ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การพัฒนากลาสส์เซรามิกเป็นสารปิดผนึกในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็งแบบแผ่น

ผู้เขียน นายณัฐพล เลาห์รอดพันธุ์

ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รศ.ดร. ธรณินทร์ ไชยเรืองศรี

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนากลาสส์เซรามิกเป็นสารปิดผนึกในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็งแบบแผ่น จากแก้วระบบ $MO-B_2O_3-SiO_2$ เมื่อ M = Mg, Ca และ Ba โดยมีปริมาณของ MO อยู่ในช่วง 38.12-85.29%, B_2O_3 13.15-63.33% และ SiO_2 0-40.26% โดยน้ำหนัก และแก้วในระบบ $CaO-Al_2O_3-P_2O_5$ โดยมีปริมาณของ CaO อยู่ในช่วง 23.92-26.33%, Al_2O_3 5.70-10.68% และ P_2O_5 67.17-67.97% โดยน้ำหนัก หลอมที่ช่วงอุณหภูมิ 1000-1450^{o}C พบว่าแก้วที่ได้มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อน (CTE) อยู่ในช่วง 67.7-113.0 x 10^{-7} $^{o}C^{-1}$ มีอุณหภูมิกลายเป็นแก้ว (T_g) อยู่ในช่วง 560.5-680.5^{o}C และมีอุณหภูมิอ่อนตัวไดลาโตเมทริก (T_d) อยู่ในช่วง 582.7-726.4 ^{o}C และได้ศึกษาการ ตกผลึกของแก้วระบบต่างๆ ที่มีค่า CTE ใกล้เคียงกับของเหล็กกล้าไร้สนิมและ YSZ ด้วยเทคนิค SEM-EDS และ XRD พบว่าผลึกที่เกิดขึ้นในแก้วระบบ $MgO-B_2O_3-SiO_2$ คือ แมกนีเซียมอะลูมิเนต ($MgO{\cdot}Al_2O_3$) และแมกนีเซียมอะลูมิโนบอโรซิลิเกตที่ไม่ทราบปริมาณสัมพันธ์แน่นอน ($Mg_vAl_wB_xSi_yO_z$) ผลึกที่เกิดขึ้นในแก้วระบบ $CaO-Al_2O_3-P_2O_5$ คือ แคลเซียมฟอสเฟต ($3CaO{\cdot}P_2O_5$) อะลูมิเนียมฟอสเฟต ($Al_2O_3{\cdot}P_2O_5$) และแคลเซียมอะลูมิโนฟอสเฟต ($9CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}P_2O_5$) และผลึกที่เกิดขึ้นในแก้วระบบ $BaO-B_2O_3-SiO_2$ คือผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaO{\cdot}ZrO_2$) แบเรียมอะลูมิโนซิลิเกต ($BaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$) และแบเรียมอะลูมิโนบอโรซิลิเกตที่ไม่ทราบปริมาณสัมพันธ์แน่นอน ($Ba_vAl_wB_xSi_yO_z$)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

แก้วสูตร BaBS2 มีความเหมาะสมที่สุดสำหรับเป็นสารปิดผนึกในเซลล์เชื้อเพลิงเนื่องจากมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเพราะความร้อนที่เหมาะสม จึงได้ศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางความร้อนของแก้วนี้ด้วยเทคนิค NMR และเทคนิค DSC ต่อไป พบว่า แก้วแบเรียมบอโรซิลิเกตมีโครงสร้าง ^{29}Si เป็นแบบ Q^3 ถ้ามีแบเรียมออกไซด์มากขึ้นโครงสร้างจะมีสมบัติของพันธะไอออนิกมากขึ้น และมีอุณหภูมิตกผลึก (T_c) อยู่ในช่วง 538-622^{o}C นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของการทำให้เกิดนิวเคลียสและการบดเป็นผงต่อการตกผลึกของแก้ว BaBS2 พบว่าผลึกที่เกิดขึ้น เป็นผลึกชนิดเดียวกันแต่มีขนาดและปริมาณต่างกัน และได้ศึกษาการเชื่อมต่อแก้ว BaBS2 กับแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมและแผ่น YSZ พบว่าสามารถเชื่อมต่อได้ดี ที่สภาวะการเชื่อมต่อในเตาไฟฟ้าบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 800^{o}C เป็นเวลา 30 นาที โดยใช้แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมที่ผ่านการออกซิไดซ์ผิวที่อุณหภูมิ 900 ^{o}C เป็นเวลา 30 นาที รอยเชื่อมที่ได้มีความทนต่อแรงเฉือนประมาณ 2.6 เมกกะปาสคาล สามารถกันรั่วได้ดีในอากาศที่แรงดัน 0.5 บาร์ ที่อุณหภูมิ 800^{o}C ได้นานประมาณ 33 ชั่วโมง หลังการทดสอบการกันรั่วของแก๊ส พบว่าแก้วมีการตกผลึกกลุ่มแบเรียมบอโรซิลิเกตเป็นสีขาวขุ่น และเกิดการออกซิเดชันต่อเป็นชั้นออกไซด์หนาของแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม ทำให้เกิดการรั่วของแก๊สในชั้นออกไซด์ของโลหะ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Thesis Title Development of Glass-Ceramics as Seals in Planar Solid Oxide Fuel Cells

