

## บทที่ 2

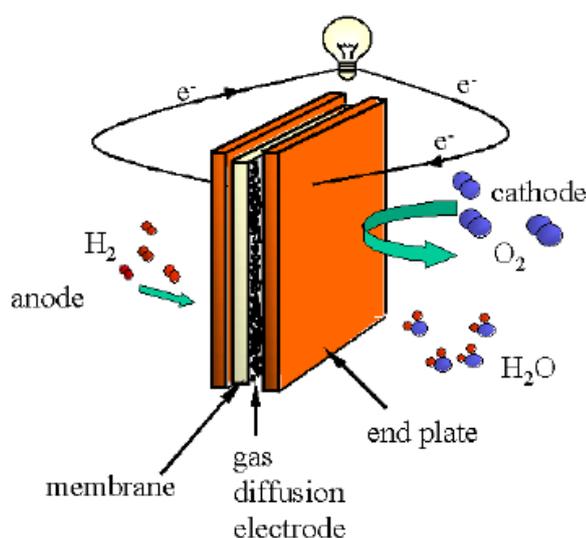
### ทฤษฎี สมมุติฐาน หรือกรอบแนวความคิดของงานวิจัย

#### 2.1. เซลล์เชื้อเพลิง

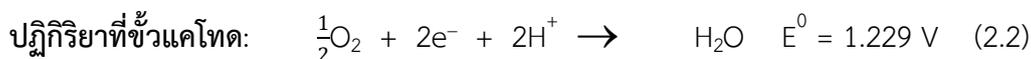
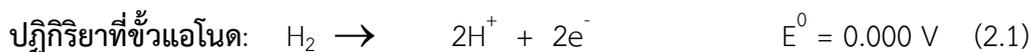
เซลล์เชื้อเพลิง หมายถึง เครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่มีการป้อนเชื้อเพลิงเข้าตลอดเวลา เพื่อใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (electrochemical reaction) ที่มีลักษณะการทำงานคล้ายคลึงแบตเตอรี่ (battery) กล่าวอีกนัยหนึ่ง เซลล์เชื้อเพลิงจะทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานเคมีของเซลล์เชื้อเพลิง ไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง

##### 2.1.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าที่มีรูพรุน คือ ขั้วแอโนด (anode) และแคโทด (cathode) จุ่มหรือสัมผัสกับสารอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ซึ่งอาจเป็นของแข็งหรือของเหลว โดยการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง เริ่มต้นโดยขั้วแอโนดได้รับเชื้อเพลิง ซึ่งเป็นแก๊สธรรมชาติหรือแก๊สไฮโดรเจน เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) ซึ่งโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนแตกตัวให้อิเล็กตรอน ( $e^-$ ) และโปรตอน ( $H^+$ ) ดังแสดงในสมการที่ 2.1 โดยโปรตอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วแคโทดได้ เนื่องจากสารอิเล็กโทรไลต์มีสมบัตินำโปรตอนได้ ส่วนอิเล็กตรอนอิสระ เคลื่อนที่ผ่านตัวนำไฟฟ้าออกจากด้านนอก เพื่อไปยังขั้วแคโทด เมื่อขั้วแคโทดได้รับแก๊สออกซิเจนรวมตัวกับอิเล็กตรอนและโปรตอน เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) ที่ขั้วแคโทด ดังแสดง ในสมการที่ 2.2 ซึ่งผลรวมของปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำและเกิดความร้อนขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง [Kallio Tanja, 2003]



จากปฏิกิริยาทั้งสองข้างต้น ก่อให้เกิดไฟฟ้ากระแสตรง (direct current, DC) โดยที่ขั้วไฟฟ้าทำหน้าที่เสมือนแหล่งปฏิกิริยา (reaction site) เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิง และตัวออกซิไดซ์

ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากเซลล์เชื้อเพลิง ขึ้นอยู่กับค่าพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibb's free energy) ของเซลล์เชื้อเพลิง ค่าแอกติวิตี (activity) ของสารตั้งต้น ตลอดจนกระแสไฟฟ้าที่ถูกดึง เมื่อนำแต่ละเซลล์มาต่อกัน หลังจากการต่อรวมกันแล้ว จะได้อัตรากระแสเป็นฟังก์ชันกับขนาดของพื้นที่ที่ทำปฏิกิริยา หรือ พื้นที่ผลิตกระแสไฟฟ้าสำหรับการนำเซลล์เชื้อเพลิงมาประยุกต์นั้น คุณลักษณะของแรงดันไฟฟ้ากับกระแสไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงนั้น สามารถเปลี่ยนแปลงได้ตามความต้องการในการใช้งาน โดยออกแบบจำนวนเซลล์ที่ต่ออนุกรม และขนาดของพื้นที่ผลิตกระแสไฟฟ้า หรือพื้นที่ทำปฏิกิริยาของเซลล์รวม (stack cell) ให้เหมาะสมกับกำลังไฟฟ้านำไปใช้งาน แต่ถ้าในงานบางลักษณะที่ต้องการกำลังไฟฟ้าสูงๆ จะต้องนำเซลล์รวม แต่ละชุดมาต่อเข้าด้วยกันทั้งในลักษณะอนุกรมหรือขนาน เพื่อให้ได้กำลังไฟฟ้าตามที่ต้องการ

### 2.1.2 การทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง อธิบายได้จากกราฟโพลาริเซชัน (polarization curve) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้าที่ผลิตจากเซลล์เชื้อเพลิง โดยประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความต่างศักย์คร่อมเซลล์เชื้อเพลิง หรือ ความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้า (power density) ซึ่งหาได้จากผลคูณระหว่างความต่างศักย์กับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density)

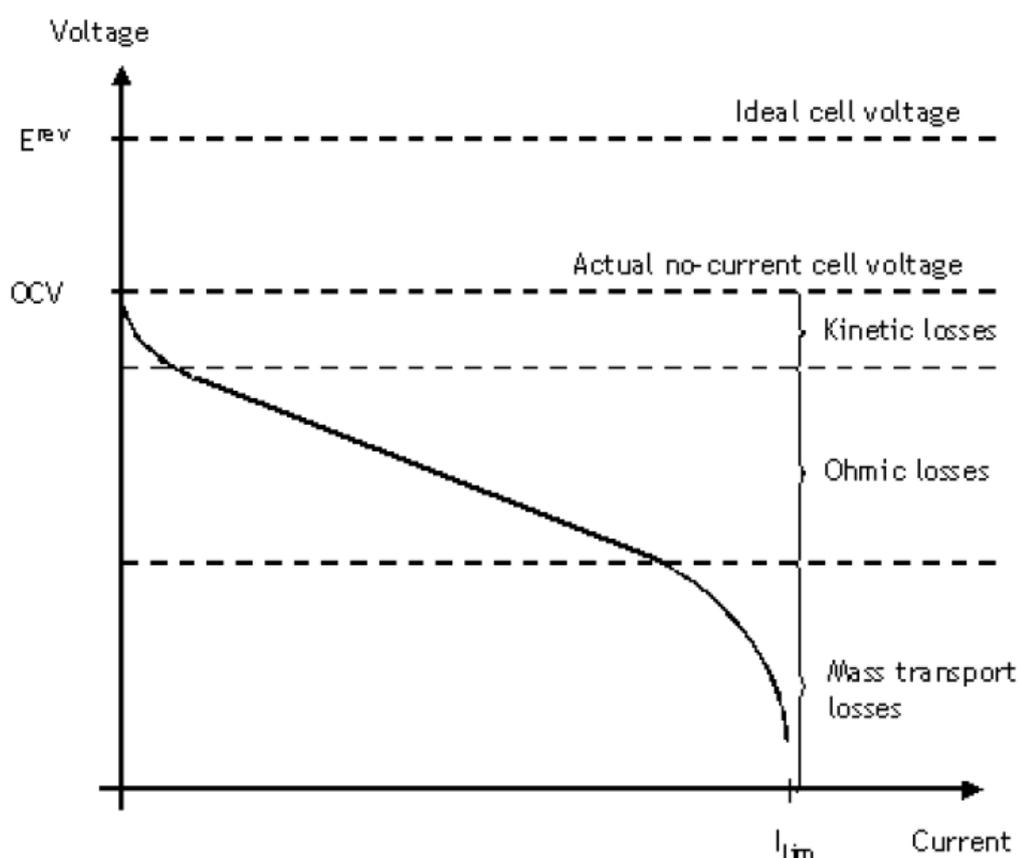
เมื่อเซลล์เชื้อเพลิง จ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับวงจรภายนอก ความต่างศักย์คร่อมเซลล์ก็ลดลง เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า โพลาริเซชัน หรือ overpotential โดยที่ความต่างศักย์ประกอบด้วย ความต่างศักย์คร่อมเซลล์และความต่างศักย์คร่อมวงจรรภายนอก ดังสมการ

$$E = IR + Ir \quad (2.3)$$

เมื่อ  $R$  คือ ความต้านทานของวงจรรภายนอก  
 $r$  คือ ความต้านทานภายในเซลล์เชื้อเพลิง

