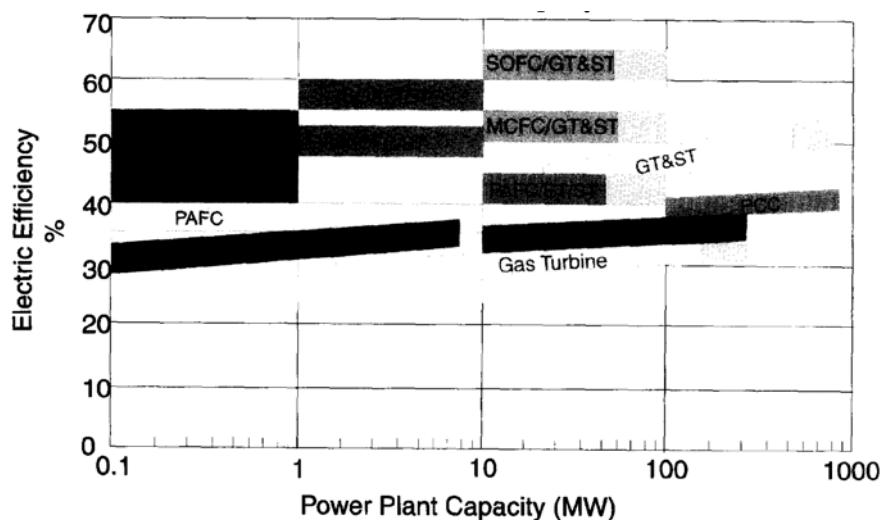


บทที่ 2

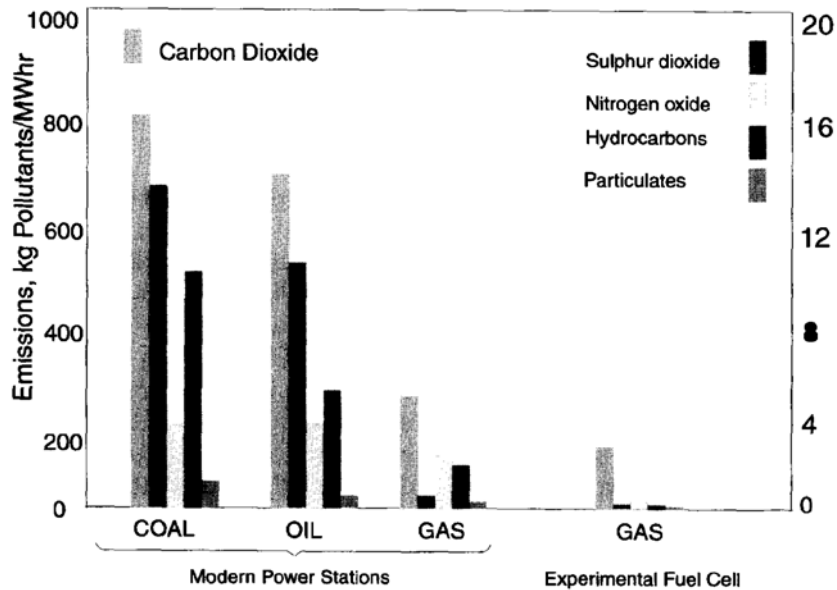
เอกสารที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