Author Mr. Nattapol Laorodphan

Degree Master of Science (Industrial Chemistry)

Thesis Advisor Assoc. Prof. Dr. Torranin Chiaruangsri

ABSTRACT

Sealing glass-ceramics for planar solid oxide fuel cell (SOFC) in a MO-B_2O_3-SiO_2 system (M = Mg, Ca and Ba) with the composition range of 38.12-85.29wt% MO, 13.15-63.33wt% B_2O_3 and 0-40.26wt% SiO_2, and in a CaO-Al_2O_3-P_2O_5 system with the composition range of 23.92-26.33wt% CaO, 5.70-10.68wt% Al_2O_3 and 67.17-67.97wt% P_2O_5, have been developed. The glasses were melted at 1000-1450 ^oC. It was found that coefficient of thermal expansion (CTE) of the glasses were in the range of 67.7-113.0 x 10^{-7} $^oC^{-1}$, glass transition temperature (T_g) of 560.5-680.5^oC, and dilatometric softening point (T_d) of 582.7-726.4^oC. Crystallization of the glasses with CTE close to that of stainless steel and YSZ was also studied by SEM-EDS and XRD techniques. Magnesium aluminate ($MgO{\cdot}Al_2O_3$) and unknown stoichiometry magnesium aluminoborosilicate ($Mg_vAl_wB_xSi_yO_z$) crystals were found in MgO-B_2O_3-SiO_2 glass, whereas calcium phosphate ($3CaO{\cdot}P_2O_5$), aluminium phosphate ($Al_2O_3{\cdot}P_2O_5$) and calcium aluminophosphate ($9CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}P_2O_5$) crystals were found in CaO-Al_2O_3-P_2O_5 glass and barium zirconate ($BaO{\cdot}ZrO_2$), barium aluminosilicate ($BaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$) and unknown stoichiometry barium aluminoborosilicate ($Ba_vAl_wB_xSi_yO_z$) crystals were found in BaO-B_2O_3-SiO_2 glass.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

The glass, coded as BaBS2, was the most suitable sealant for SOFC due to its optimum thermal expansion coefficient. Its structures and thermal properties were consequently studied by NMR and DSC. The results revealed that the ^{29}Si structure in the barium-borosilicate glasses was the Q^3 structure and tended to increase in ionic bonding as the barium content increased. The crystallization temperature (T_c) of BaBS2 glass was in the range of 538-622^{o}C. The effects of nucleation and pulverization on crystallization of BaBS2 glass were also studied. It was found that the crystals obtained were similar in types, but different in their size and quantity. Moreover, sealing of the BaBS2 glass to stainless steel plate and YSZ plate was studied. The results showed that good sealing can be obtained by joining at 800 ^{o}C for 30 minutes in an electrical furnace under air atmosphere. The stainless steel plate needed to be preoxidised at 900 ^{o}C for 30 minutes prior to sealing. The shear strength of the seals was approximately 2.6 MPa. The glass could prevent gas leakage at a pressure of 0.5 bar for approximately 33 hours in air at 800 ^{o}C. After the gas leakage test, the barium-borosilicate crystals were devitrified and observed as opaque, white color. The gas leakage occurred through the oxide layer thickening due to further oxidation of the stainless steel.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved