

บทที่ 1 บทนำ

1. ความสำคัญ และที่มาของปัญหา

วิกฤตการณ์พลังงานจากราคาน้ำมันที่สูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทำให้ทั่วโลกตื่นตัวมากขึ้นในการเร่งวิจัยและพัฒนาแหล่งพลังงานทดแทน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเพื่อการขนส่งด้วยรถยนต์ที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cells: FC) แบบการแลกเปลี่ยนโปรตอนที่เยื่อเลือกผ่าน (Proton exchange membrane: PEM) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ถูกเรียกรวมกันว่า PEMFC ระบบควบคุมการส่งก๊าซและความชื้นสำหรับระบบ PEMFC ในรถยนต์ มีลักษณะคล้ายคลึงกับสถานีทดสอบประสิทธิภาพเซลล์ (Fuel cell test station) ราคาขายของสถานีทดสอบเซลล์ในห้องทดลองสำหรับใช้ในห้องแล็บเพื่อการวิจัยหรือเพื่อการเรียนการสอน มีราคาสูง ดังนั้นทางคณะผู้วิจัยจึงเสนอให้มีการสร้างเครื่องทดสอบสมรรถภาพของเซลล์เชื้อเพลิงขึ้นเอง และทดแทนอุปกรณ์ราคาแพงบางชิ้น อย่างเช่น ชุด Mass flow controller, อุปกรณ์ทำและวัดความชื้น

การนำเซลล์เชื้อเพลิง PEMFC มาใช้กับรถยนต์ให้คุ้มค่าเชิงธุรกิจ จะต้องแก้ปัญหาเรื่องราคาชิ้นส่วนที่แพงให้ถูกลง อย่างเช่น อิเล็กโทรไลต์เยื่อเลือกผ่าน (Electrolyte membrane), แผ่นขั้วไฟฟ้าซึ่งทำหน้าที่ส่งผ่านก๊าซ (Bipolar plate), ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) จากการสำรวจงานวิจัยที่ผ่านมาในอดีตพบว่า ท่อคาร์บอนนาโน (Carbon nanotube: CNT) สามารถนำมาใช้เพิ่มประสิทธิภาพของชั้นคะตะลิสต์ได้โดยการเพิ่มพื้นที่ผิวให้มากขึ้น นอกจากนี้การใช้โลหะกลุ่มที่มีราคาถูกอย่างเช่น Fe, Ni, Co มาทดแทน Pt คะตะลิสต์ ซึ่งมีราคาแพง อาจเป็นการเพิ่มโอกาสให้มีการพัฒนา PEMFC สู่ความคุ้มค่าเชิงธุรกิจได้จริงในอนาคต ในอีกแง่หนึ่งงานวิจัยและพัฒนาที่เกี่ยวข้องกับ PEMFC คือการเลือกวัสดุทดแทนขั้วไฟฟ้าไปโพลาร์ซึ่งทำจากกราฟไฟต์ ที่มีข้อเสียคือ ราคาแพง และอาจแตกเมื่อถูกแรงกระแทก โดยการทดแทนด้วยโลหะเคลือบด้วยฟิล์มที่ทนการกัดกร่อนซึ่งเกิดจากอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรด ฟิล์มที่เป็นทางเลือกหนึ่ง คือ ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร (Diamond Like Carbon: DLC)

โครงการวิจัยนี้จึงมีการสร้างระบบตรวจสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงแบบ PEMFC และเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงด้วยท่อคาร์บอนนาโน และรักษาความคงตัวในด้านการเสริมความทนทานต่อกรดด้วยการเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรลงบนแผ่นไปโพลาร์ที่เป็นโลหะ

2. วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 2.1 สร้างระบบตรวจสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ PEMFC
- 2.2 ประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าสแตนเลสที่เคลือบด้านหน้าด้วยฟิล์มบางคาร์บอนนำไฟฟ้า และท่อคาร์บอนนาโนเพื่อช่วยยึดตัวเร่งปฏิกิริยา และเคลือบด้านหลังขั้วไฟฟ้าสแตนเลสด้วยฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร
- 2.3 วัดสมรรถภาพการใช้งาน และความคงตัวของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบขึ้น

3. ขอบเขตของการวิจัย

- 3.1 สร้างระบบตรวจสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง
- 3.2 เคลือบด้านหน้าขั้วไฟฟ้าสแตนเลสด้วยฟิล์มบางคาร์บอนนำไฟฟ้าด้วยกระบวนการ Radio frequency chemical vapor deposition (RFCVD)
- 3.3 เคลือบด้านหลังขั้วไฟฟ้าสแตนเลสด้วยฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยกระบวนการ RFCVD

3.4 เคลือบอนุภาคนาโนของเหล็ก นิกเกิล หรือโคบอลต์บนแผ่นขั้วไฟฟ้าด้วยกระบวนการ Electrophoretic deposition (EPD)

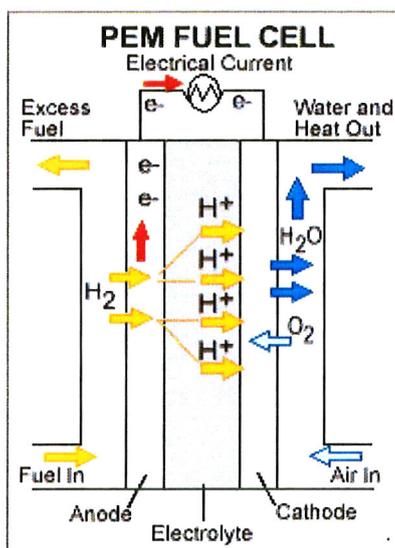
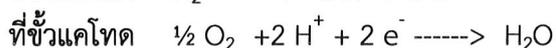
3.5 ปลุกท่อคาร์บอนนาโนบนด้านหน้าขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.4 ด้วยกระบวนการไอแอลกอฮอล์ร้อน

