาหลายลักษณะตามชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง เช่น เซลล์เชื้อเพลิงชนิด Molten Carbonate Fuel Cell จะมีอิเล็กโทรไลต์เป็นสารประกอบคาร์บอเนตหลอมเหลว หรือ Protonic Ceramic Fuel Cell จะใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นสารเซรามิกมีสามารถนำโปรตรอนได้ เป็นต้น ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดของแข็งออกไซด์แบบแผ่นนั้น จะใช้เซรามิกชนิดที่นำไอออนของออกซิเจน (O^{2-}) เป็นหลัก

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น

เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบ่งออกเป็นสองชนิดคือแบบท่อ และแบบแผ่น (Reddy *et al.*, 2013) โดยเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นมีข้อดีคือสามารถเรียงซ้อนกันหลาย ๆ เซลล์ดังแสดงใน**รูป 1** เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้า และเนื่องจากการมีรูปแบบที่ไม่ซับซ้อนเชิงโครงสร้างทำให้ง่ายต่อการออกแบบทางวิศวกรรม (Geasee, 2003) โดยเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพการทำงานสูงและมีข้อดีเมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์อื่น ๆ ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นถูกพัฒนาขึ้นเนื่องจากความต้องการเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอยู่ โดยข้อได้เปรียบของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น (ณัฐพล เลาห์รอดพันธุ์, 2551) ได้แก่

- ไม่จำเป็นต้องใช้โลหะมีค่า เช่น แพลทินัมเป็นขั้วอิเล็กโทรดเนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีอุณหภูมิปฏิบัติงานสูง สามารถใช้วัตถุอื่นทดแทนได้
- สามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลาย เช่น แก๊สไฮโดรเจน เมธานอลและแก๊สธรรมชาติ
- สามารถใช้งานได้นานและสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่อง
- มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าสูง
- มีค่าบำรุงรักษาต่ำว่าเมื่อเทียบกับเซลล์อื่น ๆ

ส่วนประกอบหลักของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มี 4 ส่วน ได้แก่ แผ่นกั้นระหว่างเซลล์ (Interconnect) แผ่นแอโนด (Anode) แผ่นอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) และแผ่นแคโทด (Cathode) ซึ่งการออกแบบชุดเซลล์นั้นหากเซลล์เกิดการรั่วจะทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์ลดลง เพื่อให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เกิดขึ้นอย่างเต็มที่จะต้องมีการปิดผนึกด้วยวัสดุเชื่อมประสานระหว่างแผ่น อิเล็กโทรไลต์หรือชั้นนอกของขั้วบวก-อิเล็กโทรไลต์-ขั้วลบ (Possitive Electrode-Electrolyte-Negative Electrode, PEN) กับแผ่นกั้นระหว่างเซลล์หรืออินเตอร์คอนเน็ค ปัจจุบันนิยมใช้เซอร์โคเนียเสถียรด้วยอิทเทรีย (Yittria Stabilised Zirconia, YSZ) เป็นแผ่นอิเล็กโทรไลต์ และใช้เหล็กกล้าไร้สนิมเกรดพิเศษเป็นแผ่นกั้นเซลล์ (Smeacetto *et al.*, 2008) ลักษณะการเรียงต่อและส่วนประกอบต่าง ๆ แสดงดัง**รูป 1**



รูป 1 เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น (Solid Oxide Fuel Cell, 2017)

อินเตอร์คอนเน็ค

อินเตอร์คอนเน็คทำหน้าที่รวมกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้จากแต่ละหน่วยเซลล์ โดยจะวางปิดประกบขั้นแต่ละหน่วยเซลล์เชื้อเพลิงที่เรียงซ้อนกันเป็นชั้น สามารถทำจากวัสดุโลหะหรือเซรามิก วัสดุที่ทำอินเตอร์คอนเน็คควรเป็นวัสดุที่ทนต่ออุณหภูมิสูงและนำไฟฟ้าได้ดี ดังนั้นโดยทั่วไปแล้วนิยมใช้โลหะ เช่น เหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 430 (Smeacetto *et al.*, 2008)

ขั้วแอโนด

ขั้วแอโนดควรมีคุณสมบัติการแพร่ผ่านของแก๊สที่ดี จึงควรเป็นวัสดุที่มีรูพรุนสูง อีกทั้งยังต้องมีค่าการนำไฟฟ้าที่ดี โดยทั่วไปแล้วทำมาจากเซอร์เมทที่มีส่วนประกอบของนิกเกิลและเซอร์โคเนียเสถียรด้วยอิทเทรีย (Ni-YSZ Cermet) (Solid-Oxide Fuel Cell, 2016) โดยขั้วแอโนดจะ

เป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของออกซิเจนไอออนที่ได้จากขั้วแคโทดกับแก๊สเชื้อเพลิงซึ่งจะได้กระแสไฟฟ้าออกมา อีกทั้งยังเกิดน้ำขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดัง**สมการ 1**

$$2H_2 + 2O^{2-} \longrightarrow 2H_2O + 4e^- \qquad (1)$$

อิเล็กโทรไลต์ของแข็ง

อิเล็กโทรไลต์ของแข็งโดยทั่วไปแล้วนิยมทำจากวัสดุเซอร์โคเนียที่เจือด้วยธาตุออกไซด์ต่าง ๆ เช่น อิทเทรีย หรือ ซีเรีย เป็นต้น ซึ่งทำหน้าที่นำออกซิเจนไอออนที่ได้จากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนดเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาจนได้กระแสไฟฟ้าเป็นผลิตภัณฑ์

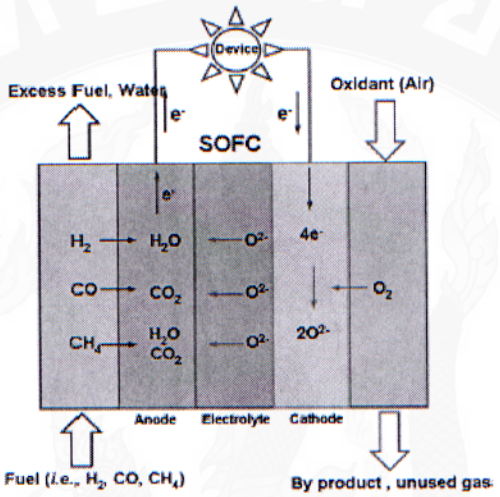
ขั้วแคโทด

เพื่อทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์สูงขึ้น ขั้วแคโทดควรมีคุณสมบัติการแพร่ผ่านของแก๊สที่ดีและมีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีเช่นเดียวกับขั้วแอโนด มักใช้วัสดุแลนทานัมสตรอนเทียม แมงกาไนต์ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อวัสดุชนิดแลนทานัมสตรอนเทียมแมงกาไนต์ใช้งานที่อุณหภูมิ 800 °C ประสิทธิภาพจะลดลงอย่างรวดเร็ว จึงเริ่มมีการพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ขึ้นมาทดแทน เพื่อให้เกิดประสิทธิภาพอันสูงสุดในกรณีของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่ปฏิบัติการที่อุณหภูมิต่ำ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดเป็นปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ดัง**สมการ 2**

$$O_2 + 4e^- \longrightarrow 2O^{2-} \qquad (2)$$

โดยออกซิเจนจะแพร่ผ่านขั้วแคโทดเกิดเป็นไอออนของออกซิเจนแล้วแพร่ต่อไปจนถึงอิเล็กโทรไลต์ของแข็งแล้วทำปฏิกิริยาต่อไปยังขั้วแอโนด

กล่าวโดยสรุปแล้วเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้อาศัยหลักการของการเกิดปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยไฟฟ้า (Electrolysis) ระหว่างก๊าซเชื้อเพลิง เช่น ก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งถูกออกซิไดซ์ที่แผ่นแอโนด ดัง**สมการ 1** โดยมีก๊าซออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ ซึ่งก๊าซออกซิเจนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันก่อนเข้าทำปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด เกิดเป็น O^{2-} ดัง**สมการ 2** แพร่ผ่านอิเล็กโทรไลต์เซรามิก ดัง**รูป 2** ส่งผลให้เกิดการไหลเวียนของกระแสอิเล็กตรอนขึ้น สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้



รูป 2 หลักการทำงานทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

(ภาพจาก (Laosiripojana *et al.*, 2009))

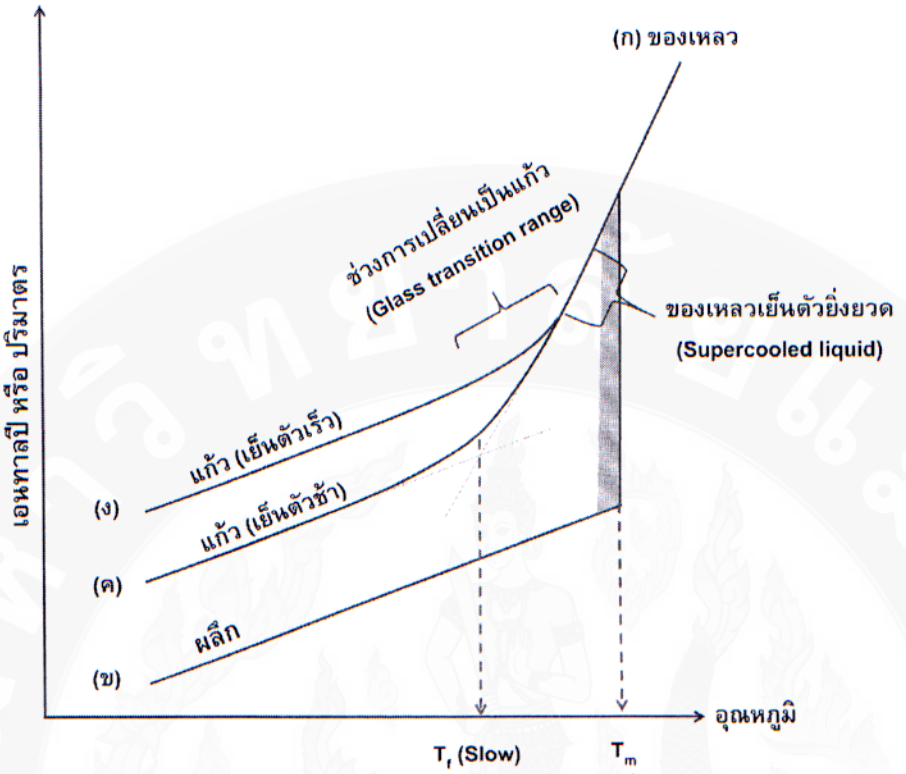
จากข้อมูลข้างต้น เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์คือวัสดุเซรามิกออกไซด์ ซึ่งสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูง (ประมาณ 700 – 1000 °C) ดังนั้นวัสดุที่ใช้เชื่อมประสานจะต้องเป็นวัสดุสามารถทนต่อความร้อนสูงได้ และต้องมีสมบัติทางความร้อนใกล้เคียงกับแผ่นกั้นระหว่างเซลล์และอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง พบว่าวัสดุประเภทแก้วหรือกลาสส์เซรามิกเป็นตัวเลือกที่ดีที่สุด เนื่องจากสามารถทนต่อความร้อนได้ดีเพราะมีจุดหลอมเหลวสูงกว่าอุณหภูมิปฏิบัติงานของเซลล์เชื้อเพลิง และมีสมบัติทางความร้อนที่ใกล้เคียงกับวัสดุอื่นๆ ที่เป็นส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง แก้วเชื่อมประสานในเซลล์เชื้อเพลิงจึงเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นประดิษฐ์วัสดุเชื่อมประสานที่ทำจากวัสดุแก้วเป็นหลัก

อิเล็กโทรไลต์ที่มีใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบันมีอยู่ 2 กลุ่ม คือ อิเล็กโทรไลต์ประเภทเซอร์โคเนียเสถียรด้วยยิทเทรีย (Yittria Stabilised Zirconia) ที่ทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 °C (Geasee, 2003) และ อิเล็กโทรไลต์ประเภทเซรามิกกลุ่มซีเรีย (Ceria Base Ceramic) เช่น ซีเรียที่มีตัวเติมคือ กาโดลิเนียม (Gadolinium Doped Ceria) (Xia and Liu, 2001)(Leng et al., 2004) โดยวัสดุกลุ่มหลังนี้สามารถทำงานที่อุณหภูมิต่ำกว่าได้ หรือที่อุณหภูมิประมาณ 500 – 750 °C (Huijmans *et al.*, 1998) ซึ่งมีข้อดีกว่าการใช้เซอร์โคเนียเสถียรด้วยยิทเทรีย คือมีระยะเวลาการใช้งานที่ยาวนานมากขึ้นเนื่องจากสภาวะการทำงานไม่รุนแรง (อุณหภูมิต่ำกว่า) เป็นต้น ผู้วิจัยเห็นว่าควรพัฒนาแก้วเชื่อมประสานที่เฉพาะเจาะจงกับการใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นเซรามิกกลุ่มซีเรียในเซลล์เชื้อเพลิงเนื่องจากความแตกต่างหลายๆ ประการของอิเล็กโทรไลต์สองชนิดนี้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งค่าสัมประสิทธิการขยายตัวเพราะความร้อน (Coefficient of Thermal Expansion) ซึ่งเป็นสมบัติที่สำคัญในการเชื่อมต่อ ซึ่งจะได้อธิบายต่อไป ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนของเซอร์โคเนียเสถียรด้วยยิทเทรียมีค่าอยู่ในช่วง 100 – 120 x 10^{-7} °C^{-1} แต่มีค่าสูงกว่าสำหรับเซรามิกกลุ่มซีเรีย คือมีค่าในช่วง 127 – 134 x 10^{-7} °C^{-1} (SOFC Component, 2012) ค่าที่แตกต่างกันนี้ส่งผลต่อระยะเวลาการใช้งานของแก้วเชื่อมประสานทำให้เกิดการรั่วตรงบริเวณรอยต่อได้

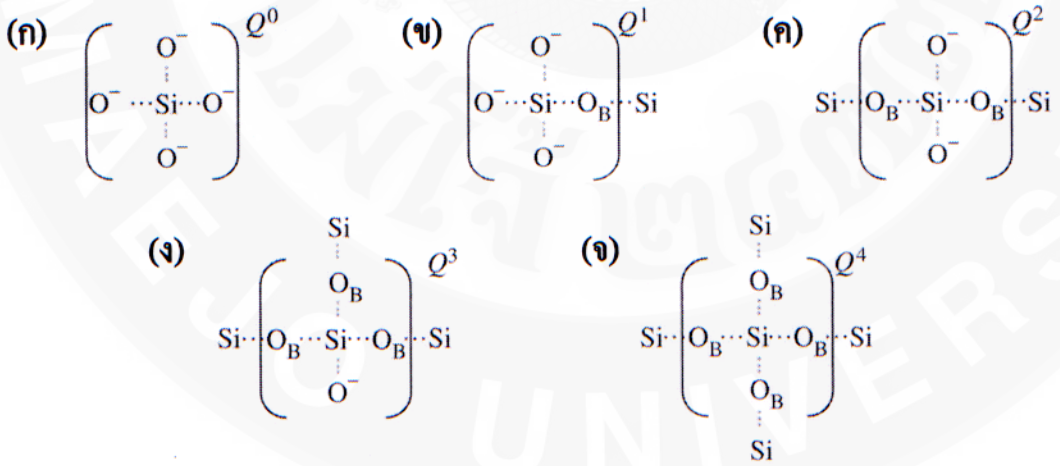
แก้วหรือแก้ว-เซรามิกเชื่อมประสาน

แก้วจัดเป็นของแข็งที่มีความแข็งแรงแต่เปราะ สามารถเกิดการแตกหักได้ง่าย เกิดความเสถียรและสามารถทนต่ออุณหภูมิสูงได้ โดยทั่วไปแล้วแก้วเกิดจากการแข็งตัว (Solidification) อย่างรวดเร็ว จากของเหลวหรือน้ำแก้ว โดยโครงสร้างของแก้วจะแตกต่างจากของเหลวหรือผลึกของแข็ง เมื่อพิจารณาจาก**รูป 3** ซึ่งแสดงกราฟระหว่างปริมาตรจำเพาะหรือเอนทาลปีของของเหลวของแก้วและของผลึกของแข็ง ที่อุณหภูมิต่าง ๆ จะเห็นว่าเมื่อของเหลวเย็นตัวลงอย่างรวดเร็วจนกลายเป็น แก้วจะเกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรอย่างต่อเนื่องกลายเป็นของเหลวที่มีอัตราการเย็นตัวยิ่งยวด (Supercooled Liquid) และผ่านสภาวะการเปลี่ยนเป็นแก้ว หรือ ช่วงการเปลี่ยนเป็นแก้ว (Glass Transition Range) ซึ่งอัตราการเปลี่ยนปริมาตรของวัสดุจะเปลี่ยนไปอีกครั้งหนึ่ง จนกลายเป็นแก้วสมบูรณ์ โดยการเปลี่ยนแปลงปริมาตรโดยรวมของวัสดุในการเกิดแก้วจะช้ากว่าเมื่อเทียบกับการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของวัสดุจะลดลงอย่างฉับพลัน ในกรณีที่วัสดุเย็นตัวอย่างช้า ๆ เพื่อให้ได้ผลึกของแข็งที่อุณหภูมิหลอมเหลวของสสารนั้น ๆ หรือ T_m ใน**รูป 3** นอกจากนี้อัตราการ

ลดอุณหภูมิของของเหลวยังส่งผลต่อปริมาตรของแก้วอีกด้วย โดยหากของเหลวมีอัตราการลดอุณหภูมิที่ช้า แก้วจะเกิดการผ่อนคลาย (Relaxation) และมีการจัดเรียงอะตอมในโครงสร้างแก้วได้ดีกว่า ทำให้แก้วมีความหนาแน่นสูง (ปริมาตรต่ำกว่า) เมื่อเทียบกับการลดอุณหภูมิของของเหลวอย่างรวดเร็ว ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมจะทำได้ยากกว่า แก้วที่ได้จึงมีปริมาตรสูงกว่า หรืออะตอมต่าง ๆ อยู่ห่างกันมากขึ้น นอกจากนี้ Tan *et al.* (2004) ยังได้ศึกษาอัตราการเย็นตัวที่มีผลต่อโครงสร้างของแก้วโซเดียมซิลิเกตด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี พบว่าโครงสร้างเตตระฮีดรา (Tetrahedra) ของซิลิกอนออกไซด์ หรือ $[SiO_4]$ ประกอบไปด้วยสภาพแวดล้อมแบบ Q^4 Q^3 และ Q^2 ซึ่งตัวเลขยกกำลังแสดงถึงจำนวนพันธะของอะตอมกลางที่เกิดพันธะกับอะตอมของซิลิกอนของหน่วยโครงสร้างที่อยู่ติดกันหรือเรียกว่า Bridging Oxygen ตัวเลขที่ลดลงจาก 4 จะแสดงถึงจำนวนออกซิเจนที่ไม่เกิดพันธะกับอะตอมของซิลิกอนของหน่วยโครงสร้างที่อยู่ติดกันที่เพิ่มมากขึ้น โดยออกซิเจนชนิดหลังนี้เรียกว่า Non-bridging Oxygen แสดงดัง**รูป 4** โดยโครงสร้าง Q^4 และ Q^2 มีมากขึ้นในแก้วโซเดียมซิลิเกตเมื่ออัตราการเย็นตัวของแก้วช้า ในขณะที่โครงสร้างแบบ Q^3 จะลดลงหากอัตราการเย็นตัวของแก้วเร็วขึ้น