จากสมการที่ ( 2.3) แสดงให้เห็นว่า ขณะเกิดวงจรเซลล์เชื้อเพลิง มีความต่างศักย์เท่ากับ  $E$  โวลต์ แต่เมื่อนำวงจรภายนอกมาต่อเพื่อปิดวงจร ปรากฏว่า ความต่างศักย์คร่อมเซลล์เหลือ  $IR$  โวลต์ ซึ่งความต่างศักย์ส่วนที่ลดลงไปคือ ความต่างศักย์ที่คร่อมความต้านทานภายในเซลล์เชื้อเพลิงเอง มีค่าเท่ากับ  $Ir$  โวลต์ ดังนั้นในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจะสูญเสียกำลังไฟฟ้าไปเท่ากับ  $I^2r$  วัตต์ ถ้าสามารถลดความต้านทานภายในของเซลล์ลงได้ การสูญเสียพลังงานก็จะลดลง

การเกิดโพลาไรเซชัน ขณะเกิดการดึงกระแสจากเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งมีผลให้ความต่างศักย์คร่อมเซลล์ลดลง สามารถแบ่งการโพลาไรเซชันได้ 3 ช่วง ตามช่วงการลดลงของความต่างศักย์คร่อมเซลล์เชื้อเพลิงตามรูปที่ 2.2 ได้ดังนี้



รูปที่ 2.2 ปรากฏการณ์ที่มีต่อผลการลดลงของความต่างศักย์บนกราฟโพลาไรเซชัน

เมื่อค่าความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้น จากรูปที่ 2.2 พบว่ามีการลดลงของศักย์ไฟฟ้า ซึ่งเกิดจากการโพลาไรเซชันออกได้เป็น 3 ช่วง คือ โพลาไรเซชันทางเคมี (chemical polarization) โพลาไรเซชันทางเคมีเกิดเนื่องจากผลของกระบวนการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีบริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ลดลงไป เนื่องจากอัตราเร็วของปฏิกิริยา การลดลงมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของ

ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี และกระแสไฟฟ้าที่ออกมาจากเซลล์เชื้อเพลิง ถ้าอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีมีค่าต่ำ จะเกิดโพลาริเซชันในทางเคมีมาก

โพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน เกิดขึ้นจากความต้านทานที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงในแต่ละส่วน เช่น การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่บริเวณขั้วไฟฟ้า และที่บริเวณแผ่นสะสมกระแส ความต้านทานในการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านแผ่นเยื่อ วิธีในการลดโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน ในส่วนของขั้วไฟฟ้า ทำได้โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวสะสมกระแสให้มีค่าการนำสูงๆ เพื่อลดแรงต้านทานในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ส่วนของอิเล็กโทรไลต์ ควรออกแบบให้มีขนาดบาง เพื่อลดระยะทางในการเคลื่อนที่ของโปรตอน หรือเพิ่มความชื้นในอิเล็กโทรไลต์ จะทำให้การเคลื่อนที่ของโปรตอนเป็นไปได้ง่ายขึ้น

โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น เกิดจากเชื้อเพลิงหรือตัวออกซิไดซ์ถูกใช้ไปอย่างรวดเร็ว ในการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า ทำให้ความเข้มข้นหรือความดันของสารตั้งต้นลดลง เนื่องจากสารไม่สามารถแพร่ผ่านชั้นต่างๆเข้าไปที่ผิวขั้วไฟฟ้าเพียงพอต่อความต้านทานในการเกิดปฏิกิริยา เป็นผลทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงตามสมการของเนิร์นสต์ ในกรณีที่ใช้แก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์ มักจะไม่มีปัญหานี้เกิดขึ้น แต่เมื่อใช้อากาศเป็นตัวออกซิไดซ์จะเกิดปัญหานี้ขึ้น เนื่องจากในอากาศมีความเข้มข้นของออกซิเจนน้อยกว่า ดังนั้นเมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิไดซ์จำเป็นต้องมีการออกแบบช่องทางเดินแก๊สให้อากาศสามารถสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าได้อย่างเต็มที่เพื่อให้ออกซิเจนที่อยู่ในอากาศ สามารถแพร่เข้าไปยังบริเวณขั้วไฟฟ้าให้มากที่สุด ทางด้านไฮโดรเจนก็มีโอกาสที่ทำให้เกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นได้เช่นกันเกิดจากกรณีที่ไฮโดรเจนที่ใช้เป็นไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิง (reforming) ไม่สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนให้กับระบบได้อย่างต่อเนื่อง ทำให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนบริเวณผิวขั้วไฟฟ้าลดลง ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินมากขึ้น

### 2.1.3 การจำแนกประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงจัดแบ่งตามประเภทอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ คือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (alkaline fuel cells, AFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) หรือเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง (solid polymer fuel cell, SPFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอม (molten carbonate fuel cell, MCFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (solid oxide fuel cell, SOFC) นอกจากนี้ยังสามารถแบ่งตามอุณหภูมิการทำงาน ได้ดังนี้ เซลล์เชื้อเพลิงอุณหภูมิต่ำ ทำงานในช่วงอุณหภูมิ 80 - 200 องศาเซลเซียส เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน เป็นต้น ซึ่งเหมาะที่จะใช้กับยานอวกาศและรถยนต์ ส่วนเซลล์เชื้อเพลิงแบบอุณหภูมิสูงจะทำงานที่อุณหภูมิ 600 - 1000 องศาเซลเซียส เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอม เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

เป็นต้น ซึ่งเหมาะในกรณีที่ต้องการผลิตกระแสไฟฟ้าและความร้อนในปริมาณมาก ที่สภาวะอุณหภูมิสูง พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นมาก จึงไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะตระกูลสูง เช่น แพลตินัม เพื่อความเข้าใจเกี่ยวกับความแตกต่างของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด จึงได้มีการอธิบายรายละเอียดของเซลล์เชื้อเพลิง ดังตารางที่ 2.1 – 2.3

ตารางที่ 2.1 ข้อมูลของเซลล์เพลิงชนิดต่างๆ

เซลล์เชื้อเพลิง	ไอออนที่เคลื่อนที่	อุณหภูมิการทำงาน (°C)	อิเล็กโทรไลต์
AFC	$\text{OH}^-$	50 – 200	30 – 50 %KOH
PEMFC	$\text{H}^+$	60 – 100	Polymer membrane
DAFC	$\text{OH}^+$	~ 220	conc.phosphoric acid
MCFC	$\text{CO}_3^{2-}$	~ 650	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{NO}_2\text{CO}_3$
SOFC	$\text{O}^{2-}$	500 - 1000	$\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขณะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดเป็นไปดังตารางที่ 2.2 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละประเภท แสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.2 ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงประเภทต่างๆ

เซลล์เชื้อเพลิง	ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด	ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด
AFC	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^-$
PEMFC	$\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
DAFC	$\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
MCFC	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{CO}_3^{2-}$
SOFC	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{O}^{2-}$

ตารางที่ 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงประเภทต่างๆ

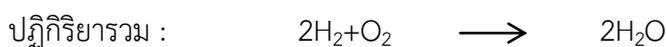
เซลล์เชื้อเพลิง	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด
AFC	Pt, Ag	Pt, Ag
PEMFC	Pt	Pt/Ru
DAFC	Pt	Pt/Cr/Co, Pt/Ni
MCFC	Ni, Ni/Cr	Li/NiO
SOFC	Ni/ZnO <sub>2</sub>	LaSrMnO <sub>3</sub>

เนื่องจากงานวิจัยนี้ เกี่ยวข้องกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนลบ ดังนั้นจึงให้รายละเอียด เกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนลบ ดังนี้