3.6 ประกอบเซลล์เชื้อเพลิง และวัดสมรรถภาพ

4. ทฤษฎี สมมติฐาน และหรือกรอบแนวความคิดของการวิจัย

4.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ (device) ที่ผลิตกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยาเคมี หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดที่อิเล็กโตรไลต์ทำจากเยื่อยอมให้โปรตอนไหลผ่าน (Proton exchange membrane fuel cell: PEMFC) แสดงไว้ดังรูปที่ 1 คือ ที่ขั้วแอโนดก๊าซไฮโดรเจนจะถูกเร่งปฏิกิริยาให้เปลี่ยนไปเป็นอิเล็กตรอน และโปรตอน อิเล็กตรอนซึ่งไม่สามารถผ่านเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนไปได้จะถูกดึงไปใช้งานผ่านโหลดภายนอกซึ่งต่อกับขั้วแอโนด และแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิง โปรตอนที่ผ่านมาทางเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนจะรวมเข้ากับออกซิเจน และอิเล็กตรอนกลายเป็นน้ำ ชื่อของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จึงมีที่มาจากการทำงานของเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน หรืออิเล็กโตรไลต์ที่ยอมให้เฉพาะโปรตอน (H^+) ไหลผ่านเท่านั้น



รูปที่ 1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

(ที่มา: http://en.wikipedia.org/wiki/Proton_exchange_membrane_fuel_cell)

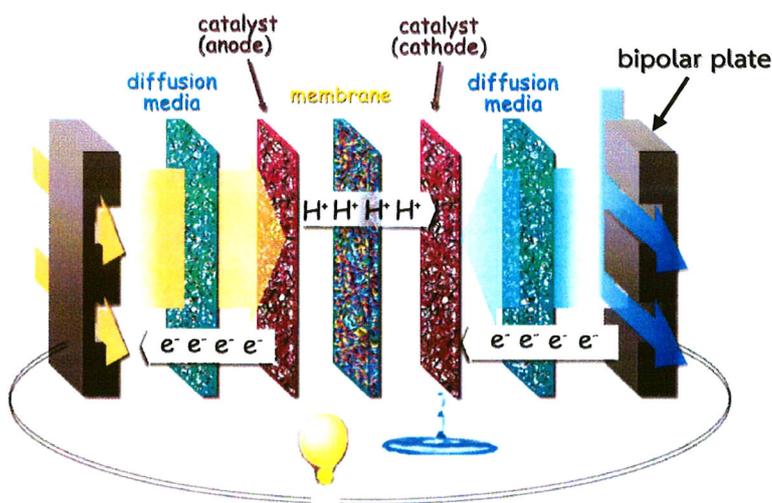
อิเล็กโตรไลต์ทำหน้าที่ให้ออนที่เหมาะสมไหลผ่านเท่านั้น ส่วนอิเล็กตรอนอิสระถ้าไหลผ่านอิเล็กโตรไลต์จะรบกวนปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น อิเล็กโตรไลต์ที่ใช้ส่วนมากเป็นของเหลว เช่น alkali, molten carbonate, phosphoric acid ในปัจจุบันนิยมใช้อิเล็กโตรไลต์ที่เป็นของแข็ง คือ proton exchange membrane, solid oxide ทำให้เกิดเซลล์เชื้อเพลิงต่างชนิดกัน และสามารถใช้งานที่อุณหภูมิต่างกัน ดังนี้¹

โครงการสนับสนุนการวิจัยขยายผลสู่การปฏิบัติและพัฒนาต่อยอดงานวิจัยและสิ่งประดิษฐ์

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ประจำปีงบประมาณ 2553

- Solid polymer fuel cells (SPFC) หรือเรียกว่า Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) ทำงานที่อุณหภูมิ 80 °C
- Alkali fuel cell (AFC) ทำงานที่อุณหภูมิ 100 °C
- Phosphoric acid fuel cell (PAFC) ทำงานที่อุณหภูมิ 200 °C
- Molten carbonate fuel cell (MCFC) ทำงานที่อุณหภูมิ 650 °C
- Solid oxide fuel cell (SOFC) ทำงานที่อุณหภูมิ 800 - 1100 °C

เซลล์เชื้อเพลิงทุกชนิดมีราคาค่อนข้างแพง เมื่อคิดเทียบกับกำลังไฟฟ้าที่ผลิตได้ ความแพร่หลายหรือการเป็นที่ยอมรับย่อมขึ้นอยู่กับราคาที่ต้องทำให้ถูกลง รวมทั้งการเพิ่มสมรรถภาพและประสิทธิภาพของเซลล์ให้สูงขึ้น เซลล์เชื้อเพลิงชนิด PEM ซึ่งมีโอกาสสูงในการถูกนำมาใช้ในรถยนต์ มีส่วนประกอบที่ต้องยังได้รับการพัฒนา ได้แก่ เยื่อเลือกผ่าน (Membrane) แผ่นชั้นคะตะลิสต์ (Catalyst layer) ชั้นการแพร่ของก๊าซ (Diffusion layer) แผ่นสะสมกระแส และช่องทางเดินก๊าซ (Current collector) ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง

(ที่มา: <http://www.lbl.gov/publicinfo/newscenter/features/2008/apr/eet-fuel-cell-modeling.html>)