รูป 3 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรจำเพาะของผลึกของแข็ง ของเหลว และแก้ว กับอุณหภูมิ



รูป 4 ลักษณะหน่วยโครงสร้างของ $[SiO_4]$ ในแก้วซิลิกาหรือแก้วซิลิเกตแบบ **(ก)** Q^0 **(ข)** Q^1 **(ค)** Q^2 **(ง)** Q^3และ **(จ)** Q^4 เมื่อ O_B คือออกซิเจนที่เชื่อมต่อกับอะตอมของซิลิกอนอื่นด้วยพันธะโควาเลนต์ หรือ Bridging Oxygen ส่วน O^- คือ ออกซิเจนที่ไม่เกิดพันธะกับซิลิกอน หรือ Non-bridging Oxygen (Martin *et al.*, 2012)

ในการใช้งานแก้ว-เซรามิกเชื่อมประสานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง แก้วจะถูกใช้งานในตำแหน่งระหว่างแผ่นอิเล็กโทรไลต์ของแข็งและแผ่นโลหะอินเตอร์คอนเน็ค ดัง**รูป 1** ดังนั้นสมบัติทางความร้อนที่สำคัญของแก้ว-เซรามิกในการเชื่อมประสานคือ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนที่สอดคล้องหรือใกล้เคียงกับแผ่นอิเล็คโทรไลต์ของแข็งและแผ่นโลหะอินเตอร์คอนเน็ค ในกรณีที่ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนของแก้วแตกต่างจากทั้งสองชนิดมาก การเชื่อมประสานเกิดรอยแตกร้าวในเนื้อแก้วหรือที่ผิวรอยต่อเนื่องจากความแตกต่างของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรหรือความยาวของวัสดุที่ต่างกันที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในขณะที่เพิ่มหรือลดอุณหภูมิเซลล์เชื้อเพลิง

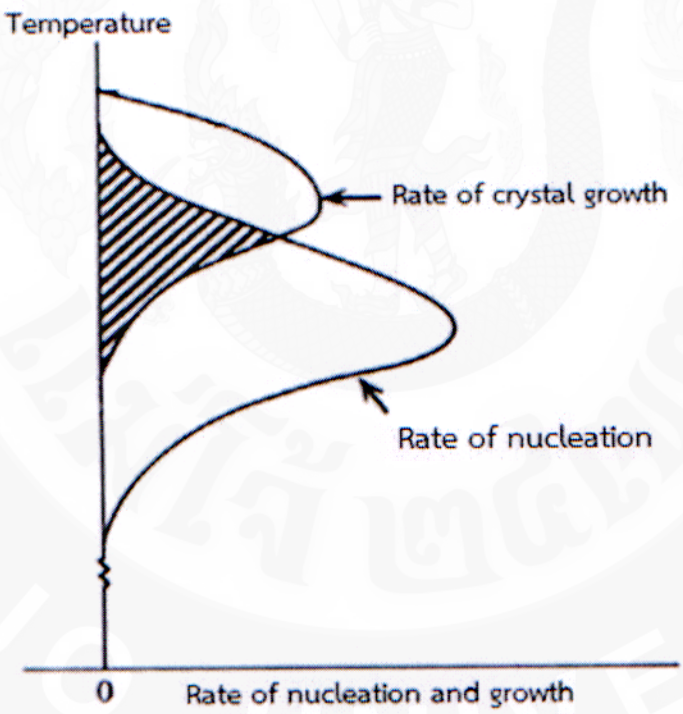
นอกจากนี้สมบัติและลักษณะเฉพาะของแก้วจะแตกต่างกันขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของแก้ว โดย Fergus (2005) ได้สรุปผลของสารประกอบออกไซด์ของธาตุต่าง ๆ ต่อคุณสมบัติของแก้วไว้แสดงดัง**ตาราง 1** อีกทั้ง Smeacetto *et al.* (2010) ได้ศึกษาแก้ว-เซรามิกระบบใหม่สำหรับเชื่อมประสานเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น โดยพบว่า แก้วสูตร $1.2Na_2O$-$0.27MgO$-$31.6CaO$-$9.1ZnO$-$19.4Al_2O_3$-$38.4SiO_2$ wt% มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนเท่ากับ 10.0×10^{-6} K^{-1} (ที่ช่วงอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้อง ถึง 800 °C) อีกทั้งยังพบว่าความหนืดของแก้วจะลดลงและค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนของแก้วจะเพิ่มเล็กน้อยจากการเติม ZnO ในแก้วระบบดังกล่าว นอกจากนี้เมื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางโดยเทคนิค SEM พบว่าแก้ว-เซรามิกไม่เกิดการแตกร้าว ณ บริเวณรอยต่อระหว่างแก้วเชื่อมประสานกับ YSZ และแก้วเชื่อมประสานกับโลหะอินเตอร์คอนเน็คประเภท Crofer22APU

ตาราง 1 ผลของสารประกอบออกไซด์ของธาตุต่อคุณสมบัติของแก้ว (Meinhardt *et al.*, 2008)

ชนิดตัวเติมออกไซด์	ผลต่อสมบัติของแก้ว
แบเรียมออกไซด์ (BaO) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)	เพิ่มค่า CTE โดยเฉพาะอย่างยิ่งผลึกที่มี (BaO) เป็นองค์ประกอบ แต่ลดอุณหภูมิอ่อนตัวของแก้ว
โครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3) และ วานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5)	ลดแรงตึงผิว (ทำให้การเปียกผิวดีขึ้น)
แลนทานัมออกไซด์ (La_2O_3) นีโอไดเมียมออกไซด์ (Nd_2O_3) และ ยิทเทียมออกไซด์ (Y_2O_3)	ทำให้ความหนืดของแก้วสูงขึ้นและทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนของแก้วคงที่ขึ้น
นิกเกิลออกไซด์ (NiO) คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) โคบอลต์ออกไซด์ (CoO) และ แมงกานีสออกไซด์ (MnO)	เพิ่มการยึดติดผิวได้ดี
ไททาเนียมออกไซด์ (TiO_2) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) และสตรอนเชียมออกไซด์ (SrO)	เป็นตัวล่อผลึก (Nuclei) เพื่อให้เกิดผลึกในแก้วดีขึ้น
โบรอนออกไซด์ (B_2O_3)	ทำให้การเปียกผิวดีขึ้น ลดค่าการขยายตัวเพราะความร้อน ลดอุณหภูมิอ่อนตัว
อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3)	เพิ่มความหนืดในแก้ว

การตกผลึก

ในการเตรียมแก้วโดยการผสมส่วนต่าง ๆ เข้าด้วยกัน แล้วนำไปหลอมที่อุณหภูมิสูง เมื่อเย็นตัวลงอย่างรวดเร็วจะได้แก้วในสถานะของแข็งที่มีโครงสร้างอสัณฐานหรือไม่มีโครงสร้างผลึก หากของเหลวนั้นเย็นตัวลงอย่างช้า ๆ จะสามารถทำให้เกิดการตกผลึกได้ง่ายขึ้น นอกเหนือจากนี้หากนำแก้วไปบำบัดด้วยความร้อน (Heat Treatment) ที่อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมก็สามารถทำให้เกิดการตกผลึกขึ้นในแก้วได้เช่นกัน โดยในกระบวนการการตกผลึกจะประกอบด้วยสองกระบวนการย่อย 2 กระบวนการ คือ การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการโตของผลึก (Crystal Growth) โดยอัตราการเกิดนิวเคลียสในแก้วและการโตของผลึกในแก้วจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ สามารถแสดงดัง **รูป 5**



รูป 5 อัตราการเกิดนิวเคลียสและการโตของผลึกในแก้ว (Pornpis, 2014)

จาก**รูป 5** จะเห็นได้ว่า กราฟด้านล่างที่อุณหภูมิต่ำกว่าเป็นกราฟที่แสดงอัตราการเกิดนิวเคลียส (Nucleation) โดยอัตราการเกิดนิวเคลียสจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จนถึงอุณหภูมิหนึ่งอัตราการเกิดนิวเคลียสในแก้วจะสูงที่สุด และลดต่ำลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ลักษณะของอัตราการโตของผลึกก็เกิดขึ้นเช่นเดียวกัน กล่าวคือสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จนมีค่าสูงสุดและอัตราจะลดลงอีกครั้งเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยหากแก้วมีกราฟของอัตราการเกิดนิวเคลียสและการโตของผลึกซ้อนทับกัน (บริเวณที่แรเงา) จะแสดงให้เห็นว่า ณ ช่วงอุณหภูมิดังกล่าวสามารถเกิดนิวเคลียสและการโตของผลึกได้พร้อม ๆ กัน จากกราฟดังกล่าวจะเห็นได้ว่าการตกผลึกในแก้วจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเป็นหลัก

แก้ว-เซรามิก

แก้ว-เซรามิกเป็นแก้วที่มีผลึกแบบพหุผลึก (Polycrystalline) ซึ่งเกิดจากการผ่านกระบวนการควบคุมการตกผลึกของแก้วโดยการบำบัดด้วยความร้อน (Heat Treatment) ซึ่งจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาค (Phase Transformation) ขึ้นในแก้ว การเปลี่ยนแปลงวัฏภาคที่เกิดขึ้นจะประกอบไปด้วยการเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการโตของผลึก (Crystal Growth) โดยสมบัติของแก้ว-เซรามิกที่ได้จะขึ้นอยู่กับชนิดของผลึกที่เกิดขึ้นในแก้วและวัฏภาคของแก้วที่เหลืออยู่ ในบางครั้ง การทำให้แก้วกลายเป็นแก้ว-เซรามิกมักมีการเติมตัวล่อผลึก (Nucleating Agent) บางชนิดลงไปเพื่อให้เกิดเป็นแก้ว-เซรามิกในเวลาที่รวดเร็ว ผลึกที่เกิดขึ้นในแก้ว-เซรามิกควรเป็นผลึกขนาดเล็กและเกิดขึ้นทั่วทั้งแก้ว-เซรามิกเพื่อให้ได้สมบัติเชิงกลที่ดีมากขึ้น (Paul, 1990) ในปัจจุบันการพัฒนาแก้ว-เซรามิกนั้นจะต้องทำให้ (1) มีความแข็งแรงสูง (2) มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนต่ำหรือมีค่าตามต้องการ (3) สามารถทนต่อสารเคมีหรือการกัดกร่อนได้ดีและ (4) มีค่าการนำไฟฟ้าที่เหมาะสม

ข้อสรุปเกี่ยวกับสมบัติและลักษณะเฉพาะของแก้ว-เซรามิก

ด้านโครงสร้างจุลภาค

แก้ว-เซรามิกควรมีขนาดผลึกที่เล็กมากและกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้ง แก้ว-เซรามิกซึ่งขนาดผลึกเฉลี่ยควรน้อยกว่า 1 ไมครอน (Paul, 1990)

ด้านสมบัติทางความร้อน

พบว่าแก้ว-เซรามิกมีสมบัติทางความร้อนที่เปลี่ยนแปลงไปจากแก้วเดิม ยกตัวอย่างค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนของแก้ว-เซรามิกจะเปลี่ยนแปลงไปตามชนิดของผลึกที่เกิดขึ้นตามแสดงดัง**ตาราง 2**

ตาราง 2 สรุปผลของผลึกที่เกิดขึ้นในแก้วและค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อน (Meinhardt *et al.*, 2008)

ผลึก	องค์ประกอบ	ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนของผลึก ($^{\circ}C^{-1}$)
ควอร์ต (Quartz)	SiO_2	112×10^{-7}, 132×10^{-7}, 233×10^{-7}
เอ็นสตาร์ไทต์ (Enstatite)	$MgSiO_3$	90×10^{-7} , 120×10^{-7}
ไคล์โนเอ็นสตาร์ไทต์ (Clinoenstatite)	$MgSiO_3$	78×10^{-7} , 135×10^{-7}
โปรโทเอ็นสตาร์ไทต์	$MgSiO_3$	98×10^{-7}
ฟอร์สเตียร์ไรต์	Mg_2SiO_4	94×10^{-7}
วอล์ลาสโทไนต์	$CaSiO_3$	94×10^{-7}
แคลเซียมออโธซิลิเกต	Ca_2SiO_4	$108 - 144 \times 10^{-7}$
แบเรียมซิลิเกต	$BaSiO_3$	125×10^{-7} , 105×10^{-7}
เฮกซะซีเซียน	$BaAl_2Si_2O_8$	80×10^{-7}
โมโนซีเซียน	$BaAl_2Si_2O_8$	23×10^{-7}

ค่าที่รายงานแตกต่างกันขึ้นกับช่วงอุณหภูมิที่วัดค่า เช่น ระหว่างอุณหภูมิ 20 – 100 °C หรือ 20 – 600 °C หรือ 300 – 700 °C เป็นต้น

ด้านสมบัติเชิงกล

โดยทั่วไปแล้วแก้ว-เซรามิกจะมีความแข็งแรงมากกว่าแก้วและเซรามิกดั้งเดิม (Conventional Ceramic) ดังแสดงใน**ตาราง 3** เนื่องจากแก้วมีความทนต่อการขัดถูน้อยกว่าแก้ว-เซรามิกและแก้วยังมีตำหนิบนผิวมากกว่าแก้ว-เซรามิก ส่วนในกรณีของเซรามิกดั้งเดิมนั้นจะมีรูพรุนอยู่ภายใน ซึ่งไม่พบในแก้ว-เซรามิก อีกทั้งเมื่อพิจารณาการเติบโตของรอยแตก (Crack Propagation) แก้วจะมีการเติบโตของรอยแตกทิศทางเดียว ในเซรามิกรอยแตกจะไปตามรอยต่อเกรน ในกรณีของแก้ว-เซรามิกซึ่งมีขนาดเกรนและขนาดผลึกเล็กกว่าจึงทำให้สามารถทนต่อการแตกหักได้มากกว่าทั้งในกรณีของแก้วและเซรามิก อย่างไรก็ตามความแข็งแรงของแก้ว-เซรามิกยังขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของแก้วอีกด้วยโดย McMillan (1976) ได้ศึกษาสมบัติเชิงกลของแก้ว-เซรามิกระบบ Li_2O-ZnO-SiO_2 ที่มีการเติม P_2O_5 เป็นตัวล่อผลึกและมีการเติม Al_2O_3 แทน ZnO พบว่าความแข็งเชิงกลของแก้ว-เซรามิกเพิ่มขึ้นเนื่องจากเกิดผลึกของควอร์ตขึ้นแทนที่ผลึกของเบตา-สโปดูมีน (β-Spodumene)

ตาราง 3 ความแข็งแรงของแก้ว แก้ว-เซรามิก และเซรามิก (Paul, 1990)

ชนิดของวัสดุ	มอดุลัสของการแตกหัก (Modulus of Rupture), MPa
แก้ว	0.055-0.069
แก้ว-เซรามิก	0.034-0.069
พอร์ซเลน (ไม่เคลือบ)	0.069-0.083
พอร์ซเลน (เคลือบ)	0.083-0.138

แนวคิด

จากข้อมูลข้างต้น เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์ผลิตมาจากวัสดุเซรามิกออกไซด์ ซึ่งเริ่มเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิสูง (ประมาณ 700 – 1000 °C) ดังนั้นวัสดุที่ใช้เชื่อมประสานจะต้องเป็นวัสดุสามารถทนต่อความร้อนสูงได้ และต้องมีสมบัติทางความร้อนใกล้เคียงกับแผ่นกั้นระหว่างเซลล์และอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง พบว่าวัสดุประเภทแก้วหรือแก้ว-เซรามิกเป็นตัวเลือกที่ดีที่สุด เนื่องจากสามารถทนต่อความร้อนได้ดีเพราะมีจุดหลอมเหลวสูงกว่าอุณหภูมิปฏิบัติงานของเซลล์

เชื้อเพลิง และมีสมบัติทางความร้อนที่ใกล้เคียงกับวัสดุอื่นๆ ที่เป็นส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง แก้วเชื่อมประสานในเซลล์เชื้อเพลิงจึงเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น ดังนั้นจึงมีการวิจัยเพื่อพัฒนาแก้วเชื่อมประสานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงของแข็งออกไซด์แบบแผ่นจำนวนมาก แต่ยังมิได้มีการวิจัยทั้งในเชิงลึกและแพร่หลายในประเทศไทย

สมบัติทางความร้อนประการหนึ่งที่สำคัญที่สุด และเป็นตัวควบคุมระยะเวลาการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงคือ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อน (Coefficient of Thermal Expansion; CTE) ของแก้วเชื่อมประสาน โดยที่ค่า CTE ควรจะมีค่าต่างจากวัสดุอื่นไม่เกิน $10 \times 10^{-7}\ ^{\circ}C^{-1}$ โดยเมื่อเทียบค่า CTE ของเซรามิกอิเล็กโทรไลต์ซึ่งมีค่า CTE อยู่ในช่วง $100 - 120 \times 10^{-7}\ ^{\circ}C^{-1}$ และในช่วง $127 - 134 \times 10^{-7}\ ^{\circ}C^{-1}$ สำหรับอิเล็กโทรไลต์ประเภทเซอร์โคเนียเสถียรด้วยยิทเทรีย และ ซีเรีย ตามลำดับ (SOFC Components, 2012) ดังนั้นค่า CTE ของแก้วเชื่อมประสานหรือแก้ว-เซรามิกเชื่อมประสานที่มุ่งหวังในงานวิจัยนี้ควรมีค่าอยู่ในช่วงประมาณ $120 - 140 \times 10^{-7}\ ^{\circ}C^{-1}$ มากที่สุด ซึ่งน่าจะเหมาะสมกับการใช้งานกับอิเล็กโทรไลต์ทั้งสองชนิด นอกจากนั้นยังมีข้อสรุปประเด็นที่จะทำให้การเชื่อมต่อแก้วและวัสดุอื่นเกิดประสิทธิภาพสูงสุด ไว้ดังนี้ (Shand, 1958)