#### 2.1.4. เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนลบ

การใช้เซลล์เชื้อเพลิงแบบแลกเปลี่ยนไอออนลบได้มีมานานแล้วและได้รับความนิยมมากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน เห็นได้จากการนำไปใช้ในยานอวกาศพอลโล (Apollo) แต่อย่างไรก็ตาม ในระยะแรกๆ เซลล์เชื้อเพลิงแบบแลกเปลี่ยนไอออนลบที่ใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ไม่เหมาะที่จะใช้บนโลก เพราะจะมีสภาพไวต่อแก๊สออกซิเจน จะทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้นในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำให้เกิดคาร์บอนเนต ไบคาร์บอนเนต ไอออนขึ้น ซึ่งจะทำการนำไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์ลดลง และมีแนวโน้มตกตะกอนอุดตามช่องว่าง ทำให้เกิดการรั่วของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แต่ก็ได้มีการใช้สารละลายเซสซีมคาร์บอนเนต ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) แทน ได้มีการแก้ปัญหาเซลล์เชื้อเพลิงแบบแลกเปลี่ยนไอออนลบโดยใช้เยื่อพอลิเมอร์ที่สามารถนำไอออนได้ เช่น หมู่แอมโมเนีย ( $-\text{NR}^+_3$ ) ที่มีไอออน  $\text{OH}^-$  เป็นไอออนล้อมรอบหรือเคาเตอร์ไอออน (Counter ion) ทำให้ไม่มีปัญหาของการตกตะกอนของคาร์บอนเนต

การออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนลบคล้ายกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน แต่ใช้ไฮดรอกไซด์ไอออนเป็นอิเล็กโทรไลต์ ไฟฟ้าเคมีเกิดขึ้นโดยที่ไฮดรอกซิลไอออน ( $\text{OH}^-$ ) เคลื่อนที่จากขั้วลบไปยังขั้วบวก และทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนได้น้ำและอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นที่ขั้วบวกนี้ ใช้เป็นพลังงานไฟฟ้าให้กับวงจรไฟฟ้าภายนอกเซลล์และกลับไปขั้วลบภายในเซลล์ ที่ขั้วลบนี้อิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและน้ำ เพื่อผลิตไฮดรอกซิลไอออนเพิ่มขึ้น สามารถเขียนสมการแสดงได้ดังนี้

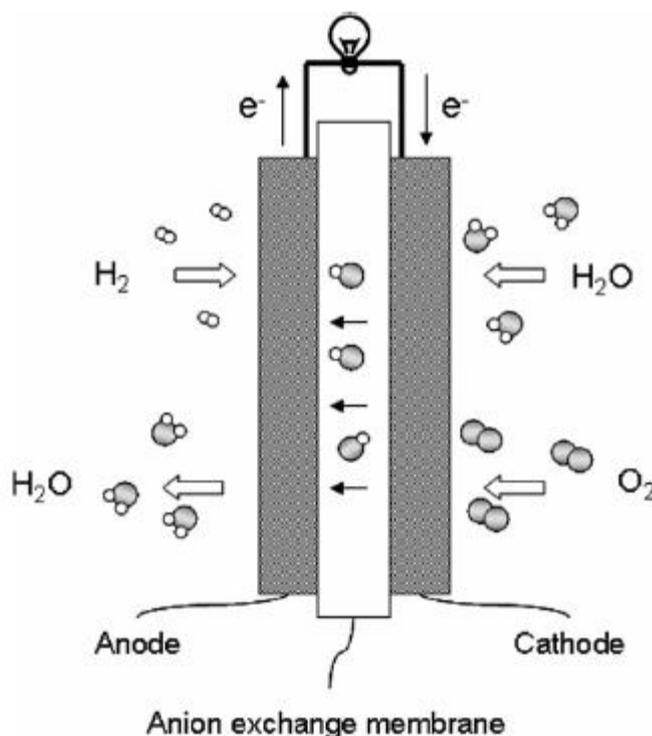


สามารถแสดงการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนลบได้ดังรูปที่ 2.3

#### 2.1.5 หน่วยแผ่นเยื่อและอิเล็กโทรไลต์ (Membrane electrode assembly, MEA)

หน่วยแผ่นเยื่อและอิเล็กโทรไลต์ (MEA) ประกอบด้วยเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนลบ ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst layer) และชั้นแก๊สแพร่ (gas diffusion layer) นั่นคือ การนำขั้วไฟฟ้าที่มีชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาประกบเข้ากับเยื่อแผ่น โดยใช้วิธีกดอัด ตามปกติจะกดอัดด้วยความร้อน ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงขึ้นอยู่กับตำแหน่งการเรียงตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาเกิดได้อย่างสมบูรณ์ จะต้องต้องมีพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาใน

three – phase boundary โดยพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาใน three – phase boundary ต้องมีค่ามากกว่าพื้นที่ของขั้วไฟฟ้า [Terrance, 2000]



รูปที่ 2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนลบ

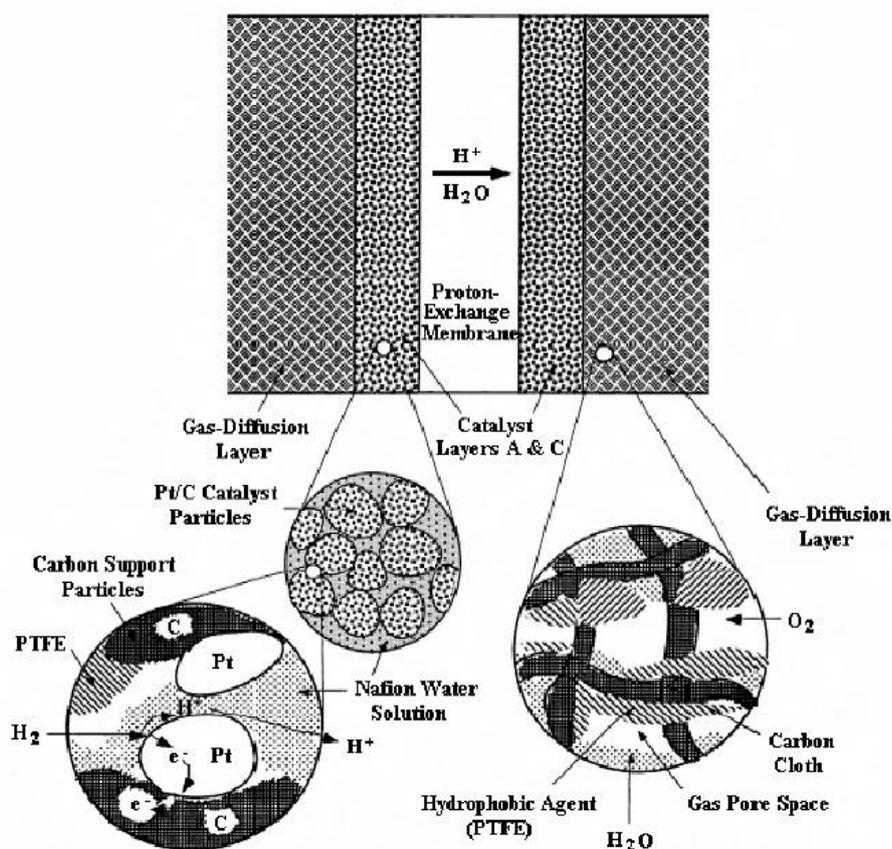
โดยส่วนใหญ่ขั้วไฟฟ้าที่นำมาประกอบเป็น MEA จะทำมาจากกระดาษหรือผ้าคาร์บอน (carbon paper or carbon cloth) โดยผ่านกระบวนการทำให้ผิวหน้าของกระดาษคาร์บอนอิมมัตว (impregnation) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบของน้ำหมึก (ink) ซึ่งประกอบไปด้วยแพลตินัมบนอนุภาคคาร์บอน เมื่อเพิ่มความแข็งแรงผสมกับสารละลาย nafion กระดาษคาร์บอนที่ยังไม่ได้ผ่านกระบวนการทำให้อิมมัตวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกว่า gas diffusion layer และเมื่อผ่านกระบวนการทำให้อิมมัตวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกว่า gas diffusion electrode จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้นี้มาประกบเข้ากับแผ่นเยื่อ ด้วยวิธีอัดด้วยความร้อนที่อุณหภูมิเข้าใกล้จุดเปลี่ยนสถานะของแผ่นเยื่อ เพื่อให้ได้ MEA ที่ต้องการ สำหรับนำไปใช้ในระบบเซลล์เชื้อเพลิง

ในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง 1 เซลล์ จะประกอบด้วยแผ่นช่องทางการไหลของแก๊สหรือเชื้อเพลิง (flow field plate) 2 อัน ประกบกับ MEA เพื่อให้เป็นช่องทางการนำแก๊สหรือเชื้อเพลิงในการเกิดปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิง 1 เซลล์ จะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าน้อยกว่า 1 โวลต์ ถ้าต้องการค่าศักย์ไฟฟ้ามากขึ้น จะต้องนำเซลล์หลาย ๆ เซลล์ มาต่ออนุกรมกัน ซึ่งเรียกเซลล์ที่ต่ออนุกรมนี้ว่า หอเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell stack) ส่วนแผ่น flow field plate ที่เชื่อมแต่ละเซลล์เข้าด้วยกันทำหน้าที่นำ

แก๊สและเป็นขั้วบวกและลบในแผ่นเดียวกัน เรียกใหม่ว่า bipolar plate คุณสมบัติที่ดีขององค์ประกอบใน MEA มีดังนี้

- ชั้นแก๊สแพร่ต้องมีความสามารถในการแพร่แก๊สสูง มีความพรุนและค่าการนำไฟฟ้าสูง
- ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) และต้องเป็นชั้นบางๆ
- เมื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนต้องมีค่าการนำโปรตอนสูง มีความต้านทานในการบวมน้ำและไม่เกิดการแพร่ของแก๊ส
- เมื่อประกอบ MEA แล้วควรมีค่าความต้านทานในการสัมผัสน้อย (low contact resistance) มีค่าความต้านทานทางขนาดน้อย (low bulk resistance) และตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี

จากคุณสมบัติที่กล่าวมาแล้ว จะเห็นได้ว่าขั้วไฟฟ้าเป็นองค์ประกอบสำคัญของ MEA ขั้วไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพดี ควรจะมีกระบวนการถ่ายโอนมวลและประจุที่ดีในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงกำลังทำงาน แสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 การถ่ายโอนแก๊ส โปรตอน และอิเล็กตรอนในขั้วอิเล็กโทรดของเซลล์เชื้อเพลิง [Jiujun Zhang, 2008]

กระบวนการถ่ายโอนทั้ง 3 ส่วนที่เกิดขึ้นในขั้วไฟฟ้า มีดังนี้

- 1) โปรตอนเคลื่อนที่จากเยื่อไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2) อิเล็กตรอนจากตัวสะสมกระแสเคลื่อนที่ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านทางชั้นแก๊สแพร่
- 3) แก๊สตั้งต้นและแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเคลื่อนที่เข้าและออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาและช่องทางเดินของแก๊ส

โปรตอน อิเล็กตรอน และแก๊สจะเป็น 3 เฟส ที่จะพบในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนของกรอกแบบขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสม คือ พยายามให้การกระจายตัวของปริมาณต่าง ๆ ในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างส่วนที่มีการถ่ายโอนของแต่ละเฟสเป็นไปด้วยดี เพื่อที่จะลดการสูญเสียในการถ่ายโอน โดยกระบวนการถ่ายโอนที่อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะส่งผลต่อการทำงานที่มีประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน MEA มีองค์ประกอบที่สำคัญ คือ อิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้า ซึ่งต้องมีคุณสมบัติและลักษณะพิเศษเฉพาะ ดังนั้นจะขอกล่าวรายละเอียดที่เกี่ยวข้อง ทั้ง 2 ส่วนต่อไป

### 2.1.6 ขั้วไฟฟ้า (electrode)

ขั้วไฟฟ้าเป็นบริเวณที่จะเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า คือ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดและปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทด ลักษณะโครงสร้างของขั้วไฟฟ้าที่ดีควรจะควรมีพื้นผิวในการเกิดปฏิกิริยาต่อหน่วยมวลของ electrocatalyst และต่อพื้นที่ของขั้วไฟฟ้ามากที่สุด มีความต้านทานในการถ่ายโอนของสารที่เกิดปฏิกิริยาทางเคมีไปยังชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาให้น้อยที่สุด คือ ควรมีความสามารถในการกระจายแก๊สตั้งต้นไปยังอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาและจัดการสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาซึ่งในที่นี้คือ น้ำ ออกไปให้มากที่สุดเพื่อป้องกันการเกิดน้ำท่วมเซลล์ให้สามารถการทำงานคงเดิมตลอดการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงหรือให้ค่าความต่างศักย์คงที่เมื่อป้อนค่ากระแสไฟฟ้าคงที่ มีความแข็งแรงเชิงกลและมีขนาดคงที่ ดังนั้นโครงสร้างชั้นแก๊สแพร่ของขั้วไฟฟ้าควรมีตัวรองรับเชิงกลและการสัมผัสกันทางไฟฟ้าที่ดี มีความพรุนสูง เพื่อช่วยในการแพร่ของแก๊สตั้งต้นและการจัดการน้ำที่เกิดขึ้น และอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นควรมีเส้นทางการถ่ายโอนโปรตอนที่ดี คือ มีความต้านทานในการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนน้อย มีค่าการนำไฟฟ้าสูง มีความสามารถในการกำจัดน้ำและมีการเชื่อมต่อทางไฟฟ้ากับวงจรภายนอก โดยการเคลื่อนที่ของสารที่เกิดขึ้นภายในขั้วไฟฟ้าจะแบ่งออกเป็น 3 ชั้นตอน โดยมีชั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้ [Appleby, 1989] ชั้นตอนแรก โมเลกุลของแก๊สเคลื่อนที่จากชั้นแก๊สแพร่ (gas diffusion layer) ไปยังบริเวณผิวหน้าระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและอิเล็กโทรไลต์ ชั้นที่ 2 แก๊สเกิดการดูดซับบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า การดูดซับของแก๊สขึ้นกับพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (specific surface area) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนขั้วไฟฟ้า ชั้นตอนสุดท้าย โมเลกุลของแก๊สเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นไอออนบวกหรือโปรตอนและน้ำ ส่วนอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่เข้าสู่หรือออกจากขั้วไฟฟ้าขึ้นอยู่กับ

ลักษณะของปฏิกิริยาและอิเล็กโทรไลต์ไม่ควรให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านด้วย สำหรับส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าจะมีดังนี้ [Litster, 2004]

#### 1) ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst layer)

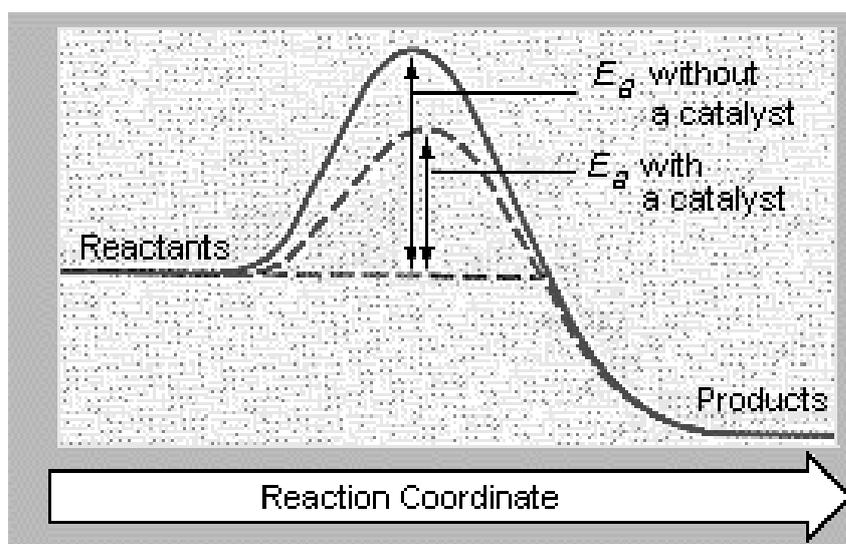
ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นส่วนสัมผัสกับเยื่อแผ่นและชั้นแก๊สแพร่โดยตรง บางครั้งเรียกส่วนนี้ว่า ชั้นที่เกิดปฏิกิริยา ทั้งขั้วแอโนดและขั้วแคโทดนั้นชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะป้อนลงไปบนเยื่อแผ่นหรือชั้นแก๊สแพร่ ในช่วงแรกเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนและสร้างขั้วไฟฟ้าขึ้นโดยใช้วิธี electrocatalyst ของเทฟลอน สร้างพันธะกับอนุภาคแพลตินัมดำ (PTFE-bound Pt black) ซึ่งจะเห็นว่าจะมีประสิทธิภาพที่ดี มีอายุการใช้งานนานและราคาไม่แพง โดยปกติชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีปริมาณแพลตินัมอยู่ 4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งมีปริมาณมาก จึงได้มีการค้นคว้าวิจัยที่จะทำการลดปริมาณการใช้แพลตินัมลงให้มีปริมาณต่ำกว่า 0.4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งต่อมาก็ได้ประสบความสำเร็จโดยการพัฒนาวิธีที่จะช่วยให้ปริมาณการใช้แพลตินัมได้มากขึ้นจากวิธีการพอกพูน (deposited method) และสามารถพัฒนาวิธีทำให้ปริมาณการใช้แพลตินัมลดลงอยู่ที่ประมาณ 0.014 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งทำให้ช่วยลดค่าใช้จ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนด้วย