หน้าที่ของอุปกรณ์แต่ละชิ้นเป็นดังนี้

- ชั้นคะตะลิสต์ (Catalyst layer) เป็นชั้นที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาการแยกก๊าซไฮโดรเจนเป็นไอออนและอิเล็กตรอน ทั้งยังรวมไอออน ก๊าซออกซิเจน และอิเล็กตรอนให้เป็นน้ำ ชั้นนี้ประกอบด้วยแพลทตินัมเป็นคะตะลิสต์ ซึ่งเคลือบอยู่บนแผ่นผ้ากราไฟต์ (Gas diffusion media)
- ชั้นการแพร่ของก๊าซ (Gas diffusion media) เป็นชั้นที่ยอมให้น้ำ และอากาศไหลผ่าน ประกอบด้วยแผ่นผ้ากราไฟต์ที่มีรูพรุน ชั้นการแพร่ของก๊าซจะอยู่ติดกับขั้วไฟฟ้าที่เรียกว่า Bipolar plate

- แผ่นขั้วไฟฟ้า (Bipolar plate) ทำหน้าที่สำหรับสะสมกระแส และเป็นช่องทางเดินของก๊าซ นอกจากนี้ยังช่วยทำหน้าที่ระบายความร้อน ช่องทางเดินก๊าซต้องมีรูปแบบที่เหมาะสมเพื่อป้องกันการขังตัวของน้ำและช่วยระบายความร้อนได้ดี

4.2 กราฟแสดงสมรรถภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

การวัดสมรรถภาพของเซลล์ทำได้โดยการต่อขั้วไฟฟ้าออกจากขั้วแอโนดและแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิง แล้วต่อเข้ากับโพลติอิเล็กโทรนิคส์ ซึ่งทำหน้าที่เปลี่ยนแปลงกระแสที่ถูกดึงออกจากเซลล์ ค่าความต่างศักย์จะถูกบันทึกที่ค่ากระแสต่างๆ ค่าความต่างศักย์ที่อ่านค่าได้ที่จุดกระแสผ่านโพลติอิเล็กโทรนิคส์เป็นศูนย์ คือค่าความต่างศักย์เปิดวงจร (Open circuit voltage) หรือค่า EMF (Electromotive force) ซึ่งสามารถถูกทำนายด้วยสมการอย่างง่ายคือ

$$EMF = \frac{-\Delta g}{nF} \quad \text{สมการ 1}$$

โดย Δg คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์ (Gibb energy)

n คือ จำนวนโมลของอิเล็กตรอนที่เข้าร่วมทำปฏิกิริยาต่อโมลของก๊าซ H_2

F คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ ซึ่งเท่ากับ 96487 คูลอมป์

ค่า Δg คำนวณจาก $\Delta g = \Delta H - T\Delta S$

สมการ 2

โดย ΔH คือ พลังงานเอนทัลปีที่เปลี่ยนแปลง

ΔS คือ พลังงานเอนโทรปีที่เปลี่ยนแปลง

T คือ อุณหภูมิ

ค่า EMF สามารถเขียนให้อยู่ในรูปแบบที่เป็นที่นิยม คือ

$$EMF = \frac{-\Delta g_f^0}{2F} + \frac{RT}{2F} + \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad \text{สมการ 3}$$

สมการนี้ถูกเรียกว่าสมการของเนิร์สท (Nernst Equation)

โดย Δg_f^0 คือ Gibbs free energy ที่ 25 °C, 1 atm

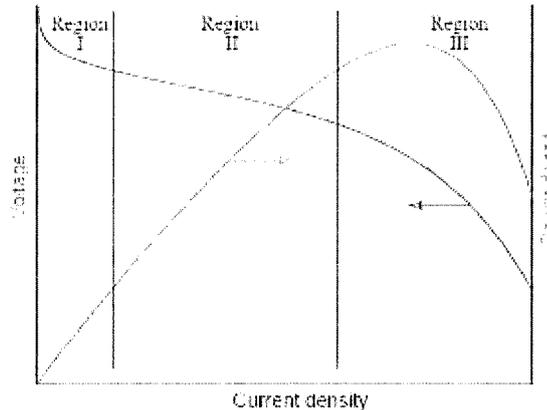
R คือ Gas constant

T คือ อุณหภูมิ

P_{H_2} , P_{O_2} , P_{H_2O} คือ Partial pressure ของ H_2 , O_2 และ H_2O ตามลำดับ

F คือ Faraday Constant

ที่ความดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 25 °C ค่า EMF จะมีค่าประมาณ 1.23 โวลต์ และ 1.18 โวลต์ ที่อุณหภูมิ 80 °C ถ้าค่ากระแสที่ถูกดึงผ่านอิเล็กโทรนิคส์ไหลมากขึ้น ความต่างศักย์ที่เซลล์จะมีค่าลดลง เมื่อนำมาพล็อตเป็นกราฟโดยแกนนอน (x) เป็นค่าความหนาแน่นของกระแส (แอมแปร์/ตารางซม.) และแกน y เป็นความต่างศักย์ตกคร่อมเซลล์ (โวลต์) จะได้กราฟที่มีลักษณะเฉพาะที่เรียกว่า Characteristic curve หรือ Polarization curve ดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 กราฟแสดงสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงโดยแกน X แสดงค่าความหนาแน่นของกระแส (แอมแปร์/ตารางซม.) และแกน Y แสดงค่าความต่างศักย์ (โวลต์)

(ที่มา: http://www.tkk.fi/Units/AES/projects/renew/fuelcell/fc_4.html)

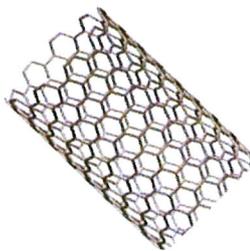
ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า และความหนาแน่นกระแสในทฤษฎีแล้วควรเป็นเส้นตรงขนานกับแกนนอน (X) แต่ในการใช้งานจริงเมื่อกระแสไฟฟ้าถูกดึงออกไปใช้มากขึ้น ค่าความต่างศักย์จะมีค่าลดลง เนื่องมาจากการสูญเสีย (Loss) แบบต่างๆ ดังนี้คือ