1. การขยายตัวเชิงเส้น (Linear Expansion) ของแก้วและวัสดุอื่น ๆ จะต้องใกล้เคียงกัน โดยในส่วนของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งนี้จะสนใจในช่วงอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิปฏิบัติการจริง

2. ไม่ควรเกิดฟองก๊าซในแก้วเชื่อมประสานระหว่างเชื่อมต่อ และจุดหลอมเหลวของแก้วไม่ควรต่ำกว่าอุณหภูมิขณะเชื่อมต่อและขณะปฏิบัติงาน

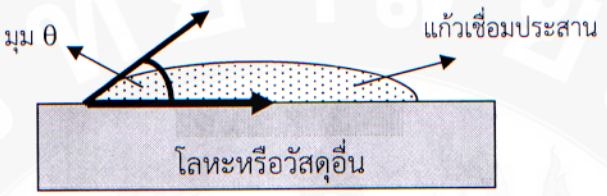
3. ในส่วนของโลหะจะต้องคำนึงถึง

3.1 จุดหลอมตัวของโลหะต้องสูงกว่าอุณหภูมิเชื่อมต่อ

3.2 โลหะนั้นจะต้องไม่มีการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคหรือเปลี่ยนเฟสในช่วงอุณหภูมิปฏิบัติงาน เพื่อไม่ให้ส่งผลกระทบต่อการขยายตัวเชิงเส้นของรอยเชื่อม

3.3 หากมีการสร้างชั้นออกไซด์ของโลหะ (Pre-oxidise) บนผิวโลหะก่อนการเคลือบ ชั้นออกไซด์นั้นจะต้องยึดติดเป็นอย่างดี

4. ในส่วนของแก้วนั้นจะต้องมีสมบัติการเปียกผิว (Wetting) กล่าวคือจะต้องมีมุม θ ระหว่างแก้วกับผิววัสดุอื่น ๆ ที่ต่ำ (ดังแสดงใน**รูป 6**) หากมุมนี้มากกว่า 50 องศา ความแข็งแรงจะลดลง และยังพบว่า การเชื่อมต่อในบรรยากาศออกซิเดชัน (ออกซิเจนสูง) จะเกิดการเปียกผิวดีกว่าบรรยากาศรีดักชัน (มีออกซิเจนต่ำ)



รูป 6 การเปียกผิวของแก้วบนโลหะหรือวัสดุอื่น

สาเหตุหลักของการรั่ว ณ บริเวณรอยต่อ หรือบริเวณแก้วเชื่อมประสานคือการเกิดผลึกในแก้ว (Crystallisation) โดยขนาดและชนิดของผลึกที่เกิดขึ้น (Reddy *et al.*, 2013) หากผลึกที่เกิดขึ้นในแก้วมีค่า CTE แตกต่างไปจากแก้วเดิม จะส่งผลทำให้เกิดความเค้นที่กล่าวมาข้างต้น นำไปสู่การแตกร้าวและการรั่วของเซลล์เชื้อเพลิงในที่สุด ปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อชนิดและลักษณะของผลึกที่เกิดขึ้นในแก้ว ได้แก่ องค์ประกอบทางเคมีของแก้ว (Chemical Composition) ชนิดของผลึกที่สามารถเกิดขึ้น (Phase) สัณฐานของผลึกที่เกิดขึ้น (Morphology) และอุณหภูมิตกผลึก (Crystallisation Temperature) เป็นต้น ดังนั้นการควบคุมชนิดและขนาดของผลึกเป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่งในการทำให้ระยะเวลาการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงนานขึ้น

จากงานวิจัยก่อนหน้าของผู้วิจัย (ณัฐพล เลาห์รอดพันธุ์, 2551)(Laorodphan *et al.*, 2009)(Namwong *et al.*, 2010) พบว่าแก้วองค์ประกอบแบเรียมบอโรซิลิเกต (BaO-B_2O_3-SiO_2) ซึ่งมีองค์ประกอบหลักคือแบเรียมออกไซด์ โบรอนออกไซด์ และซิลิกา มีค่า CTE เท่ากับ 111 x 10^{-7} $^{\circ}C^{-1}$ ซึ่งอยู่ในช่วงที่ต้องการ แต่เมื่อนำไปเชื่อมต่อกับเหล็กกล้าไร้สนิมและเซรามิกอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียเสถียรด้วยอิทเทรีย (YSZ) พบว่าแก้วสามารถทนต่อแรงดันก๊าซ 0.5 บาร์ ที่อุณหภูมิ 800 °C ได้เพียง 33 ชั่วโมง โดยพบว่าเกิดรอยรั่ว ณ รอยต่อแก้วกับชั้นออกไซด์บนผิวโลหะ และจากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของผลึกพบว่าผลึกที่เกิดขึ้นมีรูปร่างไม่สม่ำเสมอ ซึ่งส่งผลต่อความแข็งแรงของผลึก อีกทั้งกระบวนการเตรียมผงแก้วก่อนนำมาเชื่อมประสานใช้วิธีการบดด้วยโกร่งบด และคัดขนาดด้วยตะแกรงร่อน ซึ่งขนาดอนุภาคของผงแก้วมีขนาดใหญ่ มีโอกาสเกิดช่องว่าง

ขณะเชื่อมต่อ ส่งผลต่อความแข็งแรงรอยต่อเช่นกัน ดังนั้นการพัฒนาแก้วองค์ประกอบเดิมที่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนตามต้องการเพื่อให้ได้แก้วเชื่อมประสานที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่มีระยะเวลาการใช้งานนานขึ้น ในงานวิจัยนี้จะมุ่งไปที่การศึกษาเพื่อให้ได้องค์ความรู้เกี่ยวกับการเกิดผลึกในแก้ว เพื่อให้ได้แก้วซึ่งมีผลึกขนาดเล็กและผลึกที่ได้มีค่า CTE อยู่ในช่วง 100-120 x 10^{-7} $^{\circ}C^{-1}$ เช่นการควบคุมเวลาและอุณหภูมิการตกผลึก หรือ การเติมอนุภาคในช่วงนาโนเพื่อเป็นตัวนิวเคลียสล่อผลึก หรือควบคุมอุณหภูมิการเกิดนิวเคลียส เป็นต้น

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ระบบแก้วหรือแก้ว-เซรามิกต่าง ๆ ที่มีการศึกษาและรายงานว่าสามารถใช้เป็นแผ่นปิดผนึกในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง ได้รวบรวมแสดงใน**ตาราง 4** ซึ่งจะเห็นได้ว่าระบบแก้วที่มีการศึกษาและพัฒนานั้น แบ่งออกเป็น 2 กลุ่มหลัก คือ อัลคาไลน์เอิร์ทอะลูมิโนซิลิเกต และอะลูมิโนฟอสเฟต

ตาราง 4 งานวิจัยแก้วในระบบต่าง ๆ สำหรับใช้เป็นตัวปิดผนึกในเซลล์เชื้อเพลิงของแข็ง

ระบบแก้ว	CTE($^{\circ}C^{-1}$)	เอกสารอ้างอิง
$BaO-La_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$	(104-112) x 10^{-7}	(Sohn *et al.*, 2002)
$SrO-La_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$	(80-130) x 10^{-7}	(Ley *et al.*, 1996)
$BaO-As_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$	ไม่มีข้อมูล	(Günther *et al.*, 1997)
$AO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ (A=Ba, Ca, Mg)	ไม่มีข้อมูล	(Lahl *et al.*, 1999)
$CaO-Al_2O_3-SiO_2$	ไม่มีข้อมูล	(Sakaki *et al.*, 1997)
$BaO-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$	ไม่มีข้อมูล	(Yang *et al.*, 2003)
$BaO-Al_2O_3-SiO_2$	ไม่มีข้อมูล	(Eichler, 1999)
$CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$	ไม่มีข้อมูล	(Zhang, 2004)

จากทฤษฎีข้างต้นในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งนั้นต้องมีการพัฒนาแก้วเชื่อมประสานควบคู่ไปด้วย โดยวัสดุที่จะนำมาใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งนั้น วัสดุที่เป็นส่วนประกอบ และแก้วเชื่อมประสานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง ต้องมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนอยู่ในช่วงเดียวกัน ในปัจจุบันมีงานวิจัยด้านการพัฒนาแก้วเชื่อม

ประสานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ การปรับปรุงสูตรแก้วให้มีสมบัติทางความร้อนที่ต้องการ การศึกษาการตกผลึกของแก้ว และการศึกษาการเชื่อมต่อกับวัสดุอื่น ๆ

ในการศึกษาสมบัติทางความร้อนของแก้วเชื่อมประสาน งานวิจัยของ Partridge (1949) ได้ศึกษาแก้วที่ใช้สำหรับการเชื่อมประสานกับแผ่นโลหะ โดยแบ่งแก้วเชื่อมประสานออกเป็น 2 ลักษณะตามค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อน คือ แก้วแข็ง (Hard Glass) และ แก้วอ่อน (Soft Glass) โดยแก้วแข็งนั้นมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนอยู่ในช่วง 32-50 x 10^{-7} $^{\circ}C^{-1}$ และแก้วอ่อนนั้นมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนอยู่ในช่วงที่สูงกว่า แก้วที่เหมาะสำหรับการนำมาเชื่อมต่อกับแผ่นโลหะคือแก้วอ่อน เนื่องจากในการเชื่อมประสานกันระหว่างแก้วและแผ่นโลหะนั้นควรมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนที่ใกล้เคียงกับแก้ว นอกจากนั้นในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง แก้วเชื่อมประสานยังเชื่อมต่อกับแผ่นอิเล็กโทรไลต์เซรามิกชนิดเซอร์โคเนียเสถียรด้วยอิทเทรีย ซึ่งค่าการขยายตัวเพราะความร้อนของแผ่นเซรามิกชนิดนี้อยู่ในช่วง 95-108 x 10^{-7} $^{\circ}C^{-1}$ (Fergus, 2005) ดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนของแก้วเชื่อมประสานนั้นควรอยู่ในช่วง 95-120 x 10^{-7} $^{\circ}C^{-1}$ งานวิจัยของ Fergus (2005) ได้ศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนของแก้วระบบ $BaO-MgO-SiO_2$ และ $BaO-ZnO-SiO_2$ ที่ใช้สำหรับการเชื่อมประสานของเซลล์เชื้อเพลิง โดยสภาวะที่ใช้ในการศึกษานั้นมีความแตกต่างกันที่ปริมาณของ BaO ที่เพิ่มมากขึ้น และให้ปริมาณของ SiO_2 คงที่ ผลที่ได้ทำให้ทราบว่าค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนมีค่าเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากเกิดการตกผลึกของแบเรียมซิลิเกต ($BaSiO_3$) มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนของผลึกแบเรียมซิลิเกตอยู่ที่ 90-130 x 10^{-7} $^{\circ}C^{-1}$ (Weil et al., 2004) ซึ่งผลึกที่เกิดขึ้นภายในแก้วนั้นผลึกแต่ละชนิดนั้นมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนเฉพาะตัวที่แตกต่างกัน และในงานวิจัยของ Silvaa และคณะ (2016) ได้ทำการศึกษาแก้วระบบ $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ เพื่อใช้สำหรับเป็นแก้วเชื่อมประสานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง และได้เติม B_2O_3 เพื่อเป็นตัวช่วยในการลดความหนืดสำหรับการหลอม อย่างไรก็ตามในการเติม B_2O_3 นั้นเมื่ออยู่ในสภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง B_2O_3 จะเกิดปฏิกิริยากับองค์ประกอบที่อยู่ภายในเซลล์ จึงมีการเติม Bi_2O_3 เพื่อเป็นการลดปฏิกิริยาของ B_2O_3 (Silvaa et al., 2016) ในงานวิจัยของ Kim และคณะ (2007) ได้ทำการศึกษาผลของปริมาณ Bi_2O_3 ในแก้วระบบ $Bi_2O_3–B_2O_3–SiO_2$ พบว่าในการเพิ่มปริมาณ Bi_2O_3 ลงในแก้วจะทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นแก้ว (T_g) และอุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) แปรผกผันกับปริมาณของของ Bi_2O_3 นั่นคือ เมื่อเพิ่มปริมาณของ

Bi_2O_3 ให้มากขึ้นจะส่งผลให้ ค่า T_g และ T_c ลดลง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาผลของปริมาณ Bi_2O_3 ที่แตกต่างกันในแก้วระบบแบเรียมบอโรซิลิเกต ($BaO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$)

ในส่วนของการศึกษาการตกผลึกและการเชื่อมประสานแก้วกับองค์ประกอบอื่น ๆ นั้นงานวิจัยของ Bansal และ Gamble (2005) ได้ศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกของแก้วระแบบแบเรียมแคลเซียมอะลูมิโนซิลิเกต ที่ใช้เป็นแก้วเชื่อมประสานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการตกผลึกแก้วในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 700-1000 °C ในช่วงระยะเวลาตั้งแต่ 1 ชั่วโมง ถึง 100 ชั่วโมง พบว่าในการตกผลึกแก้วแบเรียมแคลเซียมอะลูมิโนซิลิเกตในช่วงอุณหภูมิ 800 °C ใช้ระยะเวลาในการเกิดผลึกเพียง 1 ชั่วโมง ผลึกชนิดแรกที่เกิดขึ้นนั่นคือผลึกของ $BaSiO_3$ และเมื่อทำการศึกษาการตกผลึกโดยใช้เวลานานขึ้นจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่ามีผลึกเกิดขึ้นจำนวนมาก และผลึกที่เกิดขึ้นนั้นมีขนาดใหญ่ขึ้น ในงานวิจัยของ Fang และคณะ (2015) ได้ศึกษาแก้วที่มีปริมาณของ Bi_2O_3 ที่แตกต่างกัน เพื่อศึกษาผลึกที่เกิดขึ้น และการเชื่อมต่อระหว่างแก้วเชื่อมประสานกับแผ่นอิเล็กโทรไลต์ของแข็งชนิดสารประกอบออกไซด์ของซีเรียที่เจือด้วยแกโดลิเนีย (Gadolinia-Doped Ceria, GDC) เมื่อทำการศึกษาการตกผลึก และการเชื่อมต่อระหว่างแก้วเชื่อมประสานและแผ่นอิเล็กโทรไลต์พบว่า ผลึกที่เกิดขึ้นนั้นเป็นผลึกของบิสมัทบอเรต (Bismuth Borate; $Bi_4B_2O_9$) และเมื่อทำการศึกษาบริเวณรอยต่อของแก้วกับแผ่นอิเล็กโทรไลต์โดยใช้เทคนิค SEM-EDS จะทำให้เห็นว่าที่บริเวณรอยต่อของแก้วและแผ่นอิเล็กโทรไลต์นั้นพบองค์ประกอบของ Bi อยู่อย่างหนาแน่น จึงสามารถทำให้วิเคราะห์ได้ว่า Bi_2O_3 ที่เติมลงไปนั้น มีส่วนช่วยในการเชื่อมต่อกันระหว่างแผ่นอิเล็กโทรไลต์และแก้วเชื่อมประสาน

สารเคมี อุปกรณ์ เครื่องมือวิเคราะห์และวิธีการวิจัย

สารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

สารเคมีที่ใช้งานการทดลองนี้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นที่ใช้เพื่อให้แก้วมีองค์ประกอบเคมีตามต้องการ โดยใช้วัตถุดิบต่าง ๆ ที่แสดงดัง**ตาราง 5**

ตาราง 5 สารเคมีที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการหลอมแก้ว

สารเคมี	สูตรเคมี	คุณภาพ	ผู้ผลิต
แบเรียมคาร์บอเนต	$BaCO_3$	เกรดวิเคราะห์	UNIVAR
บิสมัทออกไซด์	Bi_2O_3	เกรดวิเคราะห์	UNIVAR
กรดบอริก	H_3BO_3	เกรดวิเคราะห์	UNIVAR
ทรายทะเล	SiO_2	เกรดวิเคราะห์	PANREAC
แผ่นอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียเสถียรด้วยอิทเทรีย (YSZ)	ZrO_2-Y_2O_3	-	-
เรซิน	-	-	-

นอกเหนือจากนี้ในงานวิจัยยังมีส่วนที่เกี่ยวข้องกับการหลอมแก้ว การเทแก้วเพื่อขึ้นรูป และการเตรียมชิ้นงานเพื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ เทคนิคจุลทรรศนศาสตร์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และ เทคนิคเอ็กเรย์ฟลูออเรสเซ็นต์ ซึ่งใช้อุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องในการเตรียมดังแสดงใน**ตาราง 6**

ตาราง 6 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้งานวิจัย

อุปกรณ์	จำนวน
ถ้วยหลอมอะลูมินา	5 ใบ
เตาเผาไฟฟ้า	1 เครื่อง
แม่พิมพ์เหล็กกล้าไร้สนิม	1 ชุด

ซึ่งในการวิเคราะห์พฤติกรรมการตกผลึกของแก้วที่สภาวะต่าง ๆ ต้องใช้เครื่องมือในการวิเคราะห์ต่าง ๆ ดังแสดงใน**ตาราง 7**

ตาราง 7 เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ

เครื่อง	ยี่ห้อ/รุ่น
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	JEOL JSM-6010 LV
สเปกโตรมิเตอร์แบบกระจายแสงพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS)	Oxford Instrument X-Max^{N}
เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์	Bruker D8 ADVANCE
รามานสเปกโตรสโกปี	JOBIN YVON HORIBA
ฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟาเรดสเปกโทรสโกปี	Perkin Elmer

วิธีการวิจัย

องค์ประกอบของแก้ว

องค์ประกอบของแก้วที่ใช้ในการทดลองนี้นำมาจากงานวิจัยการพัฒนาแก้ว-เซรามิกเป็นสารปิดผนึกในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น (Laorodphan et al., 2009) ที่มีสมบัติเหมาะสมที่สุดในการเชื่อมประสานกับวัสดุอื่น ๆ ในเซลล์เชื้อเพลิง กล่าวคือเป็นแก้วรหัส BaBS2 ที่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนเท่ากับ 111 x 10^{-7} $^{o}C^{-1}$ ซึ่งมีองค์ประกอบดัง**ตาราง 8** โดยนำมาปรับองค์ประกอบทางเคมีโดยการเติมบิสมัตออกไซด์ (Bi_2O_3) ในปริมาณต่าง ๆ ในปริมาณ 5 10 15 20 และ 25 ส่วนในร้อยส่วน (part per hundred, phr) ของแก้ว BaBS2 ใน**ตาราง 8** เพื่อศึกษาผลขององค์ประกอบทางเคมีของบิสมัตออกไซด์ต่อโครงสร้างแก้ว สมบัติทางความร้อนของแก้ว และ พฤติกรรมการตกผลึกของแก้วเชื่อมประสาน รวมไปถึงลักษณะการเชื่อมต่อระหว่างแก้วเชื่อมประสานกับอิเล็กโทรไลต์ของแข็งชนิดเซอร์โคเนียเสถียรด้วยยิทเทรียอีกด้วย โดยมีองค์ประกอบของแก้วที่ศึกษาในงานวิจัยนี้แสดงดัง**ตาราง 9** โดยหลอมองค์ประกอบต่าง ๆ ด้วยเตาหลอมไฟฟ้าซึ่งจะได้กล่าวถึงวิธีการเตรียมในส่วนถัดไป