#### 2) ชั้นแก๊สแพร่ (gas diffusion layer)

ชั้นแก๊สแพร่ที่ใช้ต้องแน่ใจว่า สามารถให้แก๊สตั้งต้นแพร่ผ่านไปยังชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพและหน้าที่ของชั้นแก๊สแพร่ยังรวมไปถึงการจัดการน้ำ การสะสมกระแส เป็นตัวรองรับทางกลและการนำความร้อน นอกจากนี้ชั้นแก๊สแพร่ยังมีสมบัติเป็นตัวนำไฟฟ้าที่สามารถถ่ายโอนอิเล็กตรอนเข้าและออกจากชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปกติชั้นแก๊สแพร่จะสร้างขึ้นมาจากกระดาษคาร์บอนที่มีรูพรุน (porous carbon paper หรือ carbon cloth) โดยจะมีความหนาแตกต่างกันอยู่ระหว่าง 100-300 ไมโครเมตร โดยคาร์บอนเหล่านี้จะถูกปรับปรุงให้มีคุณสมบัติในการชอบน้ำและไม่ชอบน้ำ ซึ่งจะถูกลอกแบบให้ทำงานได้กับเซลล์เชื้อเพลิงและระบบจัดการน้ำได้โดยเฉพาะ โดยชั้นคาร์บอนที่มีรูพรุนซึ่งมีสมบัติชอบและไม่ชอบน้ำนั้นจะใช้ในชั้นแก๊สแพร่บนด้านชั้นที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งภายในชั้นแก๊สแพร่ก็ยังประกอบไปด้วยเทฟลอนทาอยู่เพื่อให้แน่ใจว่ามีรูพรุนของชั้นนี้จะไม่เกิดน้ำท่วม (flooding) ในบริเวณนี้ คือ ถ้าชั้นแพร่มีความหนาแน่นมาก จะมีผลต่อการแพร่ของเชื้อเพลิงและการสะสมน้ำที่ขั้วไฟฟ้าทำให้เกิดปัญหาน้ำท่วมเซลล์ เป็นผลทำให้กระแสไฟฟ้ามีค่าลดลง ในขณะที่ถ้าชั้นแพร่มีความบางมาก ๆ ความหนาจะมีผลต่อความต้านทานและการแพร่ของแก๊ส การที่ชั้นแพร่บางช่วยในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ไอออนและแก๊สให้ดีขึ้น เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาสัมผัสกับตัวไฟฟ้าได้โดยตรง

### 2.1.7 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นสารที่เติมลงไปในปฏิกิริยาในจำนวนน้อยมาก เมื่อเทียบกับสารตั้งต้นมีผลทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างมากในขณะที่สารนั้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นได้ โดยการเปลี่ยนแปลงกลไกในการเกิดปฏิกิริยาทำให้พลังงานกระตุ้น (activation energy) ที่ต้องการสำหรับการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลง ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 บทบาทหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีต่อผลพลังงานกระตุ้น

ปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะถูกรเรียกว่า ปฏิกิริยาเชิงเร่ง (catalytic reaction) ซึ่งสามารถจำแนกออกโดยการพิจารณาถึงวัฏภาคที่มีอยู่ในระบบซึ่งแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือ ปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalyst reaction) เป็นปฏิกิริยาเชิงเร่งที่มีสารตั้งต้นจะอยู่ในสถานะของเหลวและแก๊ส ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยามักอยู่ในสถานะของแข็ง สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงจะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนซึ่งสามารถใช้ Pt, Pd, Ni และ Fe เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง Pt เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจับกับแก๊สไฮโดรเจนได้ดีมาก ทำให้โมเลกุลของไฮโดรเจนแตกเป็นอะตอม ซึ่งอะตอมของไฮโดรเจนมีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยามากและยิ่งพื้นที่ผิวมากปฏิกิริยาก็ยิ่งเกิดได้เร็วขึ้น

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีด้วยกันหลายวิธี แต่จะขอกล่าวถึงวิธีการเตรียมโดยวิธีการแพร่ซึมหรือการฝังโดยตรง (impregnation) เพราะเป็นวิธีที่ง่ายในการเตรียม โดยมีขั้นตอน ดังนี้ คือ การเตรียมพื้นผิว (precursor) หรือการทำให้สะอาดโดยทำในตัวกลางที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (aqueous medium) ขั้นตอนการทำให้แห้ง (drying) ขั้นตอนการทำแคลซิเนชัน (calcinations)

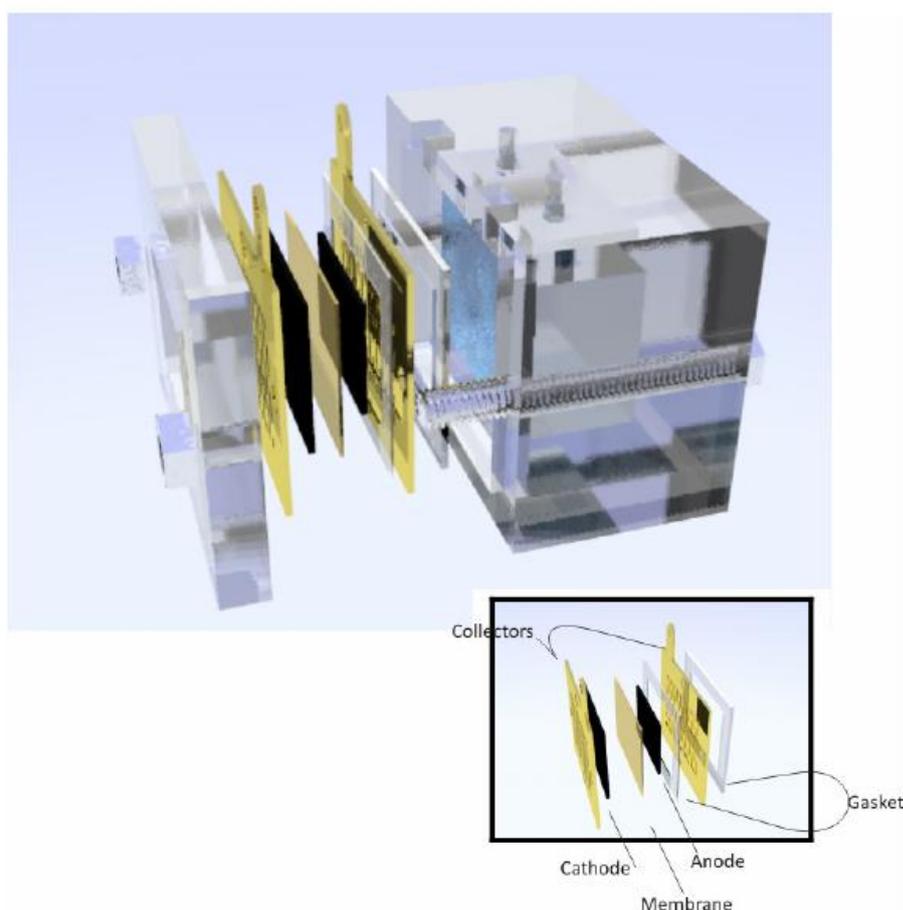
เป็นการเผาให้เป็นถ่านและขั้นตอนสุดท้ายคือ การทำปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของโลหะนั้นขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้หากใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นของโลหะสูง แนวนอนจะทำให้เกิดอนุภาคขนาดใหญ่ ส่วนพื้นที่ผิวของรูพรุนซึ่งเป็นพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนกับปริมาตรของรูพรุน อัตราเร็วของปฏิกิริยาคะตะไลซิสเป็นสัดส่วนกับพื้นที่ผิวของส่วนที่ไวต่อปฏิกิริยา (active phase) ดังนั้นในการเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาคะตะไลซิสจึงจำเป็นต้องทำให้อนุภาคของสารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดเล็กที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ ค่าการกระจาย (dispersion) หรือ สัดส่วนพื้นที่ผิว (fraction exposed) มาก สำหรับโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญได้แก่ โลหะโนเบล ซึ่งมีราคาแพงมาก แต่มีความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสูง เช่น แพลตินัม พัลลาเดียม เป็นต้น