2.1 ลักษณะทั่วไปและประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการผลิตพลังงานโดยทำการเปลี่ยนจากแก๊สเชื้อเพลิง เช่น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สธรรมชาติ เป็นต้น ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยใช้กระบวนการทางเคมี ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงคือ ประสิทธิภาพการให้พลังงานของเซลล์เชื้อเพลิงไม่ขึ้นอยู่กับวัฏจักรคาร์โนต์ (Carnot cycle) ของความร้อนภายในอุปกรณ์เซลล์เชื้อเพลิง และให้มลพิษน้อยมากเมื่อเทียบกับอุปกรณ์ให้พลังงานประเภทอื่นๆ ลักษณะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจะใกล้เคียงกับแบตเตอรี่ แต่ไม่ต้องทำการชาร์จประจุและสามารถให้กระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องเมื่อป้อนเชื้อเพลิงอย่างต่อเนื่อง จากข้อดีเซลล์เชื้อเพลิงมีอยู่หลายประการ จึงทำให้มีการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงอย่างรวดเร็ว โดยช่วงเริ่มต้นเน้นการพัฒนาเพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานในยานอวกาศและการทำงานของกองทัพ แต่ด้วยประสิทธิภาพในการให้พลังงานสูงดังแสดงในรูปที่ 2.1 และเป็นแหล่งพลังงานที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมดังแสดงในรูปที่ 2.2 จึงได้มีการพัฒนาให้สามารถผลิตพลังงานสำหรับใช้ระบบอุตสาหกรรมและการผลิตพลังงานระดับครัวเรือนเพื่อเป็นแหล่งพลังงานหลักในอนาคต [1]

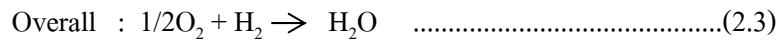
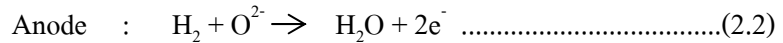
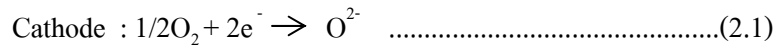


รูปที่ 2.1 ประสิทธิภาพการให้พลังงานของเซลล์เชื้อเพลิงเปรียบเทียบกับอุปกรณ์ผลิตพลังงานแบบอื่น [1]

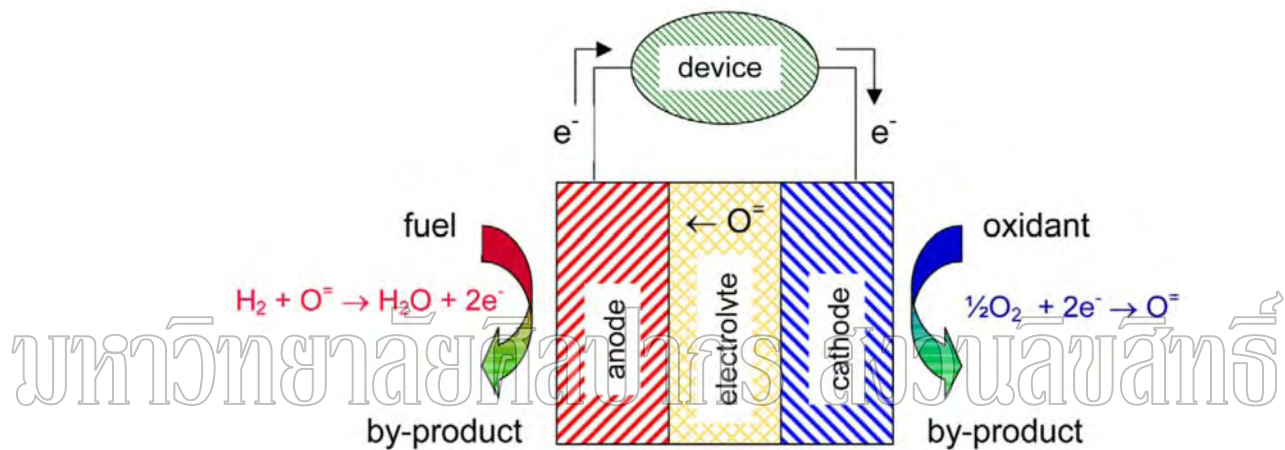
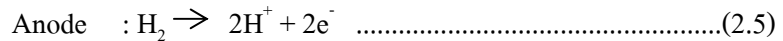
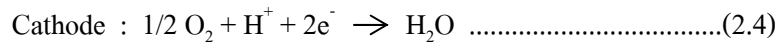


รูปที่ 2.2 มลพิษที่ถูกปล่อยออกมาจากระบบการผลิตพลังงานแบบต่าง ๆ [1]