- ในช่วงแรก (Region I) ที่มีค่าของความหนาแน่นกระแสต่ำ ค่าความต่างศักย์ที่จุดนี้จะลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องมาจากการสูญเสียที่เกิดจากความเชื่อ้งช้าของปฏิกิริยา (Reaction loss หรือ Activation loss) ที่เกิดขึ้นในชั้นคะตะลิสต์ และรวมถึงปัญหาในการส่งถ่ายโปรตอนผ่านเยื่อเลือกผ่าน
- ช่วงที่ 2 (Region II) เป็นช่วงตรงกลางที่เมื่อค่าความหนาแน่นกระแสเพิ่มมากขึ้น ความต่างศักย์จะค่อยๆ ลดลง สาเหตุหลักเกิดจากความต้านทานของเยื่อเลือกผ่านซึ่งใช้เป็นอิเล็กโตรไลต์ ทำให้เกิดความจำกัดในการส่งถ่ายโปรตอนหรือไฮโดรเจนไอออน การสูญเสียประเภทนี้เรียกว่า Resistance หรือ Ohmic loss นอกจากนี้ความต้านทานที่สูงขึ้นจากการประกบกันไม่สนิท ของส่วนประกอบต่างๆ (Bad contact) ก็ถูกจัดให้อยู่ในกลุ่มนี้
- ช่วงที่ 3 (Region III) เป็นช่วงที่ความต่างศักย์ลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ความสูญเสียแบบนี้เรียกว่า Gas Transport Losses ซึ่งเกิดจากการลดลงของความสามารถในการนำอิเล็กตรอนของชั้นการแพร่ของก๊าซ และแผ่นสะสมกระแส เพราะพื้นที่ที่ทำปฏิกิริยาลดลงอันเกิดจากการเคลื่อนที่สวนทางกันระหว่างก๊าซออกซิเจนซึ่งไหลผ่านชั้นการแพร่เข้าไปสู่ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา และนำซึ่งไหลสวนทางออกมา สำหรับค่าความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้า (แกนตั้งขวามือ) ซึ่งคำนวณมาจากผลคูณระหว่างแรงดันกับกระแส ในช่วงแรก ค่าความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้าจะมีค่าสูงขึ้นตามค่ากระแสที่มากขึ้นในช่วงที่ 1 และ 2 แต่เมื่อแรงดันตกอย่างมากในช่วงที่ 3 ค่ากำลังจะจึงมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วตามค่าแรงดัน

ตามปกติแล้วจุดทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจะอยู่ในช่วงที่ 2 และค่าความต่างศักย์ที่มักถูกเลือกใช้ คือ 0.7 โวลต์ การพัฒนาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงทำได้ในทิศทางของการลด Loss ที่เกิดขึ้น เพื่อให้ได้ค่ากระแสสูงสุดที่ความต่างศักย์ทำงาน 0.7 โวลต์ วิธีหนึ่งคือการเพิ่มพื้นที่สัมผัสบนพื้นผิวของชั้นคะตะลิสต์ด้วยเส้นใยคาร์บอนนาโน

4.3 เส้นใยคาร์บอนนาโน (Carbon nanofiber)

คาร์บอนเป็นธาตุที่มีเลขอะตอมเท่ากับ 6 มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 12 และมีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในอะตอม แบบ $1s^2 2s^2 2p^2$ สำหรับโครงสร้างของคาร์บอนนั้นสามารถพบได้หลายแบบ ตามมิติของโครงสร้างอะตอม เส้นใยคาร์บอนนาโนจัดเป็นโครงสร้างแบบหนึ่งมิติ และมีหลายรูปแบบด้วยกัน แกนกลางของเส้นใยสามารถเป็นได้ทั้งแบบกลวงและแบบตัน สำหรับแบบกลวงจะถูกเรียกว่าท่อคาร์บอนนาโน (Carbon nanotube) ดังรูปที่ 4 ซึ่งมีลักษณะเป็นแผ่นม้วนตัวเป็นท่อที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กมาก เส้นใยคาร์บอนแบบท่อตันซึ่งตรงกลางไม่มีรูกลวงมีความไม่เป็นระเบียบของการจัดเรียงอะตอมมากกว่าแบบรูกลวง



รูปที่ 4 โครงสร้างของท่อคาร์บอนนาโน

(ที่มา: <http://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanoscale/index.html>)

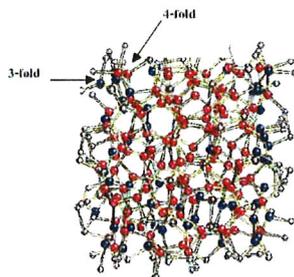
4.4 फिल्मคาร์บอนคล้ายเพชร

ในเรื่องของความคงทนงานวิจัยส่วนหนึ่งมุ่งเน้นการเปลี่ยนวัสดุที่ใช้ในการทำแผ่นไบโพลาร์จากกราไฟต์เป็นโลหะเนื่องจากความสามารถในการรับแรงกระแทกของกราไฟต์ไม่ดีเท่าโลหะ แต่อย่างไรก็ดีโลหะไม่สามารถทนทานต่อสภาพการกัดกร่อนจากกรดในอิเล็กโตรไลต์ในเซลล์ PEM ได้ ดังนั้นการเคลือบฟิล์มบางเพื่อปกป้องโลหะจึงเป็นสิ่งจำเป็น คุณสมบัติของฟิล์มบางที่จำเป็นมากอีกอย่างหนึ่งคือ ความนำไฟฟ้าซึ่งต้องมีค่าสูง เพื่อทำการเก็บกระแสจากเซลล์ไปใช้ ถ้าความต้านทานของฟิล์มเคลือบสูงค่า Ohmic loss จะสูงเกินไป ทำให้ค่าความหนาแน่นกระแสที่เซลล์ผลิตได้มีค่าต่ำ ฟิล์มบางคล้ายเพชร (Diamond like carbon: DLC) มักถูกใช้ในงานเคลือบผิวเพื่อความทนทานต่อการขีดข่วน และกัดกร่อน และอาจสามารถนำไฟฟ้าได้อยู่บ้างจากเฟสของกราไฟต์ซึ่งปนอยู่ ฟิล์ม DLC จึงอาจนำมาใช้ในการเคลือบแผ่นไบโพลาร์ได้