ตาราง 8 องค์ประกอบทางเคมีของแก้วรหัส BaBS2 เพื่อใช้เตรียมวัตถุดิบ

ออกไซด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก (wt%)	วัตถุดิบที่ใช้	ปริมาณที่ใช้ เพื่อให้ได้แก้ว 30 กรัม (g)
BaO	75.59	$BaCO_3$	29.1858
B_2O_3	17.77	H_3BO_3	9.4696
SiO_2	6.64	SiO_2	1.9920

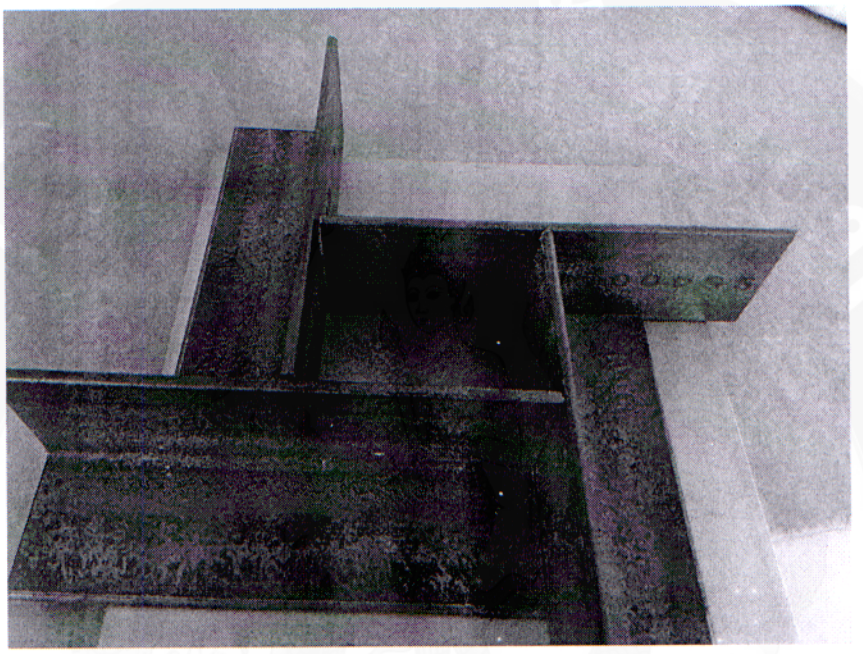
ตาราง 9 สัดส่วนของแก้วตั้งต้นรหัส BaBS2 ที่เติม Bi_2O_3 เป็นตัวเติม

สูตร	BaO(%wt)	B_2O_3(%wt)	SiO_2(%wt)	Bi_2O_3(phr)
BaBS2+5Bi_2O_3	75.59	17.77	6.64	5
BaBS2+10Bi_2O_3	75.59	17.77	6.64	10
BaBS2+15Bi_2O_3	75.59	17.77	6.64	15
BaBS2+20Bi_2O_3	75.59	17.77	6.64	20
BaBS2+25Bi_2O_3	75.59	17.77	6.64	25

การเตรียมแก้ว

1. ชั่งวัตถุดิบตามอัตราส่วนที่แสดงดัง**ตาราง 9** เพื่อให้ได้แก้วน้ำหนัก 30 กรัม จากนั้นผสมให้เข้ากันในโกร่งบดแกรนิต และเทใส่ถ้วยหลอมชนิดอะลูมินา
2. นำส่วนผสมของวัตถุดิบที่อยู่ในถ้วยหลอมเข้าหลอมในเตาไฟฟ้า ที่อุณหภูมิ 1200 °C โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 10 °C /นาที และยืนไฟที่อุณหภูมิสูงสุดเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. เมื่อยืนไฟครบตามเวลาที่กำหนด เปิดเตาและใช้คีมโลหะคีบถ้วยหลอมที่มีน้ำแก้วเหลวออกมาโดยเร็ว
4. เทน้ำแก้วใส่แม่พิมพ์โลหะที่เตรียมไว้ดัง**รูป 7** ทันทีเพื่อให้น้ำแก้วเย็นตัวลงเร็วที่สุด โดยแผ่นเหล็กที่วางกั้นในภาพใช้เพื่อป้องกันไม่ให้แก้วแตกและกระเด็น
5. ทิ้งไว้จนกระทั่งแก้วแข็งตัว จึงนำแก้วออกจากแม่พิมพ์โลหะ

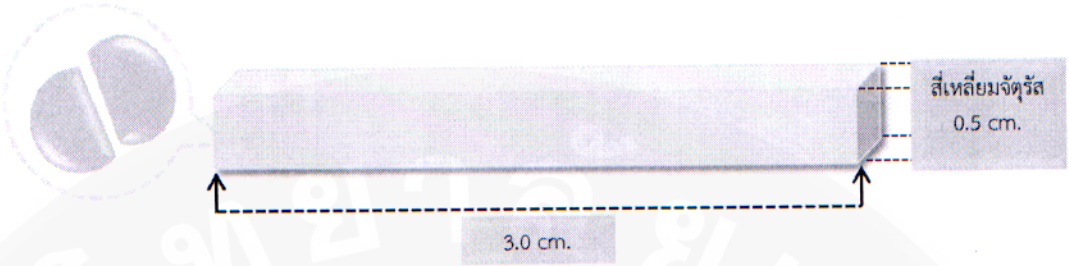
6. นำแก้วไปอบอ่อน (Annealing) ทันทีในเตาไฟฟ้าที่ตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 550 °C โดยอบอ่อนเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นปิดเตาอบอ่อน เพื่อให้แก้วเย็นตัวในเตาจนถึงอุณหภูมิห้อง
7. นำชิ้นแก้วที่ได้ไปทดสอบต่อไป



รูป 7 ลักษณะของแม่พิมพ์โลหะที่ใช้ในการทดลอง

การศึกษาสมบัติทางความร้อนของแก้วด้วยเทคนิคไดลาโตมิเตอร์

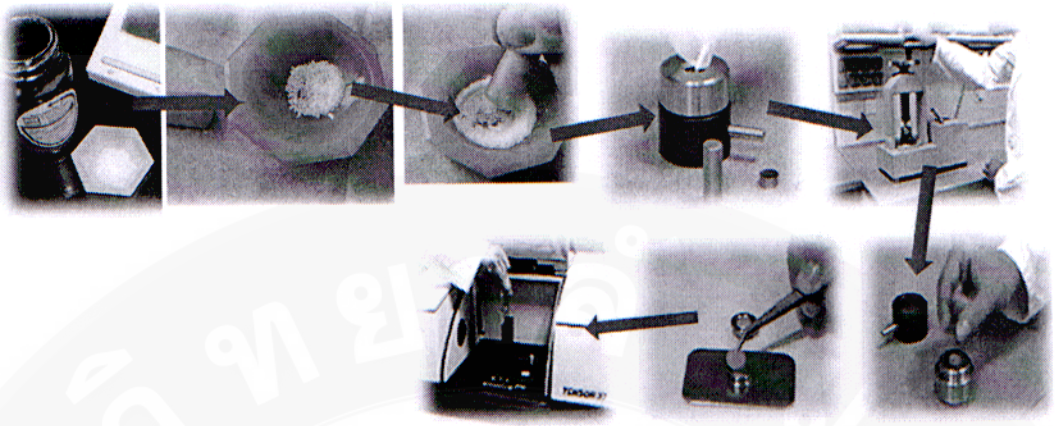
1. นำชิ้นแก้วตัวอย่างมาตัดและขัดด้วยกระดาษทรายให้ชิ้นมีรูปทรงสี่เหลี่ยมขนาด 5 x 5 x 50 มิลลิเมตร ดัง**รูป 8**
2. นำชิ้นงานที่ได้ทดสอบการเปลี่ยนแปลงของแก้วเชิงเส้นเมื่อได้รับความร้อนด้วยเครื่องไดลาโตมิเตอร์จากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิอ่อนตัวของแก้ว และใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 10 °C ต่อนาที
3. นำข้อมูลที่ได้วิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อน (Coefficient of Thermal Expansion, CTE) อุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นแก้ว (Glass Transition Temperature, T_g) และอุณหภูมิการอ่อนตัว (Dilatometric Softening Point, T_d)



รูป 8 ลักษณะชิ้นงานในการทดสอบด้วยไดลาโตมิเตอร์

การศึกษาโครงสร้างของแก้วด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) และรามานสเปกโตรสโกปี (Raman Spectroscopy)

1. นำชิ้นงานตัวอย่างแก้วที่ได้มาบดให้เป็นผงและร่อนผ่านตะแกรงให้มีขนาดเล็กกว่า 38 ไมครอน
2. ในกรณีการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี จะวิเคราะห์การดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงอินฟราเรดที่ทำให้เกิดการสั่นของพันธะเคมีภายในโมเลกุล ซึ่งค่าความถี่ต่างๆ ของการสั่นในสเปกตรัมนั้นสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับโมเลกุลของสารที่แน่นอนได้ สามารถเตรียมตัวอย่างแสดงดัง**รูป 9** โดยนำตัวอย่างโดยการนำตัวอย่างไปบดผสมกับ KBr (ควรใช้ตัวอย่างปริมาณ 1-5%) จากนั้นนำใส่ในเบ้าเพื่อนำไปอัดให้เป็นแผ่น และนำใส่ช่องใส่ชิ้นงานเพื่อวิเคราะห์ต่อไป ในช่วงเลขคลื่นระหว่าง 4,000 – 400 cm^{-1}



รูป 9 การเตรียมตัวอย่างการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR (SEC Magazine, 2557)

3. ในกรณีการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี ทำโดยการเตรียมตัวอย่างโดยการนำสารตัวอย่างปริมาณเล็กน้อยที่ทำการบดแล้ว ใส่สารตัวอย่างที่เป็นผงแล้วเกลี่ยผิวหน้าให้เรียบ จากนั้นนำเข้าเครื่องรามานสเปกโตรสโกปี วางในตำแหน่งที่เหมาะสม วิเคราะห์ด้วยแสงเลเซอร์ที่มีความยาวคลื่น 532 nm และวัดในช่วงระหว่าง Wave number ระหว่าง 100 – 2000 cm^{-1}

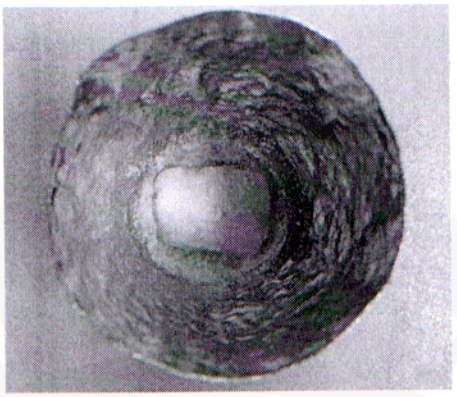
การศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกของแก้ว

การเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกของแก้ว โดยจะศึกษาสัณฐานวิทยาของกลาส-เซรามิกและชนิดของผลึกที่พบในกลาส-เซรามิกที่ผ่านการตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 30 ชั่วโมง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

1. นำผงแก้วที่ได้ปั้นเป็นก้อนโดยผสมผงแก้วกับ Isopropanol ปั้นเป็นก้อน ใส่ถ้วยแพลทินัม แสดงดัง**รูป 10**

2. นำแก้วเข้าบำบัดด้วยความร้อนในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 30 ชั่วโมงตามลำดับ โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 10 °C ต่อนาที

3. นำชิ้นงานกลาส-เซรามิกที่ได้ไปทดสอบชนิดของผลึกด้วยเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ ในช่วง 20-60 องศา โดยมีระยะการเพิ่มของมุมเท่ากับ 0.02 องศา และใช้เวลาในการวิเคราะห์แต่ละขั้นเท่ากับ 0.2 วินาที



รูป 10 ลักษณะแก้วที่อยู่ในถ้วยแพลทินัมเพื่อนำไปบำบัดด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 800 °C

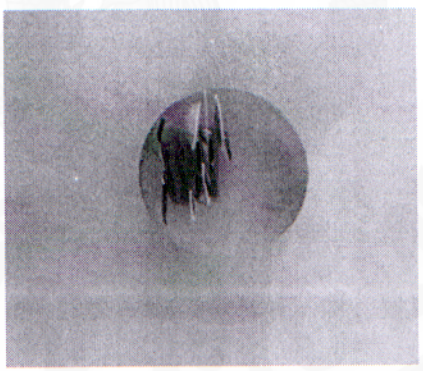
การศึกษาการเชื่อมต่อกับอิเล็กโทรไลต์ของแข็งชนิดเซอร์โคเนียเสถียรด้วยยิทเทรีย (YSZ)

การทดลองนี้ทำเพื่อเปรียบเทียบการเชื่อมต่อผงแก้วกับเซรามิกอิเล็กโทรไลต์ประเภทเซอร์โคเนียเสถียรด้วยยิทเทรีย (Yittria Stabilised Zirconia; YSZ) เพื่อศึกษาลักษณะการเปียกผิวแก้วบนแผ่น YSZ และศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของรอยต่อระหว่างแก้วกับ YSZ โดยมีวิธีการ ดังนี้

1. นำผงแก้วผสมกับไอโซโพรพานอลให้มีลักษณะข้น (Paste)
2. นำไปวางบนแผ่น YSZ ให้มีขนาดกว้าง x ยาว x สูง ประมาณ 0.5 x 0.5 x 0.5 เซนติเมตร รอจนแห้ง ดัง**รูป 11**
3. นำเข้าเตาให้ความร้อนเพื่อเชื่อมต่อ ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 30 ชั่วโมง ตามลำดับโดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 10 °C ต่อนาที จากนั้นทิ้งให้เย็นตัวในเตาจนถึงอุณหภูมิห้อง
4. รอให้เย็นตัวลงนำมาสังเกตผลการเชื่อมต่อเบื้องต้น โดยพิจารณาการเกิดรอยร้าวในแก้ว การเปียกผิวของแก้วบนแผ่น YSZ และเกิดการเชื่อมต่อระหว่างแก้วกับ YSZ
5. เตรียมเป็นชิ้นงานเพื่อให้ง่ายต่อการศึกษาโครงสร้างจุลภาค โดยจัดเรียงและหล่อแบบโดยใช้เรซิน (ลักษณะชิ้นงานหลังหล่อเรซิน แสดงดัง**รูป 12**)
6. ขัดผิวชิ้นงานให้เรียบร้อยด้วยกระดาษทรายและผงขัดเพชรเพื่อให้ชิ้นงานเรียบและไม่มีรอยขูดขีดที่ผิว
7. นำชิ้นงานไปเคลือบผิวด้วยคาร์บอน เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้า โดยใช้เทคนิคสปัตเตอร์ริ่ง

8. นำชิ้นงานไปวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และ องค์ประกอบทางเคมีของเฟสต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในตัวอย่างหลังตกผลึกด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพร้อมสเปกโตรมิเตอร์แบบกระจายแสงพลังงานของรังสีเอกซ์ (SEM-EDS) และ

รูป 11 ลักษณะการเชื่อมต่อแก้วกับแผ่นอิเล็กโทรไลต์



รูป 12 การจัดวางชิ้นงานโดยใช้เรซินเป็นตัวยึดเพื่อนำไปศึกษาลักษณะของผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

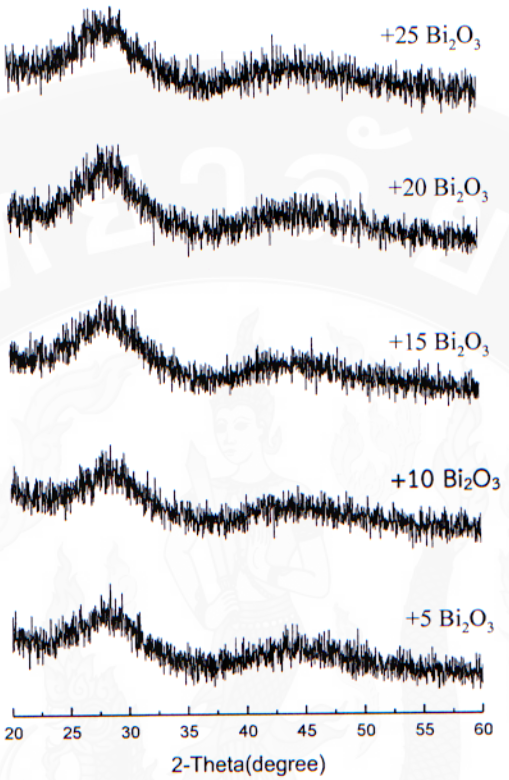
ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

ผลการเตรียมแก้ว

ในการหลอมแก้วทั้ง 10 องค์ประกอบ ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีผลการหลอมแก้วและลักษณะชิ้นงานแสดงดัง**ตาราง 10** แสดงให้เห็นว่าสามารถหลอมองค์ประกอบต่าง ๆ ได้ที่ 1200 °C และเมื่อเทแก้วลงบนแบบแม่พิมพ์เหล็กกล้าไร้สนิมจนเริ่มแข็งตัว แล้วนำเข้าเตาไฟฟ้าทันทีเพื่ออบอ่อนที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิห้อง จะได้แก้วที่มีลักษณะใสเป็นเนื้อเดียวและไม่พบรอยร้าวในแก้ว ซึ่งแสดงว่าอุณหภูมิ 550 °C ที่เวลา 30 นาที เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการอบอ่อนแก้วเพื่อคลายเครียดจากการลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็วในขณะเตรียมชิ้นงาน อย่างไรก็ตามเพื่อยืนยันว่าตัวอย่างที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้มีความเป็นแก้วหรือความเป็นอสัณฐาน จึงนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยพบว่าชิ้นงานที่ได้ทั้งหมดมีความเป็นอสัณฐานไม่มีผลึกปน ทั้งนี้สังเกตจากลักษณะของแบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มีลักษณะกว้าง (Broad) โดยไม่พบผลึกที่สอดคล้องกับกฎของแบรกก์ในชิ้นงานใด ๆ แสดงดัง**รูป 13**