เซลล์เชื้อเพลิงมีส่วนประกอบหลัก 3 ส่วน [2] ได้แก่ อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ขั้วแคโทด (Cathode) และขั้วแอโนด (Anode) แสดงดังรูปที่ 2.3 ซึ่งจะเรียกลักษณะการประกอบดังกล่าวว่า Membrane-Electrode Assembly (MEA) หรือเรียกอีกอย่างว่า เซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว โดยที่แก๊สเชื้อเพลิงจะเคลื่อนที่สู่บริเวณขั้วแอโนดแล้วจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ในขณะเดียวกันจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ของแก๊สออกซิแดนท์ (Oxidant) ที่ขั้วแคโทด ลักษณะการดำเนินไปของปฏิกิริยาเคมีจะทำให้เกิดการรวมตัวของอะตอมออกซิเจนและไฮโดรเจนจนกลายเป็นน้ำ ซึ่งกล่าวได้ว่าเป็นกระบวนการเผาไหม้ทางเคมี โดยที่จะต้องทำการแยกแก๊สเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิแดนท์ออกจากกันด้วยอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งอิเล็กโทรไลต์ดังกล่าวจะยินยอมให้ประจุที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีผ่านได้ ยกตัวอย่างเช่น ประจุของออกซิเจน (O^{2-}) จะเกิดขึ้นจากแก๊สออกซิเจนซึ่งเป็นแก๊สออกซิแดนท์ เดินทางไปรับอิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทดแล้วกลายเป็นประจุของออกซิเจน หลังจากนั้นจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปทำปฏิกิริยาเคมีกับแก๊สไฮโดรเจน จะได้อิเล็กตรอนและน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ที่ขั้วแอโนด โดยมีสมการปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นดังนี้



แต่ในกรณีอิเล็กโทรไลต์ที่สามารถนำประจุบวกจะมีสมการเคมีสำหรับปฏิกิริยาเคมีดังนี้



รูปที่ 2.3 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงประกอบไปด้วย อิเล็กโทรไลต์ แอโนด และ แคโทด และ การเกิดปฏิกิริยาเคมีขั้วแอโนดและแคโทด โดยที่สมการปฏิกิริยาเคมีรวมคือ $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ โดย ที่อิเล็กโทรไลต์สามารถนำประจุของออกซิเจนได้ [2]

จากรูปที่ 2.3 พบว่าอิเล็กตรอนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีจะเคลื่อนที่ผ่านไปสู่อุปกรณ์ที่ต้องการ พลังงานไฟฟ้าแล้วจะเดินทางกลับเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงเพื่อให้สมการเคมีเกิดการสมดุล ประจุที่ สามารถเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์มีอยู่หลายชนิดได้แก่ ประจุบวกหรือโปรตอน (Protons, H^+) ประจุ ไฮโดรเนียม (Hydronium ion, H_3O^+) ประจุไฮดรอกไซด์ (Hydroxide ion, OH^-) ประจุออกไซด์ (Oxide ion, O^{2-}) ประจุคาร์โบเนต (Carbonate ion, CO_3^{2-}) ในปัจจุบันนิยมใช้ประจุที่อิเล็กโทรไลต์ยินยอมให้ เคลื่อนที่ผ่านได้เป็นพื้นฐานในการแบ่งประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง โดยทั่วไปแล้วอิเล็กโทรไลต์จะมี สถานะเป็นของแข็งหรือของเหลวขึ้นอยู่กับการใช้งานและอุณหภูมิการทำงาน จากตารางที่ 2.1 แสดงถึง