4.4.1 โครงสร้างคาร์บอนคล้ายเพชร

คาร์บอนคล้ายเพชรเป็นวัสดุจำพวกอสัณฐาน (Amorphous) ที่อยู่ในสถานะกึ่งเสถียร (Metastable) มีคุณสมบัติหลายด้านคล้ายกับเพชร เช่น มีค่าความแข็งสูง ทนต่อรอยขีดข่วน ทนต่อการกัดกร่อนจากสารเคมี มีความโปร่งแสงในช่วงกว้าง และมีค่าต้านทานไฟฟ้าสูงมาก ในขณะที่เพชรมีโครงสร้างที่มีความเป็นผลึก ซึ่งเกิดจากการจับตัวของอะตอมคาร์บอน และมีการจัดเรียงพันธะเป็นแบบ sp^3 ไฮบริดออร์บิทัล ส่วนคาร์บอนคล้ายเพชรมีโครงสร้างผลึกแบบอสัณฐาน ลักษณะเฉพาะของคาร์บอนคล้ายเพชรสามารถเปลี่ยนแปลงได้ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของพันธะเคมีแบบ sp^3 กับ sp^2 (พันธะแบบ sp^3 เป็นลักษณะเฉพาะของเพชร ส่วนพันธะแบบ sp^2 เป็นลักษณะเฉพาะของกราไฟต์) ซึ่งลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของคาร์บอนคล้ายเพชรได้แสดงไว้ในรูปที่ 5 โดยพื้นฐานสามารถแบ่งคาร์บอนคล้ายเพชรออกได้เป็นสองกลุ่ม กลุ่มแรกคือ Diamond-like hydrocarbon (a-C:H) หรือ Hydrogenated DLC ซึ่งเป็นคาร์บอนคล้ายเพชรที่อาศัยอะตอมของไฮโดรเจนในการเกิดผลึก ฟิล์มที่ได้มักมี

อะตอมของไฮโดรเจนผสมอยู่ อะตอมของไฮโดรเจนจะช่วยลดจำนวนพันธะแบบ Dangling bond ให้น้อยลง ส่วนกลุ่มที่สองคือ Diamond-like carbons (a-C) หรือ Unhydrogenated DLC เป็นคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่อาศัยอะตอมของไฮโดรเจนในการเกิดผลึกแต่อาศัยพลังงานจากโฟตอน (ปกติแล้วได้มาจากแสงเลเซอร์) ซึ่งในฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรกลุ่มที่สองนี้จะไม่มียอะตอมของไฮโดรเจนผสมอยู่ในฟิล์ม



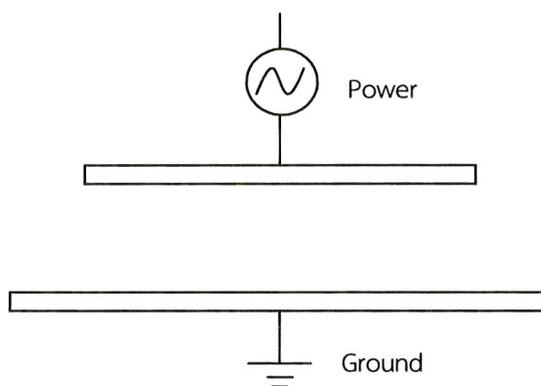
รูปที่ 5 ลักษณะโครงสร้างผลึกของคาร์บอนคล้ายเพชร

(ที่มา: ชาญณรงค์ ภิรมย์จิตร การเตรียมฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรโดยการตกสะสมไอทางเคมีจากคลื่นความถี่วิทยุ. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น, 2548)

การวัดอัตราส่วนของ sp^2 ต่อ sp^3 จะเป็นตัวบ่งชี้คุณสมบัติเฉพาะของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร ถ้าอัตราส่วนของ sp^3 ต่อ sp^2 มาก แสดงว่าคุณสมบัติต่างๆ ของคาร์บอนคล้ายเพชรจะมีค่าเข้าใกล้กับคุณสมบัติของเพชร แต่ถ้าอัตราส่วนของ sp^3 ต่อ sp^2 น้อยคุณสมบัติต่างๆ จะเข้าใกล้ความเป็นกราไฟต์ การเพิ่มความแข็งของฟิล์มโดยการเพิ่มอะตอมของคาร์บอนที่มีพันธะแบบ sp^3 จะเป็นการเพิ่มค่า Thermal stress ภายในฟิล์มให้มากขึ้น เป็นสาเหตุทำให้การเกาะติดของฟิล์มไม่ดี มีการหลุดลอกได้ง่ายเมื่อฟิล์มมีความหนาเกินค่าความหนาวิกฤติบางค่า การปลูกฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรมีหลายวิธี โดยวิธีที่ได้รับความนิยมคือ วิธีพลาสมาซีวีดี (Plasma CVD)