ตาราง 10 ลักษณะของแก้วที่เกิดจากการหลอม

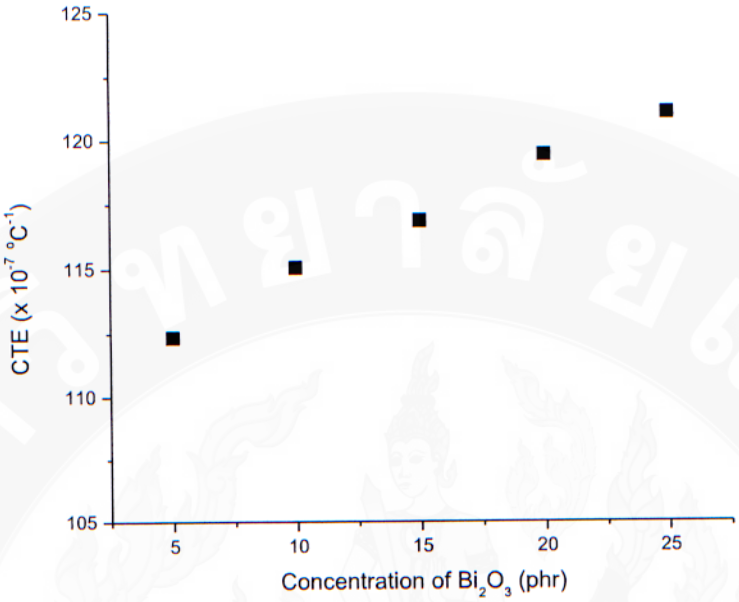
สูตร	การหลอมแก้ว	การไหลตัว	สีของแก้ว	การแตกร้าว
BaBS2 + $5Bi_2O_3$	เป็นเนื้อเดียวกัน	ดี	ใส สีฟ้าแกมเขียวเข้ม	ไม่ร้าว
BaBS2 +$10Bi_2O_3$	เป็นเนื้อเดียวกัน	ดี	ใส สีฟ้าแกมเขียว	ไม่ร้าว
BaBS2 +$15Bi_2O_3$	เป็นเนื้อเดียวกัน	ดี	ใส สีฟ้าแกมเขียว	ไม่ร้าว
BaBS2 +$20Bi_2O_3$	เป็นเนื้อเดียวกัน	ดี	ใส สีเหลืองแกมเขียว	ไม่ร้าว
BaBS2 +$25Bi_2O_3$	เป็นเนื้อเดียวกัน	ดี	ใส สีเหลืองแกมเขียว	ไม่ร้าว



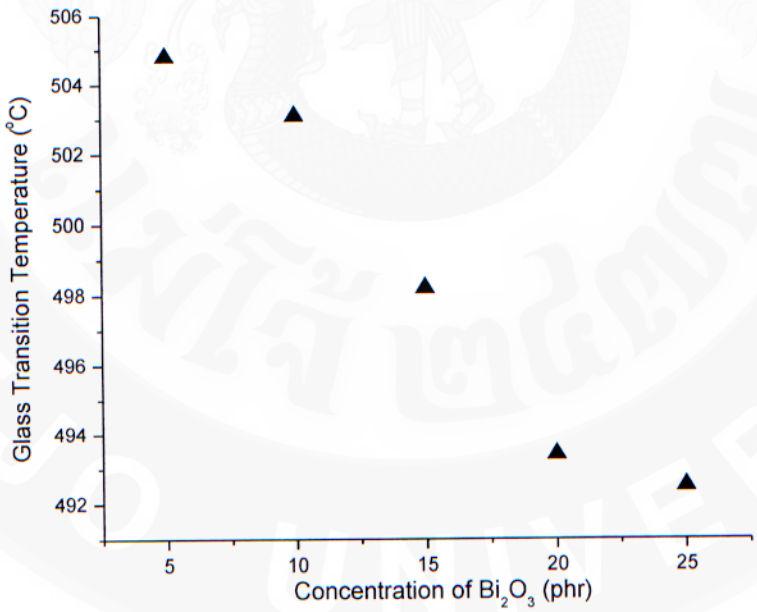
รูป 13 แบบรูปการณ์เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของแก้ว BaBS2 ที่เติมบิสมัตออกไซด์ในปริมาณ 5-25 ส่วนในร้อยส่วน (phr) ของแก้ว

การศึกษาสมบัติทางความร้อนของแก้ว

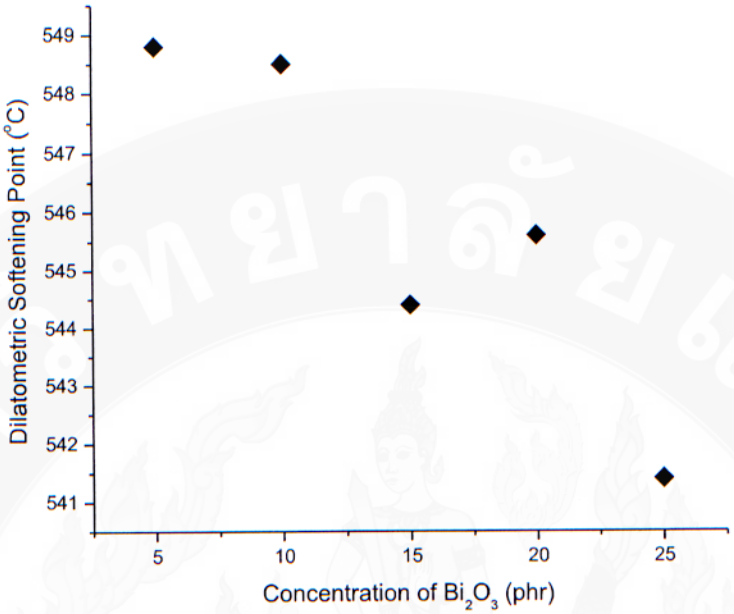
การศึกษาสมบัติทางความร้อนของแก้วตัวอย่างทั้ง 5 สูตร โดยทำการศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนของแก้ว (CTE) อุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นแก้ว (T_g) และอุณหภูมิการอ่อนตัวแบบไดลาโตเมตริก (T_d) ของแก้วระบบแบเรียมบอโรซิลิเกตที่มีการเติมบิสมัทออกไซด์ผลที่ได้แสดงดัง**รูป 14-16** ตามลำดับ และสามารถสรุปค่าได้ดัง**ตาราง 11**



รูป 14 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนที่เติมบิสมัทออกไซด์และซิงค์ออกไซด์



รูป 15 อุณหภูมิการเปลี่ยนแก้ว (T_g) ที่เติมบิสมัทออกไซด์และซิงค์ออกไซด์



รูป 16 อุณหภูมิการอ่อนตัว (T_d) ที่เติมบิสมัทออกไซด์และซิงค์ออกไซด์

ตาราง 11 สัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อน (CTE) อุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นแก้ว (T_g) และอุณหภูมิการอ่อนตัวแบบไดลาโตเมตริก (T_d) ของแก้วระบบแบเรียมบอโรซิลิเกตที่มีการเติมบิสมัทออกไซด์

สูตร	CTE × 10^{-7} (°C^{-1})	T_g (°C)	T_d (°C)
BaBS2 + $5Bi_2O_3$	112.35	504.8	548.8
BaBS2 + $10Bi_2O_3$	115.05	503.1	548.5
BaBS2 + $15Bi_2O_3$	116.85	498.2	544.4
BaBS2 + $20Bi_2O_3$	119.40	493.4	545.6
BaBS2 + $25Bi_2O_3$	121.05	492.5	541.4

ผลการศึกษาแก้วระบบ $BaO-Al_2O-B_2O_3-SiO_2$ โดยการเติมบิสมัทออกไซด์เพิ่มลงไป 5 10 15 20 และ 25 % แสดงดัง**ตาราง 11** พบว่าเมื่อมีการเติมบิสมัทออกไซด์ในแก้วจะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนต่ำสุดอยู่ที่แก้วสูตร BaBS2 + $5Bi_2O_3$ ซึ่งมีปริมาณการเติม Bi_2O_3 ที่ 5 % ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัว

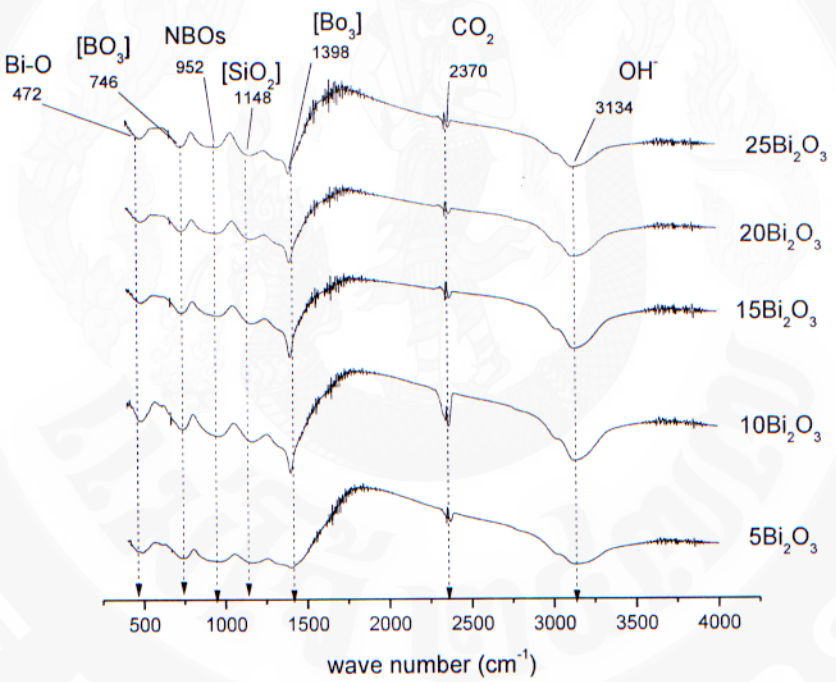
เพราะความร้อนมีค่าอยู่ที่ 112.35 x 10^{-7} °C^{-1} และค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนสูงสุดอยู่ที่แก้วสูตร BaBS2 + 25Bi_2O_3 ปริมาณการเติม Bi_2O_3 ที่ 25 % ส่งผลให้มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนมีค่าสูงสุดอยู่ที่ 121.05 x 10^{-7} °C^{-1} การเปลี่ยนแปลงของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนนั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแก้วเนื่องจากการเติม Bi_2O_3 โดยผลของ Bi_2O_3 ที่เติมลงไปจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงหน่วยย่อยของโบรอนซึ่งเป็นโครงร่างตาข่ายแก้ว (Network Former) โดยโบรอนจะเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้าง $[BO_3]$ เป็นโครงสร้าง $[BO_4]^-$ (Fanga *et al.*, 2014) การเติม Bi_2O_3 ในแก้วยังส่งผลให้อุณหภูมิเปลี่ยนเป็นแก้ว (T_g) และอุณหภูมิการอ่อนตัวไดลาโตเมตริก (T_d) ลดลง ทั้งนี้เนื่องจากความแข็งแรงพันธะในโครงร่างตาข่ายแก้วลดลง กล่าวคือจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของหน่วยย่อยโบรอนจากโครงสร้าง $[BO_3]$ เป็นโครงสร้าง $[BO_4]^-$ พันธะระหว่างโบรอนกับออกซิเจน หรือ B-O ในหน่วยย่อยแบบ $[BO_3]$ มีความแข็งแรงสูงกว่าพันธะ B-O ในหน่วยย่อยแบบ $[BO_4]^-$ ดังนั้นการเพิ่มปริมาณของหน่วยย่อย $[BO_4]^-$ ทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นแก้ว (T_g) และอุณหภูมิการอ่อนตัวแบบไดลาโตเมตริกลดลง โดยแก้วที่เติม Bi_2O_3 ที่ 5 % จะมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นแก้ว และอุณหภูมิการอ่อนตัวแบบไดลาโตเมตริกมีค่าสูงสุด จะมีค่าลดลงเมื่อมีการเติม Bi_2O_3 ในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Kim และคณะ (2007)

การศึกษาโครงสร้างของแก้วด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) และรามานสเปกโตรสโกปี (Raman Spectroscopy)

การวิเคราะห์สเปกตรัมที่ได้จากอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีนั้น ในงานวิจัยนี้อาศัยการเทียบสเปกตรัมที่เกิดขึ้นในชิ้นงานกับสเปกตรัมของแก้วตามเอกสารอ้างอิงที่มีการรายงานโครงสร้างไว้ที่เติมบิสมัทออกไซด์ในปริมาณ 5 10 15 20 และ 25 ส่วนในร้อยส่วน (pph) ของแก้ว แสดงดัง**รูป 17** และ**ตาราง 12**

โดยสเปกตรัมแสดงพีคที่เลขคลื่นประมาณ 472 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับพีคการสั่นของพันธะ Bi-O (Bosca *et al.*, 2009)(Sarith *et al.*, 2008) ที่สเปกตรัมแสดงพีคที่เลขคลื่นประมาณ 746 cm^{-1} (Doweidara *et al.*, 2014)(Bale *et al.*, 2008) และ 1398 cm^{-1} (Laorodphan *et al.*, 2016) ซึ่งสอดคล้องกับพีคที่เกิดการสเตรชชิง (stretching) หรือการยืดหดของพันธะแบบสมมาตร (symmetric) ของ B-O ที่อยู่ในสภาวะแวดล้อมแบบ $[BO_3]$ (Laorodphan *et al.*, 2016)(Doweidara *et al.*, 2014)(Bale

et al., 2008) ที่สเปกตรัมแสดงพีคที่เลขคลื่นประมาณ 952 cm^{-1} เกิด NBOs การสั่นแบบยืดหดของพันธะแบบสมมาตร (symmetric) ของ Si-O^{-} (Sasmal *et al.*,2016) ที่สเปกตรัมแสดงพีคที่เลขคลื่นประมาณ 1148 cm^{-1} เกิดการสั่นของพันธะ Si–O–Si และ B–O–B โดยเกิดการเชื่อมกันของโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอน ที่มีประกอบไปด้วยกลุ่มบอเรตและซิลิเกต (Baccaro *et al.*, 2007) ที่สเปกตรัมแสดงพีคที่เลขคลื่นประมาณ 2370 cm^{-1} เกิดการสั่นของโมเลกุลของ CO_2 (Laorodphan *et al.*, 2016) (Bosca et al., 2009)(Gharagozlou and Naghibi, 2016) ที่สเปกตรัมแสดงพีคที่เลขคลื่นประมาณ 2134 cm^{-1} เกิดการสั่นพันธะแบบดึงยืดและการสั่นพันธะแบบงอของ O—H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำที่เกิดจากความชื้นในบรรยากาศหรือความชื้นที่ผิวแก้วซึ่งไม่ส่งผลต่อโครงสร้างภายในของแก้ว

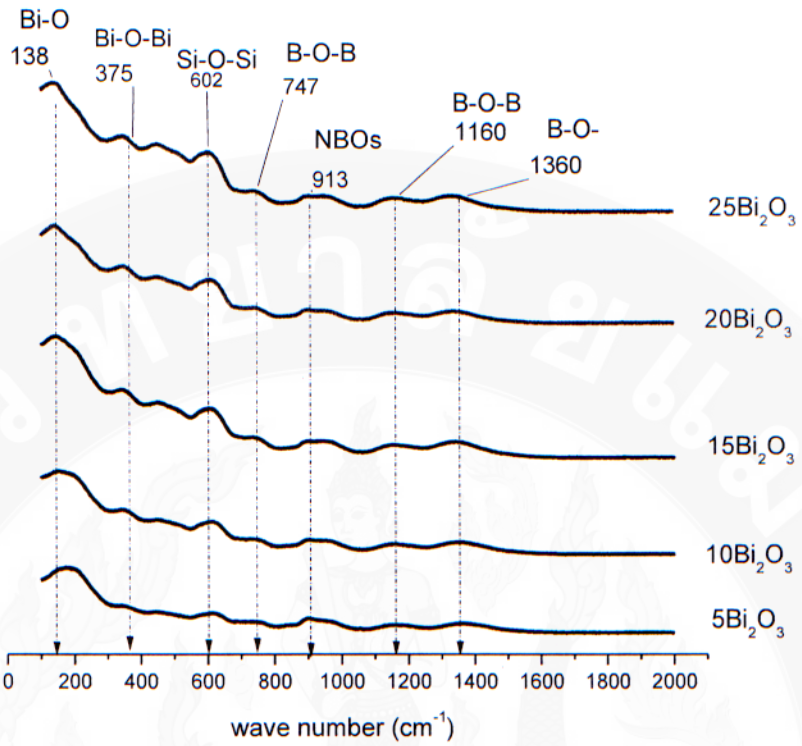


รูป 17 FTIR สเปกตรัมของแก้วที่เติม Bi_2O_3

ตาราง 12 การสั่นลักษณะต่างๆ ของ FTIR สเปกตรัมของแก้วที่เติม Bi_2O_3

Assignment	FTIR bands (cm^{-1})
การสั่นของพันธะ Bi-O	472
การยืดหดของพันธะแบบสมมาตร (symmetric) ของ B-O-B ที่อยู่ในสภาวะแวดล้อมแบบ $[BO_3]$	746
ชนิด NBOs การสั่นแบบยืดหดของพันธะแบบสมมาตร (symmetric) ของ $Si\text{-}O^-$	952
เกิดการสั่นของพันธะ Si–O–Si และ B–O–B โดยเกิดการเชื่อมกันของโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอน ที่มีประกอบไปด้วยกลุ่มบอเรตและซิลิเกต	1148
การยืดหดของพันธะแบบสมมาตร (symmetric) ของ B-O ที่อยู่ในสภาวะแวดล้อมแบบ $[BO_3]$	1398
การสั่นของโมเลกุลของ CO_2	2370
การสั่นพันธะแบบดึงยืดและการสั่นพันธะแบบงอของ O—H	3134