ประเภทของอิเล็กโทรไลต์ ประเภทของประจุที่อิเล็กโทรไลต์สามารถยินยอมให้เคลื่อนที่ผ่าน ประเภทเชื้อเพลิง และอุณหภูมิการทำงาน ซึ่งที่อุณหภูมิการทำงานดังกล่าวก็จะเป็นตัวกำหนดค่าความสามารถในการนำประจุของวัสดุอิเล็กโทรไลต์นั้นได้ นอกจากนี้อุณหภูมิการทำงานที่ต่างกันจะเหมาะสมสำหรับการทำงานที่ต่างกัน เช่น เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูงก็จะไม่เหมาะสมสำหรับนำไปใช้กับอุปกรณ์ที่ต้องเคลื่อนที่ แต่ข้อดีของเซลล์ประเภทนี้คือ สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการให้พลังงานได้โดยการนำความร้อนที่ให้ไปกลับมาใช้ใหม่ และข้อดีอีกประการคือ สามารถใช้งานกับเชื้อเพลิงได้หลายประเภทมากกว่าเซลล์ที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำเนื่องจาก ที่อุณหภูมิสูงขั้วไฟฟ้า (Electrode) ทั้งสองจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีสูง การพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงในปัจจุบันเน้นไปที่เซลล์เชื้อเพลิงประเภทที่มีอิเล็กโทรไลต์มีสถานะของแข็งมากกว่าของเหลว เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์ที่มีสถานะของแข็งมีความเสถียรและทนต่อการกัดกร่อนได้ดีกว่าของเหลว ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอิเล็กโทรไลต์แบบออกไซด์แข็งและพอลิเมอร์แข็งจึงได้รับความสนใจ

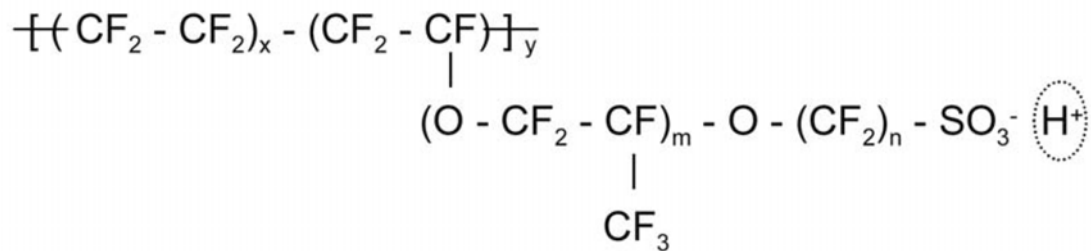
ตารางที่ 2.1 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงและสมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ [2]

ชนิด	อุณหภูมิ (°C)	เชื้อเพลิง	อิเล็กโทรไลต์	ไอออนเคลื่อนที่
PEM ^a : polymer electrolyte membrane fuel cell	70-110	H ₂ , CH ₃ OH	Sulfonated polymer (Nafion TM)	(H ₂ O) _n H ⁺
AFC : alkaline fuel cell	100-250	H ₂	Aqueous KOH	OH ⁻
PAFC: phosphoric acid fuel cell	150-250	H ₂	H ₃ PO ₄	H ⁺
MCFC : molten carbonate fuel cell	500-700	Hydrocarbons, CO	(Na,K) ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻
SOFC : solid oxide fuel cell	700-1000	Hydrocarbons, CO	(Zr,Y)O _{2-δ}	O ²⁻

^a เรียกอีกอย่างว่า Proton Exchange Membrane

เซลล์เชื้อเพลิงที่มีการพัฒนาอยู่ในปัจจุบันสามารถแบ่งได้ 5 ชนิดดังนี้ [3]

1. Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) จะใช้เยื่อเลือกผ่านพอลิเมอร์แบบแข็งเป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าแต่สามารถนำประจุบวก (Hydrogen ion) ได้อย่างดีและเยื่อเลือกผ่านดังกล่าวนิยมใช้ Fluorinated sulfonic acid polymer เช่น Nafion resin แสดงในรูปที่ 2.4 ซึ่งทำการสังเคราะห์โดยบริษัท Du Pont ลักษณะโครงสร้างหลักของพอลิเมอร์ชนิดดังกล่าวเป็น Fluorocarbon polymer คล้ายกับเทฟลอน (Teflon) แต่มีหมู่ฟังก์ชันของกรดซัลโฟนิก (Sulfonic) รวมอยู่ด้วย [2-3] โดยที่โมเลกุลของกรดเกาะตัวอยู่บนโครงสร้างหลักของพอลิเมอร์ไม่สามารถหลุดออกมาได้ แต่อะตอมไฮโดรเจนบนโมเลกุลกรดดังกล่าวจะต้องสามารถหลุดออกจากโครงสร้างและเคลื่อนที่ผ่านชั้นของเยื่อเลือกผ่านได้ โดยพอลิเมอร์จะต้องไม่ยินยอมให้แก๊สเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิเจนสามารถผ่านได้ ข้อจำกัดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือมีอิเล็กโทรไลต์เป็นพอลิเมอร์ ดังนั้นอุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้จะไม่สูงมากนักซึ่งจะต้องทำงานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 120 องศาเซลเซียส โดยทั่วไปจะอยู่ที่ประมาณ 70 องศาเซลเซียส ถึง 90 องศาเซลเซียส ในส่วนของแอโนดและแคโทดจะต้องประกอบไปด้วยโลหะที่มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีที่มีความว่องไวสูง เช่น แพลทินัม (Pt) หรือโลหะผสมระหว่างแพลทินัม (Pt) และรูทีเนียม (Ru)



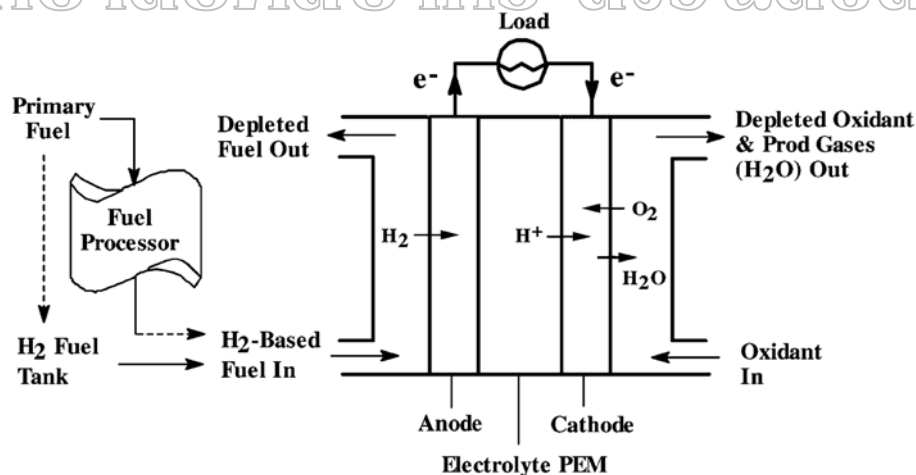
Nafion: m = 1-3, n = 2, x = 5-13, y = 1000-1200
Others: m = 0, n = 1-5, x = 1-14, y = 800-1200

รูปที่ 2.4 โครงสร้างของ Perfluorinated sulfonic acid polymer [2]

เชื้อเพลิงที่ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบ PEMFC นั้นจะใช้แก๊สไฮโดรเจน (H₂) บริสุทธิ์หรืออาจจะใช้แก๊สไฮโดรคาร์บอนโดยต้องผ่านกระบวนการสตีมีรีฟอร์มมิง (Steam reforming) ก่อนที่แก๊สเชื้อเพลิงจะเดินทางเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง แต่จะต้องมีการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งเป็น