ขั้นตอนการทำให้แห้งมีความสำคัญมากต่อการกระจายตัวของโลหะบนผิวของแกนพวย หากการทำให้แห้งเป็นไปอย่างช้าๆ จะทำให้เกลือของโลหะถูกเคลื่อนย้ายมาบริเวณปากรูพรุน ซึ่งทำให้การกระจายตัวของโลหะบนผิวของแกนพวยไม่สม่ำเสมอ แต่ถ้าต้องการให้เกิดการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างสม่ำเสมอ (uniform distribution) บนแกนพวย จะต้องระเหยไล่ตัวทำละลายอย่างรวดเร็วในขั้นตอนการทำให้แห้ง โดยใช้อุณหภูมิระหว่าง 100-200 องศาเซลเซียส สำหรับข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะชนิดที่มีแกนพวย ได้แก่ การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดการหรือเตรียมขึ้นได้ง่ายและปลอดภัย สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกิริยาหลายชนิด อนุภาคที่เป็นโลหะสามารถถูกแยกจากกันได้อย่างดีโดยกรอบแบบซินเทอริง (sintering) แกนพวยของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเตรียมขึ้นโดยการนำเอาตัวโปรโมเตอร์ (promoter) ไปติดต่อเข้ากับโลหะ หลังจากขั้นตอนการทำให้แห้ง คือ การทำแคลซิเนชันหรือการเผาเป็นการปรับปรุงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ความร้อนเพื่อให้อยู่ในรูปแบบที่ต้องการใช้งาน การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้ในหลายบรรยากาศของแก๊ส การเผาในบรรยากาศที่มีอากาศหรือออกซิเจนทำให้โลหะอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ หรือการเผาในบรรยากาศแก๊สเฉื่อยเพื่อป้องกันไม่ให้โลหะทำปฏิกิริยากับแก๊สอื่นภายนอก ขั้นตอนการเผาทำขึ้นเพื่อเป็นการไล่สารประกอบอื่นๆจากขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น สารประกอบออกแกนิคส์และไอออนอื่นๆ ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ภายหลังจากขั้นตอนนี้ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ เวลา และบรรยากาศของแก๊สที่ใช้ในการเผา เนื่องจากการเผาในภาวะที่ไม่เหมาะสมสามารถทำให้เกิดการจับตัวกันเป็นก้อนของโลหะและลดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลง

สำหรับขั้นตอนสุดท้ายของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ การรีดักชัน ทำโดยการผ่านแก๊สไฮโดรเจนเพื่อให้เกิดการรีดักชันสารประกอบออกไซด์ เช่น ออกซีคลอไรด์ (oxychloride) ที่ได้จากรีดของโลหะคลอไรด์ เช่น กรด chloroplatinic เพื่อให้โลหะอยู่ในสภาพโลหะที่สมบูรณ์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อมีการผ่านแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปทำปฏิกิริยารีดักชัน คือ  $M^{n+} + n/2H_2 = M^0 + nH^+$

### 2.1.8 การประกบเซลล์เดี่ยว (single cell) ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยน

เซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยน จะมีส่วนประกอบ คือ แผ่น MEA ที่ถูกประกบด้วยแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าโดยในแต่ละด้านของแผ่น MEA จะป้องกันการรั่วของแก๊สหรือของเหลวโดยใช้ประเก็น (gasket) ซึ่งแก๊ส(ของเหลว)ที่ให้กับเซลล์เชื้อเพลิงจะกระจายไปทั่วผิวหน้าของ MEA โดยจะเว้นช่องทางเดินของแก๊ส(ของเหลว)บนผิวหน้าของแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า ซึ่งแผ่นประเก็นจะประกบในแต่ละด้านของ MEA โดยจะเว้นไว้สำหรับขั้วไฟฟ้าหรือบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา (action area) โดยองค์ประกอบของเซลล์เดี่ยว [Bambagioni Valentina, 2010] แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 องค์ประกอบของเซลล์เดี่ยวของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนลบ

การป้องกันการรั่วที่มีประสิทธิภาพจะต้องมีพื้นที่ของเยื่อตรงบริเวณของของแผ่น MEA เหลือพอสำหรับการประกบกับแผ่นประเก็นพร้อมกับการยึดตรึงที่แน่นหนาด้วย โดยจะมีผลโดยตรงต่อความต้านทานในการสัมผัส (contact resistance) ขององค์ประกอบภายในเซลล์เชื้อเพลิง ถ้าการสัมผัสกันไม่แน่นสนิทจะมีผลให้เกิดการลดทอนความต่างศักย์ (voltage drop) อย่างรวดเร็วขณะเกิด

การดึงกระแสจากตัวต้านทานภายนอกและถัดจากแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าจะมีแผ่นปิดท้าย ( end plate) ในแต่ละด้านของตัวเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อช่วยเสริมความแข็งแรงอีกชั้นหนึ่ง

### 2.1.9 โพลาริเซชัน (Polarization)

เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงถูกต่อเข้ากับวงจรภายนอกและมีการป้อนเชื้อเพลิงให้กับเซลล์เชื้อเพลิง เซลล์เชื้อเพลิงจะผลิตกระแสไฟฟ้าจ่ายให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้านั้นๆ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าน้อยกว่าค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎี ซึ่งในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนกับแก๊สออกซิเจนจะได้ค่าความต่างศักย์ตามทฤษฎีประมาณ 1.23 โวลต์ ซึ่งผลต่างระหว่างค่าความต่างศักย์จริงที่จ่ายให้กับวงจรภายนอกกับค่าความต่างศักย์ตามกระบวนการผันกลับได้ตามหลักของอุณหพลศาสตร์ เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (overpotential) การลดลงของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจากค่าจริงเกิดในกระบวนการที่เรียกว่า โพลาริเซชัน (polarization) โดยการเกิดโพลาริเซชันนั้นจะเกิดขึ้นทั้งที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทดทำให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ได้ลดลง โดยศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้จริง ( $E_{cell}$ ) สามารถเขียนได้ดังสมการ

$$E_{cell} = E_{cell}^0 - I \mathcal{E}_c - I \mathcal{E}_a - IR$$

โดยที่

$E_{cell}$  = ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน (โวลต์)

$\mathcal{E}_c$  = ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแคโทด (โวลต์)

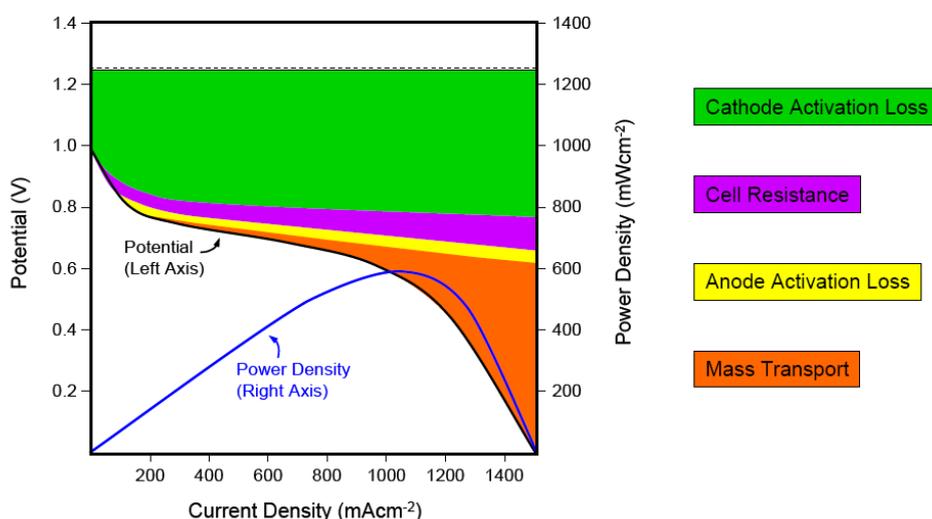
$\mathcal{E}_a$  = ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนด (โวลต์)

$IR$  = เทอมของศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่เกิดจากความต้านทานภายในเซลล์เชื้อเพลิง (โวลต์)