รามานสเปกตรัมของแก้วรหัส BaBS2 ที่เติมบิสมัทออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ แสดงดัง **รูป 18** และ**ตาราง 13** โดยสเปกตรัมแสดงพีคที่เลขคลื่นประมาณ 138 cm^{-1} และ 375 cm^{-1} เกิดการสั่นของพันธะ Bi-O และ Bi-O-Bi (Rao *et al.*, 2016)(Bale *et al.*, 2008)(Rao *et al.*, 2016)(He *et al.*, 2011)(Dahi *et al.*, 2017) สเปกตรัมแสดงพีคที่เลขคลื่นประมาณ 602 cm^{-1} เกิดการสั่นของพันธะ Si–O–Si (Bale *et al.*, 2008)(Partyka and Lesiak, 2016) และสเปกตรัมแสดงพีคที่เลขคลื่นประมาณ 747 และ 1160 cm^{-1} เกิดการสั่นแบบงอของพันธะ B–O–B (He *et al.*, 2011) ซึ่งสอดคล้องกับพีคที่เกิดการยืดหดของพันธะแบบอสมมาตร (Asymmetric) ที่อยู่ในสภาวะแวดล้อมแบบ $[BO_3]$ (Rao *et al.*, 2016))(Rao *et al.*, 2016)(He *et al.*, 2011) ที่สเปกตรัมแสดงพีคที่เลขคลื่นประมาณ 1360 cm^{-1} เกิดการสั่นของพันธะ $B\text{–}O^-$ (Bale *et al.*, 2008) ของโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอนที่ประกอบไปด้วยกลุ่มบอเรตและซิลิเกต (Partyka and Lesiak, 2016) และที่สเปกตรัมแสดงพีคที่เลขคลื่นประมาณ 913 cm^{-1} เกิด NBOs ของโครงสร้าง SiO_4 แบบเตตระฮีดรัล (Dahi *et al.*, 2017)



รูป 18 Raman สเปกตรัมของแก้วที่เติม Bi_2O_3

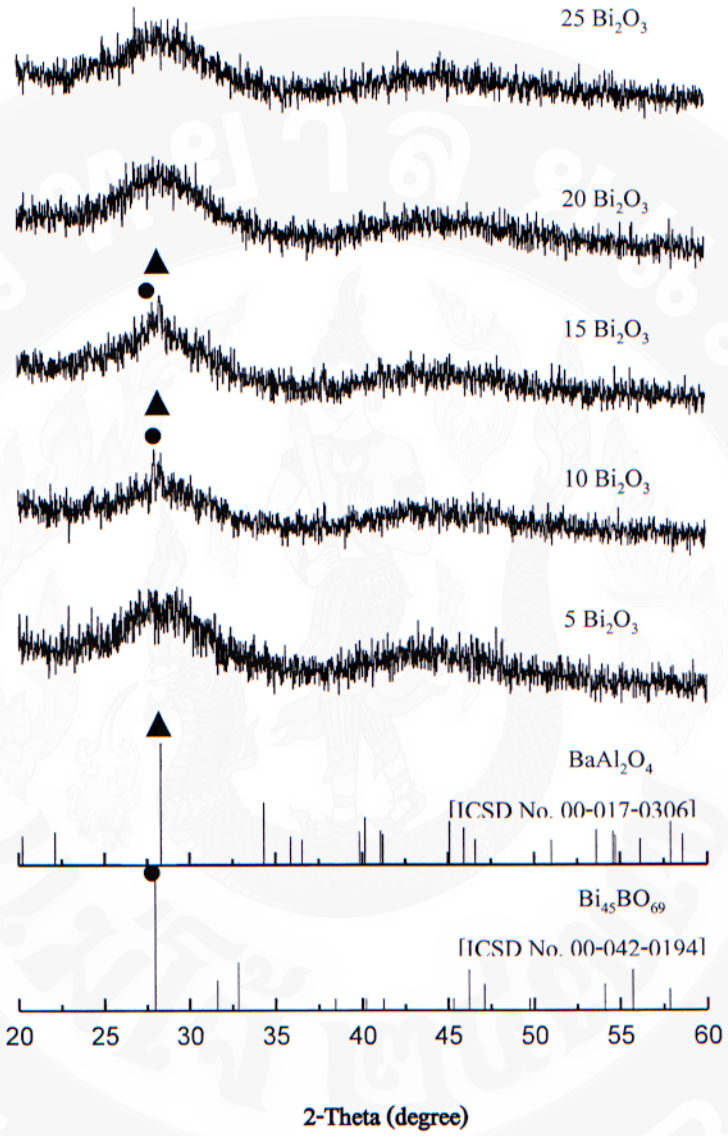
ตาราง 13 การสั่นลักษณะต่างๆ ของ Raman สเปกตรัมของแก้วที่เติม Bi_2O_3

Assignment	FTIR bands (cm^{-1})
การสั่นของพันธะ Bi-O	138
การสั่นของพันธะ Bi-O และ Bi-O-Bi	375
เกิดการสั่นของพันธะ Si–O–Si	602
เกิดการสั่นแบบงอของพันธะ B–O–B และ เกิดการยืดหดของพันธะแบบอสมมาตร (Asymmetric) ที่อยู่ในสภาวะแวดล้อมแบบ $[BO_3]$	747, 1160
เกิด NBOs ของโครงสร้าง SiO_4 แบบเตตระฮีดรัล	913
เกิดการสั่นของพันธะ $B–O^-$ ของโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอนที่ประกอบไปด้วยกลุ่มบอเรตและซิลิเกต	1360

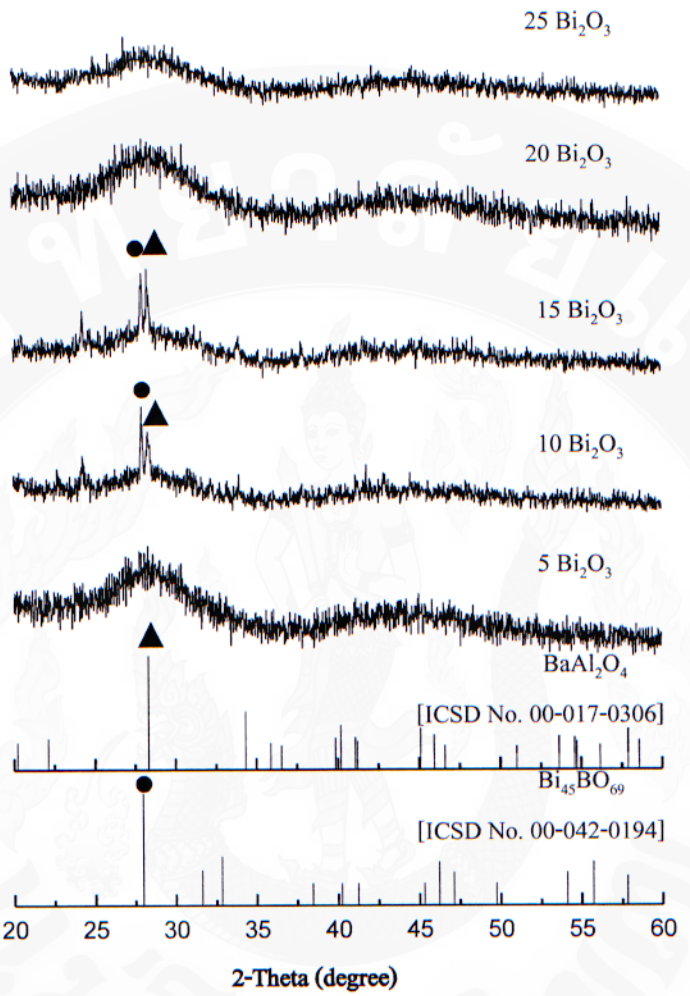
การศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกของแก้ว

เมื่อตกผลึกแก้ว ณ อุณหภูมิ 800 $^{\circ}$C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าชิ้นงานที่มีปริมาณ Bi_2O_3 อยู่ 5 20 และ 25 % ยังมีลักษณะเป็นอสัณฐานเหมือนกับแก้วก่อนการตกผลึก แต่ในชิ้นงานที่มีปริมาณ Bi_2O_3 อยู่ 10 และ 15 % จะพบการเกิดผลึกของแบเรียมอะลูมิเนต (Barium aluminate; $BaAl_2O_4$) และบิสมัทบอเรต (Bismuth boron oxide; $Bi_{45}BO_{69}$) เนื่องจากเกิดพีคของแบรกก์ที่ตำแหน่งใกล้เคียงกับพีคอ้างอิงของ $BaAl_2O_4$ [ICSD No. 00-017-0306] แทนด้วยสัญลักษณ์ และ $Bi_{45}BO_{69}$ [ICSD No. 00-042-0194] แทนด้วยสัญลักษณ์ ดังแสดงเปรียบเทียบใน**รูป 19**

เมื่อตกผลึกในระยะเวลานานขึ้นเป็นเวลา 30 ชั่วโมง ให้ผลสอดคล้องกับการตกผลึกเพียง 1 ชั่วโมง คือพบผลึกเพียงชิ้นงานที่มี Bi_2O_3 ในปริมาณ 10 และ 15 % เท่านั้น โดยความสูงของพีคที่เกิดขึ้น สูงกว่าในกรณีการตกผลึกเพียง 1 ชั่วโมง ซึ่งผลึกที่เกิดขึ้นนั้นเป็นผลึกชนิด แบเรียมอะลูมิเนต (Barium Aluminate; $BaAl_2O_4$) และ บิสมัทโบรอนออกไซด์ (Bismuth Boron Oxide; $Bi_{45}BO_{69}$) เช่นกันเนื่องจากเกิดพีคของแบรกก์ที่ตำแหน่งใกล้เคียงกับพีคอ้างอิงของ $BaAl_2O_4$ [ICSD No. 00-017-0306] และ $Bi_{45}BO_{69}$ [ICSD No. 00-042-0194] ดังแสดงเปรียบเทียบใน**รูป 20** โดยผลึกทั้งสองจะส่งผลต่อสมบัติต่าง ๆ ของแก้ว เช่น ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนของกลาส-เซรามิกหลังตกผลึก เป็นต้น



รูป 19 แบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของชิ้นงาน BaBS2 + 5-25 % Bi_2O_3 ที่ผ่านการตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกชนิด Barium Aluminate ($BaAl_2O_4$) และ Bismuth Boron Oxide ($Bi_{45}BO_{69}$)

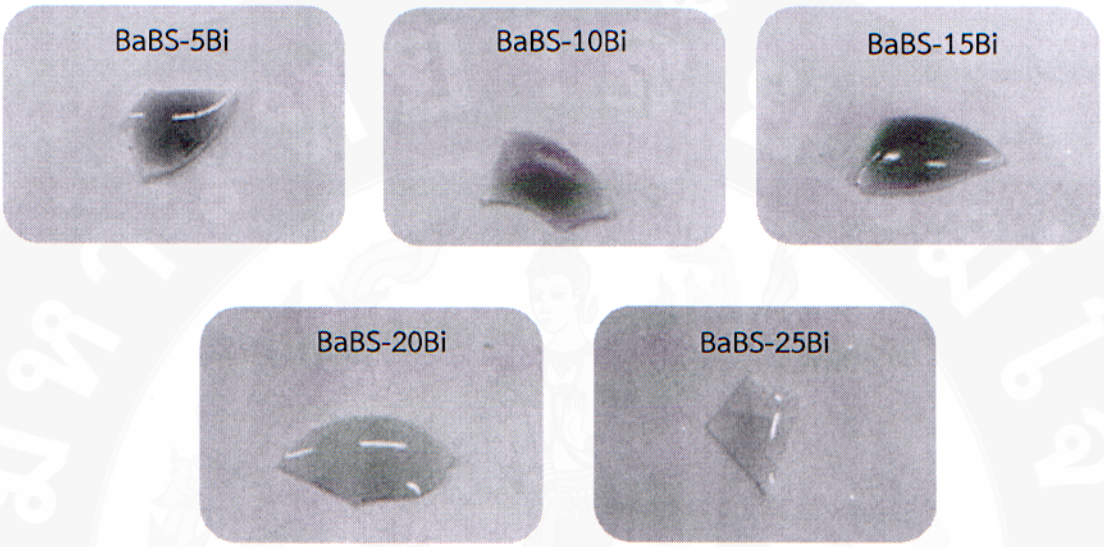


รูป 20 แบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของชิ้นงาน BaBS2 + 5-25 % Bi_2O_3 ที่ผ่านการตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 30 ชั่วโมง เทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกชนิด Barium Aluminate ($BaAl_2O_4$) และ Bismuth Boron Oxide ($Bi_{45}BO_{69}$)

การทดสอบการเชื่อมต่อเบื้องต้นกับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียเสถียรด้วยอิทเทรีย

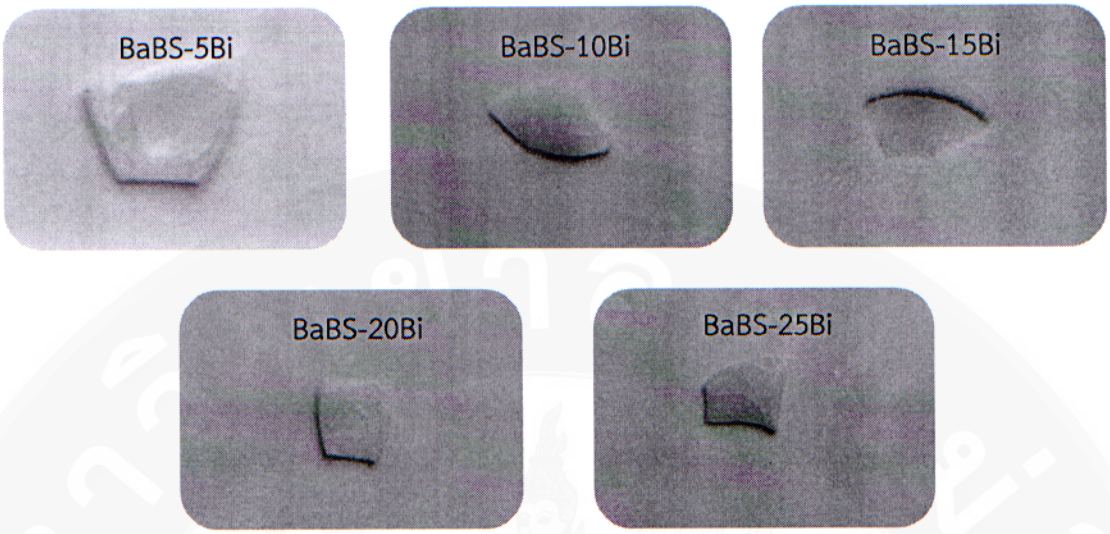
ผลการเชื่อมแก้วที่มีการเติม Bi_2O_3 ในปริมาณต่าง ๆ กัน ลักษณะของชิ้นงานที่ได้แสดงดัง **รูป 21** และ **รูป 22** ซึ่งพบรอยร้าวอย่างเห็นได้ชัดในแก้วที่มีองค์ประกอบของบิสมัทออกไซด์สูงกว่า 20% โดยน้ำหนัก (แก้วรหัส BaBS-20Bi และ BaBS-25Bi) ซึ่งเป็นแก้วที่มีค่าสัมประสิทธิ์การ

ขยายตัวเพราะความร้อนสูงสุด ซึ่งทำให้คาดได้ว่าแก้วสององค์ประกอบนี้ไม่เหมาะกับการใช้เป็นแก้วเชื่อมประสานในกรณีที่ใช้ YSZ เป็นเซรามิกอิเล็กโทรไลต์



รูป 21 ลักษณะชิ้นงานที่เชื่อมต่อระหว่างแก้วเชื่อมประสานกับ YSZ ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 30 นาที

เมื่อทิ้งชิ้นงานให้อยู่ในสภาวะเสมือนการใช้งานจริงที่ระยะเวลานานขึ้น (30 ชั่วโมง) พบว่าชิ้นงานที่เชื่อมต่อกับแก้วรหัส BaBS-15Bi จะไม่พบรอยร้าวในแก้วหรือกลาสเซรามิกเชื่อมประสาน ซึ่งทำให้คาดเดาได้ว่าชนิดและปริมาณของผลึกที่เกิดขึ้นในชิ้นงานดังกล่าวไม่น่าส่งผลเสียต่อการเชื่อมประสานและการใช้งานที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลานาน ดังนั้นสามารถอนุมานได้ว่าแก้วที่มีบิสมัทออกไซด์ 15% โดยน้ำหนักน่าจะนำไปพัฒนาต่อยอดเป็นแก้วเชื่อมประสานได้ดี



รูป 22 ลักษณะชิ้นงานที่เชื่อมต่อระหว่างแก้วเชื่อมประสานกับ YSZ ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 30 ชั่วโมง

การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของรอยต่อระหว่างแก้วเชื่อมประสานกับ YSZ ที่ผ่านการบำบัดด้วยความร้อนให้เกิดผลึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 และ 30 ชั่วโมง โดยเทคนิค SEM-EDS

ผลของการปริมาณบิสมัทออกไซด์ต่อพฤติกรรมการตกผลึกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