4.4.2 การปลูกคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยวิธีพลาสมาซีวีดี (Plasma CVD)

พลาสมาที่ใช้สร้างขึ้นมาจากระบบ Capacitively coupled plasma ซึ่งเป็นระบบที่ประกอบด้วยแผ่นขั้วไฟฟ้า 2 แผ่นที่มีขนาดพื้นที่แตกต่างกันวางขนานกัน แผ่นหนึ่งต่อเข้ากับแหล่งจ่ายสัญญาณไฟฟ้า อีกแผ่นหนึ่งต่อลงกราวด์ ดังรูปที่ 6

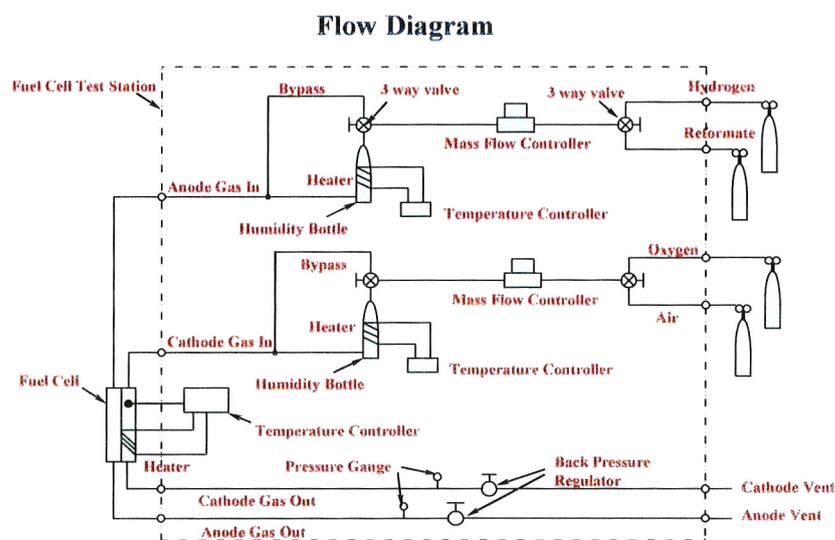


รูปที่ 6 โดอะแกรมของระบบ capacitively coupled plasma

เมื่อมีการจ่ายสัญญาณไฟฟ้ากระแสสลับความถี่สูงไปยังขั้วไฟฟ้า power จะทำให้อิเล็กตรอนอิสระได้รับอิทธิพลจากสนาม และเกิดการชนกับโมเลกุลของก๊าซ ถ้าอิเล็กตรอนอิสระดังกล่าวมีพลังงานพอจะสามารถกระตุ้นอิเล็กตรอนในระดับวาเลนซ์ให้อยู่ในสถานะกระตุ้น และสถานะแตกตัว ดังนั้นจึงเกิดอนุภาคนิวตรอนอิสระ และไอออนบวก อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากโมเลกุลจะเกิดการเคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้าที่มีศักย์มากกว่า ซึ่งถ้าเคลื่อนที่ไปที่ขั้ว power จะเกิดการสะสมของอิเล็กตรอน ซึ่งขึ้นอยู่กับความจุไฟฟ้าของแผ่นขั้วไฟฟ้า และทำให้ขั้วดังกล่าวอยู่ในสภาพที่เรียกว่าถูกไบแอสเป็นลบ ดังนั้นจึงมีสนามดึงให้อิออนบวกรวมถึงอนุภาคนิวตรอนอิสระวิ่งไปชนขั้ว เกิดเป็นโครงสร้างของฟิล์มขึ้นมาที่วัสดุฐานรอง ส่วนขั้วที่ต่อกราวด์จะไม่มีการสะสมประจุแต่ในขณะเดียวกันจะมีการเกิดฟิล์มด้วยแต่ในอัตราที่ต่ำ เนื่องจากไม่มีสนามไฟฟ้าดึงพวกอนุภาคนิวตรอน หรือไอออน

4.5 สถานีทดสอบประสิทธิภาพเซลล์ (Fuel cell test station)

ก่อนที่เซลล์เชื้อเพลิงจะถูกนำไปใช้งานได้นั้น เซลล์ต้องผ่านกระบวนการทดสอบขั้นพื้นฐานโดยเฉพาะอย่างยิ่งการทดสอบสมรรถภาพของเซลล์ (Cell performance) เครื่องทดสอบที่จะสร้างขึ้นนั้นนอกจากจะสามารถใช้ทดสอบเซลล์ตัวอย่างในห้องปฏิบัติการเพื่อประโยชน์ในด้านวิจัย และการเรียนการสอนแล้ว ระบบควบคุมของเครื่องทดสอบดังกล่าวยังมีลักษณะใกล้เคียงกับระบบควบคุมที่ใช้ควบคุมเซลล์เมื่อนำไปใช้ได้จริง ซึ่งได้แก่ ชุดควบคุมการไหลของก๊าซไฮโดรเจน ออกซิเจน และไนโตรเจน ชุดควบคุมความชื้น ชุดควบคุมอุณหภูมิที่ท่อก๊าซทั้งทางเข้าและออกนอกเซลล์เพื่อป้องกันการกลั่นตัวของหยดน้ำ ชุดควบคุมอุณหภูมิเซลล์ เป็นต้น ไดอะแกรมของระบบทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงเป็นไปดังรูปที่ 7



Lee et al. "Effect of Humidity on PEM Fuel Cell Performance Part I: Experiments," Proceedings of the ASME IMFECE, Vol. 5, p. 454, Nashville, TN, November 1999

รูปที่ 7 ไดอะแกรมของเครื่องทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิง

โครงการวิจัยนี้เสนอการปรับปรุงประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ PEM โดยเน้นที่การปรับปรุง ขั้วไฟฟ้า สเตนเลสเคลือบด้วยท่อคาร์บอนนาโน เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและการยึดติดของอนุภาคนาโน Fe, Ni, Co ที่เป็นอาจตัวเร่งปฏิกิริยา พร้อมเพิ่มความทนทานต่อการกัดกร่อนด้วยคาร์บอนคล้ายเพชร และสร้างระบบตรวจสอบ ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่สามารถควบคุม ความดัน ความชื้น และ อุณหภูมิ ตามมาตรฐานที่กำหนดได้

5. การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (Information) ที่เกี่ยวข้อง

5.1 แผ่นไบโพล่า

แผ่นไบโพล่าเป็นส่วนประกอบที่สำคัญอันหนึ่งในเซลล์เชื้อเพลิงประเภท PEM หน้าที่หลัก คือลำเลียงก๊าซ ไปส่งให้กับชั้นแพร่ของก๊าซ (Gas diffusion layer) และยังทำหน้าที่ในการเก็บกระแสเพื่อส่งให้ไหลภายนอก แผ่นไบโพล่าที่มีขายตามท้องตลาดมักทำมาจากกราไฟต์หนาแน่น (Dense graphite) เนื่องจากมันมีข้อดี คือ สามารถนำไฟฟ้าได้ดี และทนต่อสภาวะความเป็นกรดได้ดี แต่มีข้อเสียคือ มีราคาสูง นอกจากนี้กราไฟต์ยังเปราะ แตกง่าย จึงเป็นอุปสรรคต่อการขึ้นรูปโดยเฉพาะส่วนที่ต้องทำให้เป็นรู หรือร่อง ทำให้ค่าใช้จ่ายในการผลิตเพิ่มขึ้น จึงเป็นอุปสรรคต่อการผลิตในปริมาณมาก² เพื่อเป็นการทำให้โครงสร้างมีความแข็งแรง แผ่นไบโพล่าจึงต้องมี ขนาดค่อนข้างหนา ซึ่งเป็นการเพิ่มน้ำหนักและขนาดของเซลล์โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีแผ่นกราไฟต์จำนวนมาก ต้องถูกนำไปใช้กับเซลล์หลายชั้นเรียงกัน (Fuel cell stacks) คุณสมบัติสำคัญของวัสดุที่จะถูกนำมาใช้เป็นแผ่น ไบโพลาร์ ได้ถูกกำหนดไว้โดย the United States Department of Energy (DOE) ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 คุณสมบัติสำคัญของแผ่นไบโพลาร์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิด PEM

คุณสมบัติ	หน่วย	ค่าที่กำหนด
Tensile strength – ASTM D638	MPa	> 41
Flexural strength – ASTM D790	MPa	> 59
Electrical conductivity	S cm ⁻¹	> 100
Corrosion rate	µA cm ⁻²	< 1
Contact resistance	mΩ cm ²	< 20
Hydrogen permeability	cm ³ (cm ² s) ⁻¹	< 2 × 10 ⁻⁶
Mass	kg/kW	< 1
Density – ASTM D792	g cm ⁻³	< 5
Thermal conductivity	W (m K) ⁻¹	> 10
Impact resistance (unnotched) – ASTM D256	J m ⁻¹	> 40.5

วัสดุที่สามารถทดแทนแผ่นกราไฟต์บริสุทธิ์ได้ชนิดหนึ่งคือ แผ่นไบโพลาร์จากวัสดุผสมระหว่างอนุภาค ของกราไฟต์ และโพลีเมอร์ แต่มีข้อเสียคือ ความนำไฟฟ้าและคุณสมบัติทางกลจะลดต่อยลงตามสัดส่วนของโพลี เมอร์ที่ใส่เพิ่ม เนื่องจากโพลีเมอร์มีคุณสมบัติเป็นฉนวนและไม่แข็งแรง สำหรับวัสดุที่สามารถทดแทนแผ่นกราไฟต์ บริสุทธิ์ได้อีกชนิดหนึ่ง คือ โลหะเนื่องจากมีความคงทนต่อการกัดกร่อน และการสันสะท้อนที่สามารถนำไปสู่ การรั่วของก๊าซได้ ปัญหาเรื่องการทนทานต่อการกระแทกนี้เป็นปัญหาที่สำคัญ ในกรณีที่ต้องนำเซลล์เชื้อเพลิงชนิด

PEM ไปใช้ในรถขนส่ง อย่างไรก็ตามดีแผ่นโลหะไบโพลาร์ก็มีข้อด้อยเช่นกัน คือ ความไม่คงทนต่อการกัดกร่อนเมื่ออยู่ในสภาพที่เป็นกรด (ค่า pH อยู่ระหว่าง 2 - 4) มีอุณหภูมิสูง (50-80 °C) และมีความชื้นของเซลล์เชื้อเพลิงชนิด PEM ในสภาวะดังกล่าวไอออนของโลหะอาจหลุดออกมาอย่างเช่น ไอออนของ Fe, Cr, Ni และ Ti ซึ่งจะเป็นพิษต่อเยื่อเลือกผ่านแล้วเป็นผลให้ความนำไฟฟ้าของเยื่อเลือกผ่านลดลง เป็นผลให้กำลังไฟฟ้าที่ผลิตได้มีค่าลดลง³⁻⁵ นอกจากนี้ชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นย่อมทำให้ความต้านทานของแผ่นไบโพลาร์ที่ผิวสัมผัสมีค่าสูงเกินการใช้งาน⁶ โลหะที่นักวิจัยส่วนใหญ่นิยมใช้เป็นแผ่นไบโพลาร์มักเป็นสแตนเลส 316L หรือ 304L แต่ก็ยังมีอายุการใช้งานที่จำกัด การเคลือบเพื่อป้องกันแผ่นโลหะไบโพลาร์จึงเป็นสิ่งที่หลีกเลี่ยงไม่ได้