เมื่อนำศักย์ไฟฟ้าเก็บค่าความหนาแน่นกระแสที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงมาเขียนกราฟโพลาริเซชันจะได้ดังแสดงในรูปที่ 2.7

จากรูปที่ 2.7 แสดงการเกิดโพลาริเซชันจะพบว่า ที่ค่าความหนาแน่นกระแสเท่ากับศูนย์ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จะมีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎีโดยเรียกค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (open-circuit potential) ซึ่งเกิดจากการแพร่ข้ามฝั่งของแก๊ส (cross over) ระหว่างขั้วแอโนดและขั้วแคโทดผ่านเยื่อแผ่นเมื่อแก๊สข้ามไปยังอีกฝั่งหนึ่งจะมีการเกิดปฏิกิริยากับผิวขั้วไฟฟ้า ตัวอย่างเช่น เมื่อแก๊สไฮโดรเจนแพร่ข้ามไปยังขั้วแคโทดผ่านทางแผ่นเยื่อแลกเปลี่ยนประจุกับฝั่งขั้วแคโทดมีแก๊สออกซิเจน แก๊สทั้งสองจึงเกิดการทำปฏิกิริยาภายในขั้วแคโทดเดียวกัน ส่งผลให้เกิดกระแสไฟฟ้าภายใน (internal current) ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเกิดขึ้นที่ขั้วแคโทด เช่นเดียวกับฝั่งแอโนดที่มีการแพร่ข้ามของออกซิเจน ก็เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนดเช่นเดียวกัน จึงทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้มีค่าลดลง เมื่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น จากรูปที่ 2.7 จะพบว่าการลดลงของศักย์ไฟฟ้าซึ่งเกิดจากการโพลาริเซชัน โดยเมื่อสังเกตจากกราฟจะพบว่า สามารถแบ่งช่วงการเกิดโพลาริเซชันออกได้เป็น 3 ช่วง คือ โพลาริเซชันทางเคมี (chemical polarization) โพลาริ

เซชันเนื่องจากความต้านทาน (resistance polarization) และโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (concentration polarization) โดยโพลาริเซชันทางเคมีเกิดเนื่องจากผลของกระบวนการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ลดลงไปเนื่องมาจากอัตราเร็วของปฏิกิริยา ส่วนจะลดลงมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิง ถ้าอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีมีค่าต่ำจะเกิดโพลาริเซชันในทางเคมีมาก มีวิธีแก้ไขคือ เพิ่มพลังงานโมเลกุลของสารตั้งต้นให้มากขึ้น เช่น เพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น แต่วิธีดังกล่าวไม่สามารถใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนได้ เพราะเยื่อแลกเปลี่ยนไม่สามารถทนอุณหภูมิสูงมากๆ ได้ วิธีที่เหมาะสม คือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง



รูปที่ 2.7 โพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อ

โพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทานเกิดขึ้นจากความต้านทานที่เพิ่มขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงในแต่ละส่วน เช่น การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่บริเวณขั้วไฟฟ้าและที่บริเวณแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า ความต้านทานในการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเยื่อวิธีในการลดโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน ในส่วนของขั้วไฟฟ้าทำได้โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวสะสมกระแสไฟฟ้าให้มีค่าการนำไฟฟ้าสูงๆ เพื่อลดแรงต้านทานในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ส่วนของอิเล็กโทรไลต์การออกแบบให้มีขนาดบางเพื่อลดระยะทางในการเคลื่อนที่ของโปรตอนหรือเพิ่มความขึ้นในอิเล็กโทรไลต์จะทำให้การเคลื่อนที่ของโปรตอนเป็นไปได้ง่ายขึ้น โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นเกิดจากเชื้อเพลิงหรือตัวออกซิไดซ์ถูกใช้ไปอย่างรวดเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า ทำให้ความเข้มข้นหรือความดันของสารตั้งต้นลดลงเนื่องจากสารไม่สามารถแพร่ผ่านชั้นต่างๆ เข้าไปที่ผิวขั้วไฟฟ้าเพียงพอต่อ

ความต้องการในการเกิดปฏิกิริยา เป็นผลทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงตามสมการเนินสต์ ในกรณีที่ใช้แก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์มักจะไม่มีปัญหาที่เกิดขึ้น แต่เมื่อใช้อากาศเป็นตัวออกซิไดซ์จะเกิดปัญหานี้เนื่องจากในอากาศมีความเข้มข้นของออกซิเจนน้อยกว่า ดังนั้นเมื่อใช้อากาศเป็นตัวออกซิไดซ์จำเป็นจะต้องมีการออกแบบช่องทางเติมแก๊สให้อากาศสามารถสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าได้อย่างเต็มที่ เพื่อให้แก๊สออกซิเจนที่อยู่ในอากาศสามารถแพร่เข้าไปยังบริเวณขั้วไฟฟ้าให้มากที่สุด ส่วนทางด้านไฮโดรเจนก็มีโอกาสที่ทำให้เกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นได้เช่นกัน เกิดจากในกรณีที่ใช้ไฮโดรเจนที่ใช้เป็นไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิง (reforming) ที่ไม่สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนให้กับระบบได้อย่างต่อเนื่อง ทำให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนบริเวณขั้วไฟฟ้าลดลงทำให้ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินมากขึ้น

## 2.2. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

แผ่นเยื่อแบบแอลคาไลแลกเปลี่ยนไอออนลบได้รับความนิยมมากขึ้นในการนำมาประกอบเป็นเซลล์เชื้อเพลิง เพราะสามารถนำโลหะที่ไม่ใช่แพลตินัมมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าได้ ช่วยให้การข้ามผ่านของเอทานอลข้ามเซลล์ได้น้อยลง และทำให้น้ำไม่ท่วมเซลล์ ในปัจจุบันได้มีผู้ศึกษา ถึงการเตรียม เยื่อแบบแอลคาไลน์แลกเปลี่ยนไอออนลบมากขึ้น

Fang และ Shen (2006) ได้คิดวิธีแบบใหม่ในการเตรียมแผ่นเยื่อชนิด poly(phthalazonon ether sulfone ketone) สำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลที่ป้อนด้วยแอลกอฮอล์โดยตรง เตรียมได้โดยการเชื่อมต่อหมู่ chloromethyl และ หมู่ quaternary ammonium เข้ากับพอลิเมอร์จากการศึกษาพบว่า แผ่นเยื่อแบบแอลคาไลแลกเปลี่ยนไอออนลบนี้มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่สูง การข้ามผ่านของแอลกอฮอล์น้อยและสามารถทนต่ออุณหภูมิได้ถึง 150 °C

Park และคณะ (2008) ได้เตรียมแผ่นเยื่อแบบแอลคาไลแลกเปลี่ยนไอออนลบเพื่อใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไล เตรียมได้โดยผ่านปฏิกิริยา chloromethylation และ amination โดยใช้ polysulfone เป็นพอลิเมอร์ตั้งต้น ใช้ Pt/C และ Ag/C เป็นขั้วแอโนดและแคโทด ตามลำดับ จากการศึกษาพบว่า การเตรียม แผ่นเยื่อ แบบแอลคาไลแลกเปลี่ยนไอออนลบที่ใช้ส่วนผสมระหว่าง trimethylamine (TMA) และ *N,N,N',N'*- tetramethyl-1,6-hexanediamine (TMHDA) จะให้ค่าสภาพการนำไฮดรอกซิลไอออนและสภาพทนความร้อนสูงกว่าแบบอื่น ๆ และจากการทดสอบเซลล์ด้วยแผ่นเยื่อแบบแอลคาไลแลกเปลี่ยนไอออนลบ ที่มี 0.5 mg cm<sup>-2</sup> Pt/C เป็นขั้วแอโนดและมี 2 mg cm<sup>-2</sup> Ag/C เป็นขั้วแคโทด พบว่าให้ความหนาแน่นของกระแสอยู่ในระหว่าง 28-30 mW cm<sup>-2</sup>