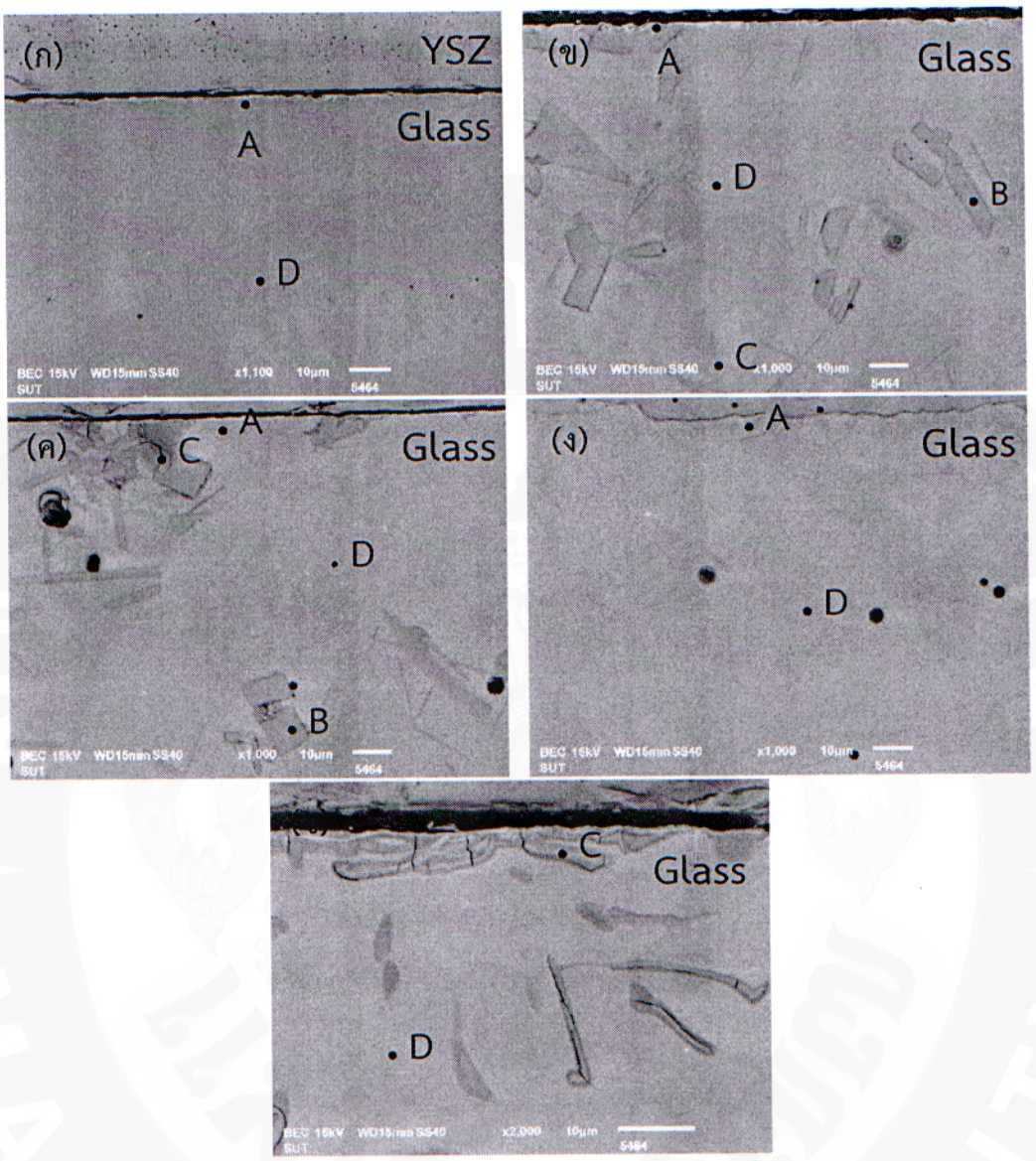
แก้ว BaBS2 ที่มีปริมาณของ Bi_2O_3 ที่แตกต่างกัน เมื่อนำมาใช้เป็นวัสดุเชื่อมประสานกับแผ่นอิเล็กโทรไลต์ของแข็งชนิด YSZ และตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ศึกษาโครงสร้างจุลภาคของแก้วโดยเทคนิค SEM และ วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค EDS ภายหลังการทำการตกผลึก พบผลึกเกิดขึ้นทั้งหมด 2 ลักษณะ คือ ผลึกรูปเข็ม (A) และรูปเหลี่ยม (B) และพบเฟสอื่นอีก 2 เฟส คือ เฟสที่ปรากฏในภาพอิเล็กตรอนกระเจิงกลับที่มีความมืดกว่าและมีรูปร่างไม่แน่นอน (C) และเฟสของแก้วที่เหลืออยู่ (D) จากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของแก้วทั้ง 5 สูตรนั้น พบว่าที่บริเวณรอยเชื่อมต่อระหว่างแก้วเชื่อมประสานกับแผ่นอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง มีเพียงแก้วที่มี Bi_2O_3 20 % เพียงสูตรเดียวที่แก้วเชื่อมประสานและอิเล็กโทรไลต์เกิดการเชื่อมประสานกันจนสนิท (**รูป 23 (ง)**) และเมื่อศึกษาลักษณะผลึกที่เกิดขึ้นพบว่าที่บริเวณรอยต่อระหว่างแก้วเชื่อมประสาน และแผ่นอิเล็กโทรไลต์ของแข็งมีผลึกรูปเข็ม (ผลึก A) ปรากฏขึ้น (**รูป 23**

(ง)) ตรงบริเวณรอยต่ออีกทั้งยังไม่พบผลึกรูปเหลี่ยม (ผลึก B) และเฟสรูปร่างไม่แน่นอน (เฟส C) ในชิ้นงานที่มี Bi_2O_3 ในปริมาณ 20 % ส่วนแก้วที่มีปริมาณ Bi_2O_3 เท่ากับ 5 10 15 และ 25 % จะเกิดรอยแยกตรงตำแหน่งรอยต่อซึ่งคาดว่า เนื่องจากในกรณีชิ้นงานที่มี Bi_2O_3 ในปริมาณ 5 % นั้นมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อน (CTE) ของแก้วอาจไม่เหมาะสม ส่วนในกรณีของชิ้นงานที่มี Bi_2O_3 ในปริมาณ 10 15 และ 25 % นั้น รอยแยกอาจเกิดมาจากผลึกที่เกิดขึ้นมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนที่ไม่เหมาะสมกับการเชื่อมต่อกับ YSZ จึงทำให้เกิดความแตกต่างของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อน ของกลาส-เซรามิก และของ YSZ ส่งผลให้เกิดรอยแยกได้ (Fergus, 2005)

เนื่องจากในส่วนของการทดลองการตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงนั้น ระยะเวลาในการทำการตกผลึกใช้เวลาเพียง 1 ชั่วโมง ซึ่งอาจทำให้ผลึกที่เกิดขึ้นยังไม่สมบูรณ์ และมีขนาดเล็กมาก เมื่อนำมาทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุที่ตำแหน่งดังกล่าว จึงเกิดความคลาดเคลื่อนสูงเช่นในกรณีของผลึกเฟส A และ C ส่วนผลึกที่สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบได้นั้นคือผลึก B ซึ่งจากการเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากเทคนิค XRD คาดว่าผลึกที่เกิดขึ้นนั้นเป็นผลึกแบเรียมอะลูมิเนต (Barium Aluminate) ที่มีอัตราส่วนของ Ba:Al เท่ากับ 1:1 (โดยโมล) ซึ่งเป็นคนละชนิดกับผลึกที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ที่มีอัตราส่วน Ba:Al เท่ากับ 1:2 ($BaAl_2O_4$) เนื่องจากผลึกดังกล่าวเมื่อทำการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุที่ตำแหน่งของผลึก B นั้นพบองค์ประกอบของออกซิเจน (O) อะลูมินา (Al) และ แบเรียม (Ba) ที่บริเวณดังกล่าว แต่ในส่วนของตำแหน่งผลึก A และ เฟส C ไม่สามารถทำการวิเคราะห์และเปรียบเทียบได้เนื่องจากบริเวณดังกล่าวมีปริมาณขององค์ประกอบของธาตุที่แตกต่างกัน ส่วนบริเวณเฟส D น่าจะเป็นบริเวณของเฟสแก้ว (Amorphous) ที่เหลืออยู่ โดยองค์ประกอบของชิ้นงานภายหลังการตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงดัง**ตาราง 14**

ตาราง 14 องค์ประกอบของชิ้นงานภายหลังการตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 °C เวลา 1ชั่วโมง

Phase	O (%wt)	Al (%wt)	Si (%wt)	Ba (%wt)	Bi (%wt)	Balance (%wt)
A				In conclusive		
B	31.972	8.772	1.932	51.88	-	100 – 94.556 = 5.444
C				In conclusive		
D	28.693	5.12	1.787	49.117	8.543	100 – 93.26 = 6.74



รูป 23 ภาพอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (BEI) จากกล้อง SEM ของแก้วที่เชื่อมต่อกับแผ่นอิเล็กโทรไลต์แข็งชนิด YSZ ทำการตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (ก) แก้ว BaBS2 + $5Bi_2O_3$ (ข) แก้ว BaBS2 + $10Bi_2O_3$ (ค) แก้ว BaBS2 + $15Bi_2O_3$ (ง) แก้ว BaBS2 + $20Bi_2O_3$ และ (จ) แก้ว BaBS2 + $25Bi_2O_3$

5.3.2 ผลของการปริมาณบิสมัทออกไซด์ต่อพฤติกรรมการตกผลึกเป็นเวลา 30 ชั่วโมง

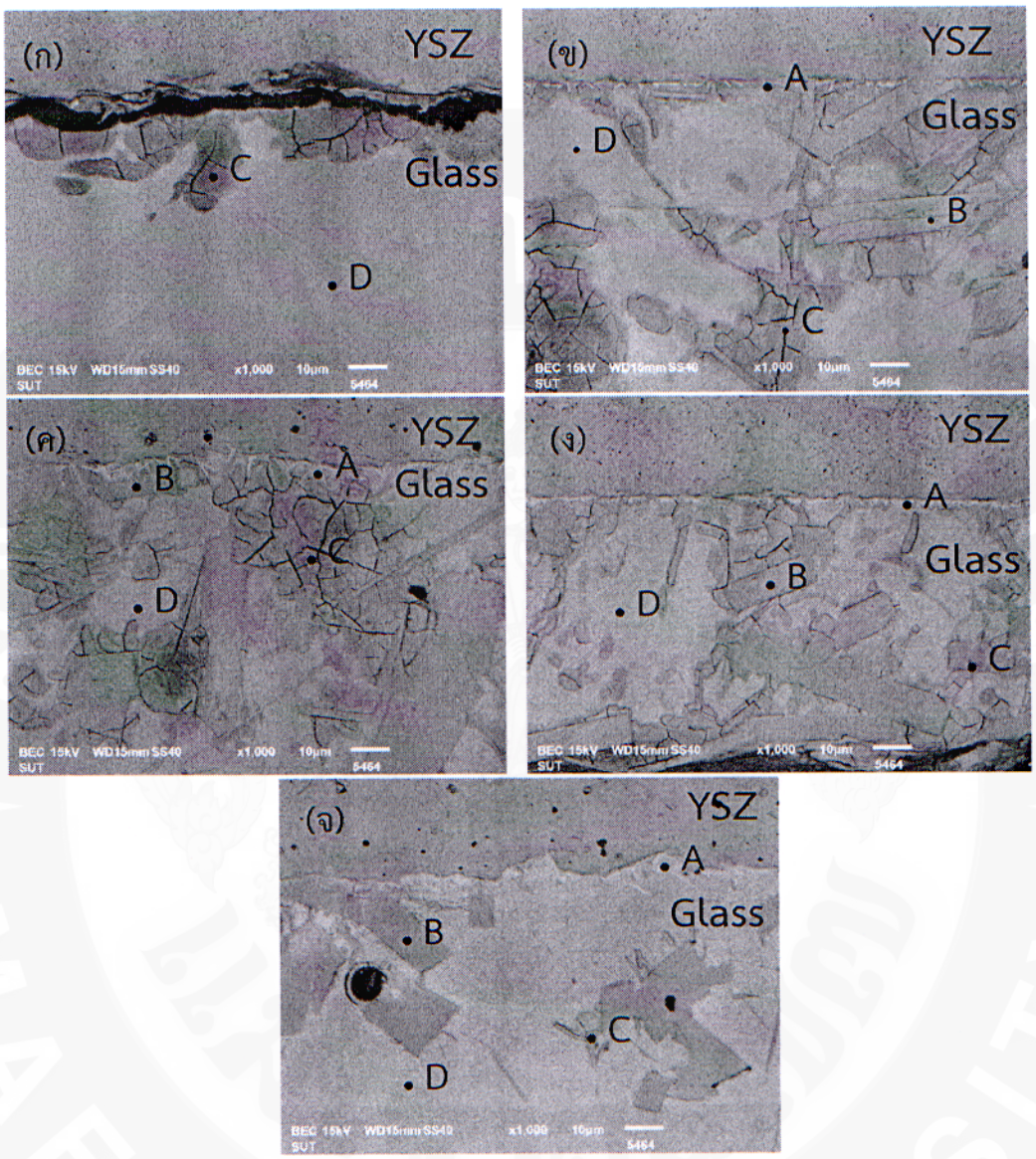
แก้ว BaBS2 ที่มีปริมาณของ Bi_2O_3 ที่แตกต่างกัน เมื่อนำมาใช้เป็นวัสดุเชื่อมประสานกับแผ่นอิเล็กโทรไลต์ของแข็งชนิด YSZ และตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 30 ชั่วโมง ศึกษาโครงสร้างจุลภาคของแก้วโดยเทคนิค SEM และ วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค EDS พบว่าการใช้แก้วที่มี Bi_2O_3 5 % (**รูป 24 (ก)**) ในการเชื่อมต่อไม่สามารถทำให้เกิดการเชื่อมประสานกับแผ่น YSZ ได้ดีเนื่องจากพบรอยแยกระหว่างแก้วเชื่อมประสานและแผ่น YSZ อย่างชัดเจน เมื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาคของแก้วทั้ง 5 สูตร หลังตกผลึกพบผลึกเกิดขึ้นทั้งหมด 2 ลักษณะ คือ ผลึกรูปเข็ม (A) และผลึกรูปเหลี่ยม (B) อีกทั้งยังพบเฟสอื่นอีก 2 เฟส คือ เฟสที่ปรากฏในภาพอิเล็กตรอนกระเจิงกลับที่มีความมืดกว่าและมีรูปร่างไม่แน่นอน (C) และเฟสของแก้วที่เหลืออยู่ (D) มีทั้งขนาดและปริมาตรที่แตกต่างกันตามปริมาณของ Bi_2O_3 ที่เพิ่มขึ้น โดยชิ้นงานที่ใช้แก้วที่มี Bi_2O_3 5 % จะพบเฟส C ที่มีรูปร่างไม่แน่นอน และปรากฏเป็นลักษณะที่มีความสว่างน้อยกว่า ซึ่งคาดว่าจะเป็นเฟสที่มี Ba หรือ Bi ต่ำ (เนื่องจาก Ba และ Bi เป็นธาตุที่มีปริมาณอิเล็กตรอนมาก) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเกิดเฟส C ที่ผิวในปริมาณมากทำให้เกิดความแตกต่างของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนสูงจึงทำให้เกิดรอยแยกที่ชัดเจน อีกทั้งในเฟส C ยังพบรอยแตก (Crack) ในผลึกซึ่งยืนยันได้ว่าเฟส C เป็นเฟสที่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนแตกต่างจากเฟสอื่นอย่างชัดเจนและส่งผลเสียต่อการใช้งานแก้วเป็นแก้วเชื่อมประสานในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แบบแผ่น ส่วนการใช้แก้วที่มีปริมาณ Bi_2O_3 10 15 20 และ 25 % จะเกิดผลึกทั้ง 3 ชนิดในปริมาณที่แตกต่างกัน โดบพบผลึก A สูงสุด บริเวณรอยต่อของชิ้นงานที่ใช้แก้วที่มี Bi_2O_3 ในปริมาณ 15 % ซึ่งคาดว่าผลึก A น่าจะมีปริมาณ Ba หรือ Bi สูง เนื่องจากปรากฏเป็นเฟสที่มีความสว่างกว่า โดยการเกิดเฟส A ที่ผิวรอยต่อส่งผลดีต่อการเชื่อมต่อซึ่งคาดว่าเฟส A น่าจะเป็นผลึกของบิสมัทบอเรต (Bismuth borate; $Bi_4B_2O_9$) ดังที่พบบริเวณรอยต่อระหว่างแก้วกับแผ่นอิเล็กโทรไลต์ในงานวิจัยของ Fang และคณะ (2015) อย่างไรก็ตามในชิ้นงานที่ใช้แก้วที่มีปริมาณ Bi_2O_3 เท่ากับ 15 % จะพบเฟส C ในปริมาณสูงสุด ซึ่งส่งผลให้เกิดรอยแตกขึ้นในแก้วเชื่อมประสาน

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค EDS ดัง**ตาราง 15** พบว่าทั้งผลึกและเฟสที่ปรากฏขึ้นนั้นมีองค์ประกอบที่แตกต่างกัน โดยบริเวณของผลึก A นั้นมีความสว่างมากกว่าบริเวณอื่น และเมื่อทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุบริเวณดังกล่าวพบว่ามีปริมาณแบเรียม (Ba) และบิสมัท (Bi) สูง อีกทั้งยังพบปริมาณอะลูมิเนียม (Al) และซิลิกอน (Si) ต่ำมาก ประกอบกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS นั้น สัญญาณที่ได้จากโบรอน (B) จะมีน้อยกว่าธาตุอื่น ทำให้ไม่พบ

สัญญาณของโบรอนในชิ้นงาน ดังนั้นอาจอนุมานได้ว่าผลึก A มีความสว่างของภาพอิเล็กตรอนการกระเจิงกลับสูง น่าจะเป็นเฟสของบิสมัทบอเรตดังที่แสดงในงานวิจัยของ Fang และคณะ (2015) ส่วนเฟส B น่าจะเป็นผลึก $BaAl_2O_3$ ดังที่กล่าวมาใน 5.3.1 และในบริเวณของผลึก B นั้นเมื่อวิเคราะห์โดยเทคนิค EDS จะเห็นว่าบริเวณดังกล่าวไม่มีองค์ประกอบของบิสมัทอยู่ ทำให้ความสว่างของผลึก B มีความมืดกว่าผลึก A อย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผลึก B นั้น มีองค์ประกอบของธาตุที่มีปริมาณอิเล็กตรอนต่ำเป็นองค์ประกอบอยู่ ในส่วนของการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเฟสของเฟส C และ D พบว่าที่บริเวณของเฟส C ในแต่ละจุดนั้น มีปริมาณขององค์ประกอบของธาตุที่แตกต่างกันออกไป ทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของเฟส C ได้แน่ชัด ส่วนของเฟส D นั้นองค์ประกอบของธาตุที่พบปรากฏดัง**ตาราง 15**

ตาราง 15 องค์ประกอบของแก้วภายหลังการตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 °C เวลา 30 ชั่วโมง

Phase	O (%wt)	Al (%wt)	Si (%wt)	Ba (%wt)	Bi (%wt)	Balance (%wt)
A	21.6425	0.405	0.29	48.73	20.0675	100 - 91.135 = 8.865
B	31.422	8.862	1.836	50.736	-	100 - 92.856 = 7.144
C	In conclusive					
D	26.494	4.176	1.924	45.874	12.828	100 - 91.296 = 8.704



รูป 24 ภาพอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (BEI) จากกล้อง SEM ของแก้วที่เชื่อมต่อกับแผ่นอิเล็กโทรไลต์แข็งชนิด YSZ ทำการตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 30 ชั่วโมง (ก) แก้วBaBS2 + 5Bi_2O_3 (ข) แก้ว BaBS2 + 10Bi_2O_3 (ค) แก้ว BaBS2 + 15Bi_2O_3 (ง) แก้ว BaBS2 + 20Bi_2O_3 และ (จ) แก้ว BaBS2 + 25Bi_2O_3

สรุปผลงานวิจัย

ผลการเตรียมแก้ว

1. สามารถเตรียมแก้วทั้ง 5 สูตร ได้ โดยมีความเป็นอสัณฐาน มีลักษณะใส และไหลตัวได้ดี