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากกระบวนการสตีมีฟอร์มมิ่งให้กลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เนื่องจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของขั้วแอโนด โดยที่แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเข้าไปเกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาภายในขั้วแอโนด ดังนั้นในเซลล์เชื้อเพลิงจึงต้องมีการเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดและแคโทดมากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงแบบ Phosphoric-acid fuel cell (PAFCs) และต้องติดตั้งระบบกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากระบบ โดยให้มีความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าน้อยกว่า 10 ppm นอกจากนี้ในระบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องทำการควบคุมอัตราการระเหยของน้ำที่เกิดขึ้น เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์ซึ่งเป็นเยื่อเลือกผ่านแบบพอลิเมอร์จะเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชัน (Hydration) กับน้ำซึ่งจะทำให้สมบัติในการนำประจุของอิเล็กโทรไลต์เปลี่ยนไป การพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้มีมาอย่างต่อเนื่องในระยะเวลาหลายปีมานี้ ความหนาแน่นของกระแส (Current density) ที่ได้จะเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้มีค่าประมาณ 850 แอมป์ต่อตารางฟุต (A/ft^2) ที่ความต่างศักย์ 0.7 โวลต์ต่อเซลล์ โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่ความดัน 65 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (psi) เมื่อใช้อากาศแทนออกซิเจนจะพบว่า ค่าความหนาแน่นของกระแสจะมีประมาณ 500 แอมป์ต่อตารางฟุต ที่ความดันของแก๊สเชื้อเพลิงเดียวกัน

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์



รูปที่ 2.5 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ Proton exchange membrane [3]

2. Alkaline fuel cell (AFC) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH) เป็นอิเล็กโทรไลต์โดยที่จะใช้แร่ใยหิน (Asbestos) เป็นองค์ประกอบของแข็งซึ่งจะช่วยให้อิเล็กโทรไลต์มีรูปร่างคงตัว ขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองมักจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้

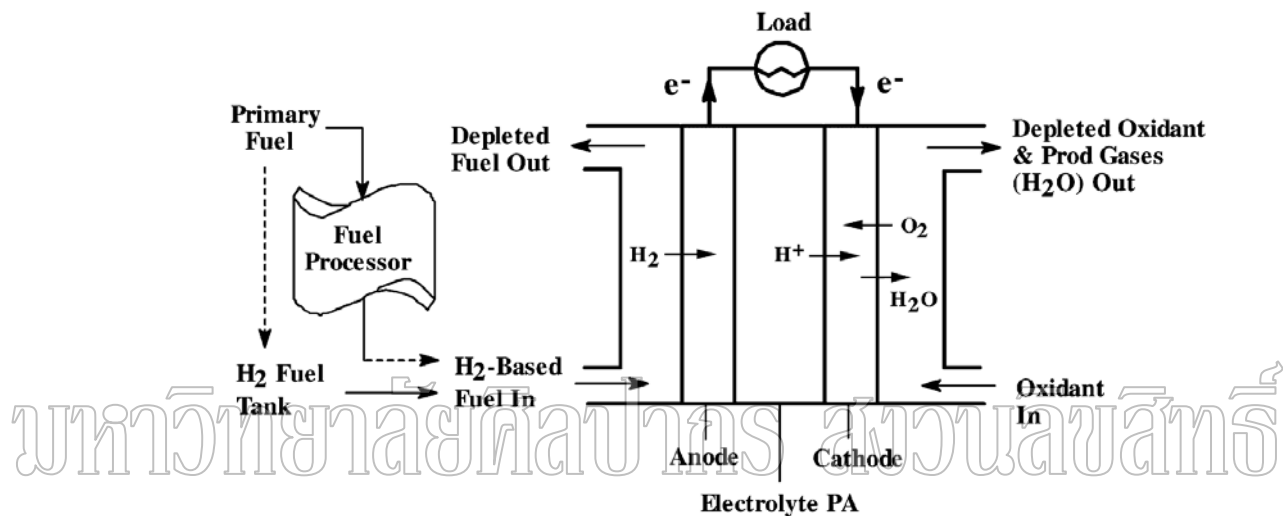
หลากหลายชนิดมาก เช่น โลหะนิกเกิล (Nickel, Ni) โลหะออกไซด์ โลหะสปีเนล (โลหะที่มีออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก เช่น แมกนีเซียม เหล็ก) โลหะที่มีความว่องไวสูง (เช่น แพลทินัม) เป็นต้น อุณหภูมิที่ใช้ในการทำงานจะสามารถใช้ได้สูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงแบบ Phosphoric acid fuel cell (PAFC) โดยที่อุณหภูมิประมาณ 250 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จะมีค่าสูงประมาณร้อยละ 85 สำหรับการทำงานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 120 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ำลงเช่นกันคือมีค่าอยู่ที่ประมาณร้อยละ 35-50 เชื้อเพลิงที่สามารถใช้กับเซลล์ชนิดนี้ได้มีเพียงแต่แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์เท่านั้น เนื่องจากเมื่อใช้แก๊สไฮโดรคาร์บอนนั้นทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งจะเป็นพิษต่อระบบของเซลล์เชื้อเพลิง นอกจากนี้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์กลายเป็นโพแทสเซียมคาร์บอเนต (Potassium carbonate, K_2CO_3) ซึ่งจะทำให้สมบัติของการเป็นอิเล็กโทรไลต์จะเปลี่ยนไป