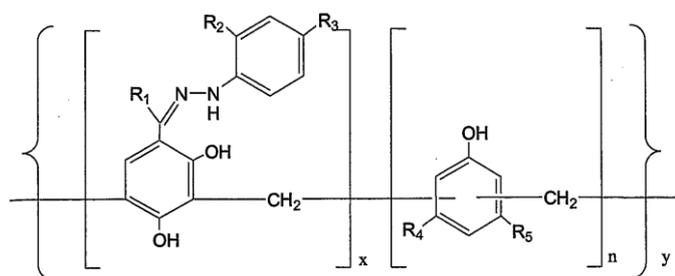
Lu, Pan, Huang และ Lu (2008) ได้ทำการศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นเยื่อโดยใช้พอลิเมอร์ที่มีการนำโดยไฮดรอกไซด์ไอออนและใช้โลหะผสมโครเมียม-นิกเกิล และ โลหะเงิน เป็นขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ตามลำดับ ซึ่งจากการศึกษาได้ผลเป็นที่น่าพอใจโดยไม่ต้องใช้โลหะแพลตินัมหรือโลหะที่มีค่าในการทำเป็นขั้วไฟฟ้า

Wang, Weng, Chu, Chen และ Xie (2009) ได้เตรียมแผ่นเยื่อแบบแอลคาไลแลกเปลี่ยนไอออนลบโดยใช้ polysulfone เป็นสารตั้งต้น จากการศึกษาพบว่าวิธีการ quaternization จะเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของไอออน ให้มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องเท่ากับ  $3.1 \times 10^{-2}$  s/cm ถ้าหากอุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าสภาพการนำไฟฟ้าก็เพิ่มขึ้นตามและเพิ่มถึง  $7.33 \times 10^{-2}$  s/cm อีกทั้งยังทนสภาพความเข้มข้นของ KOH ถึง 8 โมลาร์ที่อุณหภูมิห้อง

สำหรับการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไร้แพลตินัมนั้นได้มีการศึกษากันอย่างต่อเนื่องเช่นกัน

Gamburzev, Petrov และ Appleby (2002) ได้เตรียมขั้วอิเล็กโทรดซึ่งมีโลหะเงินไปเกาะบนแผ่นคาร์บอนชนิดต่าง ๆ และทำการทดสอบเซลล์ แผ่นเยื่อ แบบแอลคาไลโดยใช้อากาศ (ออกซิเจน) ในสภาวะที่ความเข้มข้นของ KOH เป็น 7 โมลาร์ เป็นอิเล็กโทรไลต์ จากการศึกษาพบว่าคาร์บอนที่เป็นตัวรองรับ (Vulcane XC-72) โลหะเงินมีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เป็นอย่างมาก แต่ถ้าจะให้การใช้งานยาวนานขึ้นและคงทนต่อสภาวะแวดล้อมของการใช้งาน จะต้องใช้คาร์บอนที่เป็นตัวรองรับชนิด Graphite 287

Bert และ Bianchini (2004) ได้ทำขั้วอิเล็กโทรดที่ไม่ใช่โลหะแพลตินัมเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแอลกอฮอล์ โดยนำไปใช้แทนขั้วแอโนดและแคโทด สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน โดยใช้ 4-[1-[2,4-di(substituted)-phenyl]-hydrazono]-alkyl-benzene-1,3-diol เป็นสารตั้งต้น จะได้พอลิเมอร์มีสูตรโครงสร้างดังนี้



จากนั้นนำสารประกอบของโลหะที่ต้องการผสมลงไปในพอลิเมอร์ โดยผ่านกระบวนการไพโรไลซ์ (pyrolysed) จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับนำไปใช้ต่อไป จากตัวอย่างที่ใช้ที่มีองค์ประกอบของธาตุเหล็ก โคบอลต์และนิกเกิลเป็นขั้วแอโนดและธาตุนิกเกิลเป็นขั้วแคโทด พบว่าสมรรถนะของเซลล์ที่เตรียมได้มีค่าความหนาแน่นของกระแสเท่ากับ  $160 \text{ mW/cm}^2$  และความต่างศักย์ 1.13 โวลต์ ที่อุณหภูมิและความดันปกติ

Tianhong และคณะ (2006) ได้เตรียมขั้วอิเล็กโทรดที่ไม่ใช่โลหะแพลตินัม เพื่อนำไปใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอล ทดแทนขั้วแคโทด โดยนำไทเทเนียมไดออกไซด์ไปเกาะติดบนแผ่นคาร์บอนและอีกแบบหนึ่ง คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ผสมกับสารประกอบแมกโคไซด์ของโลหะทรานซิชันในสารละลายอินทรีย์ไปเกาะบนแผ่นคาร์บอนโดยผ่านกระบวนการให้ความร้อนแก่ขั้วที่อุณหภูมิระหว่าง  $100 - 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$  จึงได้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอิเล็กโทรด จากการนำไปทดสอบประสิทธิภาพพบว่าให้ประสิทธิภาพที่ดีและราคาถูกกว่า

Park และคณะ (2007) เตรียมอิเล็กโทรดที่ประกอบด้วยโลหะรูทีเนียม (Ru) และโลหะโรเดียม (Rh) นำไปใช้แทนขั้วโลหะแพลตินัม โดยส่วนประกอบอื่น ๆ ของตัวเซลล์เชื้อเพลิงยังเหมือนเดิม ผลการศึกษาพบว่า โลหะผสมรูทีเนียมและโรเดียมไม่เพียงแต่จะให้ผลต่อปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่ดี ยังคงให้ความคงทนต่อการกัดกร่อนของเมทานอล

Cao และคณะ (2007) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีส่วนผสมของแพลตินัม และ รูทีเนียม เกาะติดบนแผ่นคาร์บอน เป็นขั้วแอโนด ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ir}_3\text{Sn}$  และ  $\text{Ir}$  เกาะติดบนแผ่นรองรับคาร์บอน โดยวิธีที่ไม่ยุ่งยาก คือ เตรียมด้วย  $\text{NaBH}_4$  ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์โดยมีเอทิลไกลคอลภายใต้สภาวะอุณหภูมิห้อง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นผลึกขนาดเล็ก ๆ และได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปศึกษาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแพลตินัมเป็นส่วนประกอบ ( $\text{Pt/C}$  และ  $\text{Pt}_3\text{Sn/C}$ ) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะ  $\text{Ir}$  อยู่จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้วแอโนดได้ดีกว่าตัวเร่งที่มีแพลตินัมเป็นส่วนประกอบอยู่ ซึ่งสามารถที่จะนำไปใช้ทำขั้วแอโนดได้ดีในเซลล์เชื้อเพลิงที่ป้อนด้วยเอทานอลโดยตรง

Park และคณะ (2008) ได้ศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงที่ป้อนด้วยเอทานอลโดยตรงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{PtRu/C}$  เป็นขั้วแอโนด ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiCoFe}$  (NCF) เป็นขั้วแคโทด และมี Nafion 117 เป็นเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยทำการทดลองเปรียบเทียบกับขั้ว  $\text{Pt/C}$  (CAP) ที่จัดซื้อ มา พบว่า การลดลงของความต่างศักย์ของเซลล์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา NCF น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CAP สำหรับที่สถานะของความเข้มข้น เอทานอลสูง ๆ ตัวเร่งปฏิกิริยา NCF จะทำให้การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแคโทดลดลงเพียงเล็กน้อย เมื่อเอทานอลสามารถเกิดการข้ามเยื่อบาง (Ethanol crossover) Nafion 117 ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

Bert และคณะ (2008) ได้เตรียมขั้วแอโนดด้วยโลหะที่ไม่ใช่แพลตินัม โลหะที่ใช้มี โลหะนิกเกิล โคบอลต์ เหล็ก แพลเลเดียม โดยระบบตัวเร่งโลหะหนึ่งธาตุ ระบบตัวเร่งโลหะสองธาตุ ระบบตัวเร่งโลหะสามธาตุและระบบตัวเร่งสี่ธาตุ เช่น Ni, NiCo, NiPd, NiCoPd, NiCoFe, NiCoFePt เทียบกับระบบที่มีโลหะแพลตินัม เช่น NiPt, NiCoPt, NiCoFePt พบว่าระบบที่มีตัวเร่งโลหะสี่ธาตุ จะให้ค่าความหนาแน่นของกระแสสูงกว่าระบบตัวเร่งโลหะสามธาตุ สองธาตุ และหนึ่งธาตุ ตามลำดับ และจากการเปรียบเทียบกันระหว่างขั้วแอโนดที่ไม่ใช่แพลตินัม กับที่มีโลหะแพลตินัมเป็นส่วนผสม พบว่าค่าความหนาแน่นของกระแสขั้วที่ไม่ใช่แพลตินัมเป็นส่วนผสมจะต่ำกว่าขั้ว ที่ใช้แพลตินัมเป็นส่วนผสม