5.2 การเคลือบแผ่นไบโพลาร์

การเคลือบเพื่อป้องกันการกัดกร่อนของแผ่นโลหะไบโพลาร์เป็นเรื่องที่ทำหาย เนื่องจากฟิล์มที่เคลือบต้องครอบคลุมทั่วทั้งแผ่น การกัดกร่อนแบบรูเข็มเป็นปัญหาที่มักพบได้บ่อยถ้ามีการเคลือบที่ไม่สมบูรณ์ วัสดุที่ใช้เคลือบที่ถูกต้องอย่างกว้างขวางได้แก่ ไนไตรท์ของโครเมียมและไทเทเนียม โพลีเมอร์นำไฟฟ้า และคาร์บอน

5.2.1 กลุ่มไนไตรท์ที่เป็นที่นิยมใช้ ได้แก่ TiN^{7,8} ซึ่งมักใช้วิธี Physical vapor deposition (PVD) ในการปลูกเคลือบ การเคลือบด้วยฟิล์มหลายชั้นอย่าง Ti/TiN,⁹ Ti/CrN⁹ ด้วยวิธี cathodic arc deposition หรือ อัลลอยอย่าง (Ti,Cr)N_x ด้วยวิธี Inductively coupled plasma magnetron sputtering¹⁰ ถูกพบว่าช่วยให้มีความทนทานต่อการกัดกร่อนได้ดียิ่งขึ้น

5.2.2 โพลีเมอร์นำไฟฟ้า เช่น PANI หรือ PPy¹¹⁻¹⁴ สามารถป้องกันการกัดกร่อนได้ในระยะแรก แต่มักมีปัญหาในเรื่องของความคงทนเพราะโพลีเมอร์จะหลุดลอกเมื่อใช้งานในระยะยาว¹⁴

5.2.3 คาร์บอนที่มีเฟสกราไฟต์ปนอยู่ ทีมของ Fukutsuka et al.¹⁵ และ Chung et al.¹⁶ ได้ทำการศึกษาการกัดกร่อนในคาร์บอนเคลือบสแตนเลส 304 ทั้งสองทีมได้ชั้นคาร์บอนที่ทนทานต่อการกัดกร่อนได้ดี เป็นไปตามข้อกำหนดของ DOE¹⁷ ทางทีมของ Fukutsuka et al.¹⁵ ใช้วิธี Plasma assisted chemical vapor deposition ในการปลูกฟิล์มคาร์บอนและฟิล์มที่ได้ทำให้มีอัตราการกัดกร่อนของสแตนเลสมีค่าน้อยกว่า 1 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ส่วนกลุ่มของ Chung et al.¹⁶ ใช้ระบบ Chemical vapor deposition โดยใช้ก๊าซผสม acetylene และ hydrogen (C₂H₂ และ H₂) เป็นแหล่งของคาร์บอน การเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของก๊าซ acetylene และ hydrogen ทำให้ได้ชั้นฟิล์มคาร์บอนที่มีลักษณะแปรเปลี่ยนจากแบบรูไปจนถึงชั้นฟิล์มที่มีความหนาแน่นและต่อเนื่อง และยังพบว่าฟิล์มที่มีความหนาแน่นช่วยเพิ่มความต้านทานต่อการกัดกร่อนได้ดีเท่ากับแผ่นไบโพลาร์ที่ทำจากกราไฟต์บริสุทธิ์

5.3 นาโนคาร์บอนคะตะลิสต์

องค์ประกอบที่ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิด PEM มีราคาแพงคือ อิเล็กโทรไลต์ซึ่งทำจาก Nafion และคะตะลิสต์ซึ่งทำจากแพลทินัม การลดปริมาณการใช้แพลตตินัมเพื่อลดราคาของเซลล์โดยเฉพาะด้านแคโทดต้องไม่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพโดยรวมของเซลล์เชื้อเพลิงจนเกินไป โดยปกติแล้วเพื่อช่วยให้แพลตตินัมที่เติมลงไปมีความสม่ำเสมอ และกระจายตัวดี คาร์บอนรูปแบบต่างๆจะถูกใช้เป็นตัวรองรับ คาร์บอนที่นิยมใช้ ได้แก่ คาร์บอนแบล็ค (Carbon black) และเส้นใยนาโนคาร์บอน (Carbon nanofibers หรือ CNFs) ซึ่งได้รับความสนใจมากขึ้น เส้นใยนาโนนี้ได้มาจากการสลายตัวของก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบ เช่น มีเทน หรือ คาร์บอนมอนอกไซด์ บนอนุภาคที่เป็นโลหะขนาดเล็กดังเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นโลหะจำพวกเหล็ก หรือโลหะที่อยู่ในหมู่เดียวกับเหล็ก อย่างเช่น นิกเกิลและโคบอลต์ ข้อดีที่สำคัญของ CNFs ได้แก่ มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมาก ในบางกรณี

อาจน้อยกว่าคาร์บอนแบล็คเนื่องจากมีรูพรุนน้อยกว่า แต่ก็อาจเป็นประโยชน์ในแง่ที่แพลตินัมไม่จมลงไปใรูพรุนเหล่านั้นซึ่งเป็นการเสียพื้นที่ผิวสัมผัสที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาบางส่วนไป¹⁸⁻²⁰ ข้อดีอื่นๆได้แก่ กรณีที่เส้นใยมีโครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายกราฟต์ก็จะช่วยทำให้น้ำไฟฟ้า สามารถระบายความร้อนและเกิดออกซิเดชันได้ดี²¹