สมบัติของแก้ว

1. ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อน (CTE) ของแก้วจะสูงขึ้น ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นแก้ว (T_g) และค่าอุณหภูมิการอ่อนตัวไดลาโตเมตริก (T_d) ของแก้วจะลดลงเมื่อปริมาณ Bi_2O_3 สูงขึ้น
2. แก้ว BaBS2 + $5Bi_2O_3$ เป็นแก้วสูตรที่มีปริมาณบิสมัทออกไซด์ต่ำสุด มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนอยู่ที่ 112.35×10^{-7} °C^{-1} ทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นแก้วเท่ากับ 504.8 °C และอุณหภูมิการอ่อนตัวเท่ากับ 548.8 °C
3. แก้ว BaBS2 + $25Bi_2O_3$ เป็นแก้วสูตรที่มีปริมาณบิสมัทออกไซด์สูงสุด มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนอยู่ที่ 121.05×10^{-7} °C^{-1} อุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นแก้วเท่ากับ 492.5 °C และอุณหภูมิการอ่อนตัวเท่ากับ 541.4 °C
4. แก้วที่เหมาะสำหรับนำมาใช้เป็นแก้วเชื่อมประสานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งคือ แก้วสูตร BaBS2 + $25Bi_2O_3$ เนื่องจากมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนอยู่ในช่วงเดียวกับค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนของแผ่นอิเล็กโทรไลต์ของแข็งชนิด YSZ และน่าจะสามารถใช้กับการเชื่อมต่อกับอิเล็กโทรไลต์ชนิดซีเรียได้เช่นกัน

การศึกษาโครงสร้างแก้ว

การศึกษาโครงสร้างแก้วจากทั้งสองเทคนิค พบว่าในแก้วแก้วที่มีองค์ประกอบของบิสมัทออกไซด์ จะพบโครงสร้างของแก้วเกิดขึ้น คือ $[SiO_4]$ กับ $[BO_3]$ เกิดร่วมกับออกซิเจนชนิดไม่เชื่อมต่อ (Non-bridging Oxygen) ซึ่งไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญเมื่อปริมาณบิสมัตออกไซด์เพิ่มขึ้น

ชนิดของผลึกที่เกิดขึ้นในกลาส-เซรามิก

1. ในการวิเคราะห์ผลึกที่เกิดขึ้นภายหลังการทำการตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นั้น พบว่ามีพีคของผลึกเกิดขึ้นในแก้วสูตร BaBS2 + $10Bi_2O_3$ และ BaBS2 + $15Bi_2O_3$ ซึ่งเป็นผลึกชนิดแบเรียมอะลูมิเนต (Barium aluminate ($BaAl_2O_4$)) และบิสมัทโบรอนออกไซด์ (Bismuth Boron Oxide ($Bi_{45}BO_{69}$)) ปนกับแก้วที่เหลืออยู่
2. ในการวิเคราะห์ผลึกที่เกิดขึ้นภายหลังการทำการตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 30 ชั่วโมงนั้น พบผลึกแบเรียมอะลูมิเนต (Barium Aluminate ($BaAl_2O_4$)) และผลึกบิสมัทโบรอนออกไซด์ (Bismuth Boron Oxide ($Bi_{45}BO_{69}$)) เช่นกัน และมีความเข้มของสัญญาณสูงกว่า การเกิดผลึก 1 ชั่วโมง

การเชื่อมต่อผงแก้วกับเซรามิกอิเล็กโทรไลต์

1. ในการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของแก้วทั้ง 5 องค์ประกอบที่ผ่านการตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 30 ชั่วโมงนั้น พบผลึกทั้งหมด 2 ลักษณะ คือ ผลึกรูปเข็ม รูปเหลี่ยม และพบการเปลี่ยนแปลงเฟส 2 เฟส คือ เฟสรูปร่างไม่แน่นอน และเฟสของแก้วที่เหลืออยู่ ซึ่งในการตกผลึกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง นั้นพบว่าผลึกที่เกิดขึ้นยังมีขนาดเล็กอยู่เมื่อเทียบกับลักษณะของผลึกที่เกิดขึ้นภายหลังการทำการตกผลึกเป็นเวลา 30 ชั่วโมง และเมื่อนำผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุมาทำการวิเคราะห์ชนิดของผลึกพบว่า ผลึกรูปเข็มน่าจะเป็นผลึกของบิสมัทโบรอนออกไซด์ (Bismuth Boron Oxide ($Bi_{45}BO_{69}$)) และผลึกรูปเหลี่ยม น่าจะเป็นผลึกแบเรียมอะลูมิเนตที่ไม่ทราบองค์ประกอบแน่นอน (Barium Aluminate ($Ba_xAl_yO_z$)) แต่น่าจะมีอัตราส่วนระหว่าง Ba:Al คงที่เท่ากับ 1:1

เอกสารอ้างอิง

ณัฐพล เลาห์รอดพันธุ์. 2551. การพัฒนากลาสส์เซรามิกเป็นสารปิดผนึกในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็งแบบแผ่น. วิทยานิพนธ์. ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

Baccaro, S., Monika, G. Sharma, K.S. Thind, D. Singh and A. Cecillia. 2007. Analysis of structural modifications in irradiated $PbO–B_2O_3–SiO_2$ glasses by FTIR spectroscopy. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. 260: 613–618.

Bale, S., N.S. Rao and S. Rahman. 2008. Spectroscopic studies of Bi2O3-Li2O-ZnO-B_2O_3 glasses. **Solid State Sciences**. 10: 326 331.

Bansal, N. and E. Gamble. 2005. Crystallization kinetics of a solid oxide fuel cell seal glass by differential thermal analysis. **Journal of Power Sources**. 147: 107–115.

Bosca, M., L. Pop, G. Borodi, P. Pascuta and E. Cule. 2009. XRD and FTIR structural investigations of erbium-doped bismuth–lead–silver glasses and glass ceramics. **Journal of Alloys and Compound**. 479: 579–582.

Da Silva, M., J. Bartolomé, A. De Aza and S. Mello-Castanho. 2016. Glass ceramic sealants belonging to BAS ($BaO–Al_2O_3–SiO_2$) ternary system modified with B_2O_3 addition: A different approach to access the SOFC seal issue. **Journal of European Ceramic Society**. 36: 631-644.

Dahiya, M. S., M. A. Shankar, A. Agarwal and S. Khas. 2017. The role of ZnO on properties of vitreous bismuth silicates. **Journal of Alloys and Compounds**. 696: 688-696.

Doweidara, H., G. El-Damrawia and E.F. El Agammy. 2014. Structural correlations in BaO–PbO–B_2O_3 glasses as inferred from FTIR spectra. **Vibrational Spectroscopy**. 73: 90–96.

Fang, L., Q. Zhang, F. Lin, D. Tang and T. Zhang. 2015. Interaction between gadolinia-doped ceria electrolyte and sealing glass–ceramics. **Journal of European Ceramic Society**. 35: 2201–2207.

Fanga, L., H. Liua, D. Zhaoa, H. Yangb, D. Tanga. And T. Zhanga. 2014. Reducing the reaction between boron-containing sealing glass-ceramics andlanthanum-containing cathode: Effect of Bi_2O_3. **Journal of European Ceramic Society**. 34: 4463–4468.

Fergus J. W. 2005. Sealant for solid oxide fuel cell. **Journal of Power Sources**, 147: 46-57.

Geasee, P. 2003. **Development of Crystallizing Glass Sealants for High Temperature Planar Solid Oxide Fuel Cells**. Logos Verlag Berlin: Berlin.

Gharagozloua, M., S. Naghibi. 2016. Sensitization of ZnO nanoparticle by vitamin B12: Investigation of microstructure, FTIR and optical properties. **Materials Research Bulletin**. 84: 71–78.

Günther, C., G. Hofer and W. Kleinlein. 1997. **Proc. 5th Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells**. 97-18: 746-756.

He, F., J. Wang and D. Deng. 2011. Effect of Bi_2O_3 on structure and wetting studies of Bi_2O_3–ZnO–B_2O_3 glasses. **Journal of Alloys and Compounds.** 509: 6332–6336.

Hei, Y., J. Huanget, C. Wang and Z. Mao. 2014. Novel doped barium cerate–carbonate composite electrolyte material for low temperature solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**. 39: 14328-14333.

Heydari, F., A. Maghsoudipour, Z. Hamnabard and S. Farhangdoust. 2013. Evaluation on Properties of CaO–BaO–B_2O_3–Al_2O_3–SiO_2 Glass–Ceramic Sealants for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Materials Science & Technology**. 29(1): 49-54.

Hsu, J.H., C.W. Kim and R.K. Brow. 2014. Interfacial interactions between an alkali-free borosilicate viscous sealing glass and aluminized ferritic stainless steel. **Journal of Power Sources**. 250: 236-241.

Hsu, J.H., C.W. Kim, R.K. Brow, J. Szabo, R. Crouchet and R. Baird. 2014. An alkali-free barium borosilicate viscous sealing glass for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**. 270: 14-20.

Huijsmans, J.P.P., F.P.F. van Berkel and G.M. Christie. 1998. Intermediate temperature SOFC – a promise for the 21st century. **Journal of Power Sources**. 71(1–2): 107-110.

Intanoo, P., P. Rangsunvigit, W. Namprohm, B. Thamprajamchit, J. Chavadej and S. Chavadej. 2012. Hydrogen production from alcohol wastewater by an anaerobic sequencing batch reactor under thermophilic operation: Nitrogen and phosphorous uptakes and transformation. **International Journal of Hydrogen Energy**. 37: 11104-11112.

Janardhanan, V.M. and O. Deutschmann. 2007. Modelling of Solid-Oxide Fuel Cells. **Zeitschrift fur Physikalische Chemie**. 221: 443-478.

Kim, B., E. Lim, J. Lee and J. Kim. 2007. Effect of Bi_2O_3 content on sintering and crystallization behavior of low-temperature firing Bi_2O_3–B_2O_3–SiO_2 glasses. **Journal of European Ceramic Society.** 27: 819–824.

Lahl, N., L. Singheisar, K. Hilpert, K. Singh and D. Bahadur. 1999. **Proceedings of The Sixth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cell** (SOFC VI). 99-19:1065.

Laorodphan, N., P. Namwong, W. Thiemsorn, M. Jaimasith, A. Wannagon and T. Chairuangsri. 2009. A low silica, barium borate glass–ceramic for use as seals in planar SOFCs. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 355: 38-44.

Laorodphan, N., P. Pooddee, P. Kidkhunthod , P. Kunthadee, W. Tapala and R. Puntharod. 2016. Boron and pentavalent vanadium local environments in binary vanadium borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids.** 453: 118–124.

Laosiripojana, N., W. Wiyaratn, W. Kietkittipong, A. Arpornwichanop, A. Soottitantawat and S. Assabumrungrat. 2009. Reviews on Solid Oxide Fuel Cell Technology. **Engineering Journal**. 13: 65-83.

Leng, Y.J., S.H. Chan, S.P. Jiang and K.A. Khor. 2004. Low-temperature SOFC with thin film GDC electrolyte prepared in situ by solid-state reaction. **Solid State Ionics**. 170(1–2): 9-15.

Leng, Y., S.H. Chan and Q. Liu. 2008. Development of LSCF–GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**. 33(14): 3808-3817.

Ley, K., M. Krupelt, R. Kumar, J. Meiser and I. Bloom. 1996. Glass-ceramic for solid oxide fuel cell. **Journal of Material Research**. 11: 1489.

Martin, R. A., S. Yue, J. V. Hanna, P. D. Lee, R. J. Newport, M. E. Smith and J. R. Jones. 2012. Characterizing the hierarchical structures of bioactive sol–gel silicate glass and hybrid scaffolds for bone regeneration. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, 370: 1422–1443.

McMillan P. W. 1976. **Physics and Chemistry of Glasses**. 17: 195.

Meinhardt, K.D., D.S. Kim, Y.S. Chou and K.S. Weil. 2008. Synthesis and properties of a barium aluminosilicate solid oxide fuel cell glass–ceramic sealant. **Journal of Power Sources**. 182(1): 188-196.

Namwong, P., N. Laorodphan, W. Thiemsorn, M. Jaimasith, A. Wannakon and T. Chairuangsri. 2010. A barium-calcium silicate glass for use as seals in planar SOFCs, **Chiang Mai Journal of Science**. 37: 231-242.

Nonnet, H., H. Khedim and F. Mear. 2012. Development and Characterization of Glass and Glass Ceramic Sealants for Solid Oxide Electrolyser Cells. **Journal of the Australian Ceramics Society**. 42(2): 205-210.

Ojha, P.K., S.K. Rath, T.K. Chongdar, N.M. Gokhale and A.R. Kulkani. 2013. Accelerated devitrification of a strontiumlanthanumaluminoborosilicate based intermediate temperature solid oxide fuel cell glass sealant and its effect on thermophysical behaviour of the glass ceramics. **Journal of Power Sources**. 221: 28-34.

Partridge J.H. 1949. **Glass-to-Metal Seals**, The Society of Glass Technology: Sheffield.

Partyka, J. and M. Leśniak. Preparation of glass–ceramic glazes in the SiO_2–Al_2O_3–CaO–MgO–K_2O–Na_2O–ZnO system by variable content of ZnO. **Ceramics International**. 42: 8513–8524.

Paul A. 1990. **Chemistry of Glass**. 2nd Edition, Chapman and Hall, Inc.: London.

Pornpis, K. and R. Phataitep. 2014. Preparation of ferroelectric glass-ceramic containing alkali niobate nano-crystals. Thailand: Rajamangala University of Technology Isan.

Rao, K. N., M. Sharada, M. A. Pandarinath, J. Shanker and D. S. Babu. 2016. FT-IR and Raman Studies of LiF doped MgO-Bi_2O_3-B_2O_3 Glass System. **Materials Today: Proceedings**. 3: 3779–3783.

Reddy, A.A., D.U. Tulyaganov, M.J. Pascual, V.V. Kharton, E.V. Tsipis, V.A. Kolotygin and J.M.F. Ferreira. 2013. Diopside–Ba disilicate glass–ceramic sealants for SOFCs: Enhanced adhesion and thermal stability by Sr for Ca substitution. **International Journal of Hydrogen Energy**. 38: 3073-3086.

Sakaki, Y., M. Hattori, Y. Esaki, S. Ohara and T. Fukui. 1997. Glass-ceramic sealants in CaO-Al_2O_3-SiO_2. 652-660.

Sarith, D., Y. Markandey, M. Salagram, M. Vithal, A.K. Singh and G. Bhikshamaiah. 2008. Effect of Bi_2O_3 on physical, optical and structural studies of ZnO–Bi_2O_3–B_2O_3 glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 354: 5573–5579.

Sasmal, N., M. Garai and B. Karmakar. 2016. Influence of Ce, Nd, Sm and Gd oxides on the properties of alkaline-earth borosilicate glass sealant. **Journal of Asian Ceramic Societies**. 4: 29–38.

SEC Magazine: มาทำความรู้จักกับ FT-IR กันเถอะ. สำนักงานเลขานุการศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. จาก http://www.sec.psu.ac.th/home/ebook/sec-magazine-2557-04-ftir/sec-magazine-2557-04-ftir.pdf [1 กรกฎาคม 2560].

Shand E.B..1958. **Glass Engineering Handbook**, 2nd Edition, McKraw-Hill: New York.

Sohn, S. B., S. Y. Choi, G. H. Kim, H. S. Song and G. D. Kim. 2002. Stable sealing glass for planar solid oxide fuel cell. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 297: 103-112.

Smeacetto, F., M. Salvo, M. Ferraris, V. Casalegno and P. Asinari. 2008. Glass and composite seals for the joining of YSZ to metallic interconnect in solid oxide fuel cells. **Journal of the European Ceramic Society**. 28: 611-616.

Smeacetto, F., M. Salvo, F.D. D'Hérin Bytner, P. Loene and M. Ferraris. 2010. New glass and glass–ceramic sealants for planar solid oxide fuel cells. **Journal of the European Ceramic Society.** 30: 933–940.

Smeacetto, F., A. Chrysanthou, T. Moskalewicz and M. Salvo. 2013. Thermal cycling of Crofer22APU-sealant-anode supported electrolyte joined structures for planar SOFCs up to 3000 h. **Materials Letters**. 111: 143-146.

SOFC Components. 2012. จาก https://www.fuelcellmaterials.com/site/sofc-components. [25 กรกฎาคม 2014].

Solid oxide fuel cell (SOFC). จาก https://doitpoms.admin.cam.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high_temp_sofc.php. [12 พฤษภาคม 2017].

Solid Oxide Fuel Cells. 2016. จาก http://www.mo-sci.com/sealing-glass [21 กรกฎาคม 2016].

Solid-Oxide Fuel Cell. 2016. จาก https://en.wikipedia.org/wiki/Solid_oxide_fuel_cell [20 กรกฎาคม 2016].

Stambouli, A.B. and E. Traversa. 2002. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 6(5): 433-455.

Tan, J., S. Zhao, W. Wang, G. Davies and X. Mo. 2004. The effect of cooling rate on the structure of sodium silicate glass. **Materials Science and Engineering B**. 106: 295-299.

Wang, S. F., Y.F. Hsu, C.S. Cheng and Y.C. Hsieh. 2013. SiO_2–Al_2O_3–Y_2O_3–ZnO glass sealants for intermediate temperature solid oxide fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**. 38(34): 14779-14790.

Weil, K., J. Deibler, J. Hardy, D. Kim, G. Xia and L. Chick. 2004. Rupture testing as a tool for developing planar solid oxide fuel cell seals. **Journal of Materials Engineering Performance**. 13: 316–26.

Xia, C. and M. Liu. 2001. Low-temperature SOFCs based on Gd0.1Ce0.9O1.95 fabricated by dry pressing. **Solid State Ionics**. 144(3–4): 249-255.

Yang, Z., J. W. Stevenson and K. D. Meinhard. 2003. Chemical interactions of barium- calcium-aluminosilicate-based sealing glasses with oxidation resistant alloys. **Solid State Ionics**. 160: 213-225.

Ye, Y., D. Yan, X. Wang, J. Pu, B. Chi and L. Jian. 2012. Development of novel glass-based composite seals for planar intermediate temperature solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**. 37(2): 1710-1716.

Zha, S., W. Rauch and M. Liu. 2004. Ni-Ce0.9Gd0.1O1.95 anode for GDC electrolyte-based low-temperature SOFCs. **Solid State Ionics**. 166(3–4): 241-250.

Zheng R. 2004. SiO_2-CaO- B_2O_3-Al_2O_3 ceramic glaze as sealant for planar ITSOFC. **Journal of Power Sources**. 128: 165-172.

Zhu, Q., L. Peng and T. Zhang. 2007. Stable Glass Seals for Intermediate Temperature (IT) SOFC Applications. *In:* Kuang, K. and K. Easler (eds.) **Fuel Cell Electronics Packaging**: Springer.