AFC เป็นเซลล์เชื้อเพลิงแรกที่มีการสร้างขึ้นมา เคยถูกใช้ในโครงการอวกาศของประเทศสหรัฐฯ ในช่วงปี ค.ศ. 1960 แต่เนื่องจากระบบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ว่องไวต่อการปนเปื้อนมาก ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีราคาสูงมาก ไม่สามารถนำมาขายในท้องตลาดได้แต่ข้อดีคือมีวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่มีราคาถูกมากและง่ายในการออกแบบระบบเพื่อใช้งาน

3. Phosphoric-acid fuel cell (PAFC) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้กรดฟอสฟอริกเข้มข้น (Phosphoric acid, H_3PO_4) บรรจุอยู่ในเมทริกซ์ของเทฟลอน (Teflon) ที่สร้างพันธะกับซิลิกอนคาร์ไบด์ (Silicon carbide) เนื่องจากซิลิกอนคาร์ไบด์มีลักษณะเป็นรูพรุน (Porous) จึงทำให้สามารถบรรจุกรดให้อยู่ในรูพรุนนั้นได้ด้วยแรงที่เรียกว่า Capillary force อาจจะต้องทำการเติมกรดหลังจากใช้งานระยะหนึ่งเนื่องจากกรดหลุดออกจากเมทริกซ์พร้อมกับแก๊สเชื้อเพลิงหรือทำปฏิกิริยาเคมีกับน้ำที่เกิดขึ้น ขั้วแอโนดและแคโทดจะใช้คาร์บอนรูพรุนสูงที่มีแพลทินัม (Platinum) เกาะอยู่ที่ผิว อุณหภูมิการทำงานมีค่าอยู่ที่ประมาณ 180-220 องศาเซลเซียส เนื่องจากกรดจะทนอุณหภูมิสูงสุดได้ที่ 220 องศาเซลเซียส ดังนั้นอุณหภูมิการทำงานสูงสุดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จึงจำกัดได้ที่ 220 องศาเซลเซียส โดยทั่วไปมักจะทำงานที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของกรด ที่อุณหภูมิทำงานดังกล่าวจึงไม่มีปัญหาในการควบคุมน้ำที่เกิดขึ้นในระบบ แตกต่างจากเซลล์เชื้อเพลิงแบบ PEMFC

โรงไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงแบบ PAFC มีประสิทธิภาพการให้กระแสไฟฟ้าเมื่อทำการเทียบ กับเชื้อเพลิงที่ให้เข้าไปในระบบ (Fuel-to-electricity efficiencies) อยู่ที่ร้อยละ 40-45 โดยอุณหภูมิที่ใช้

เป็นอุณหภูมิต่ำสุดที่สามารถปฏิบัติงานได้ (Lower heating value basis, LHV) ความหนาแน่นของพลังงานที่ได้มีค่าเท่ากับ 160-175 วัตต์ต่อตารางฟุต (W/ft^2) และที่อุณหภูมิทำงานดังกล่าวสามารถทำงานร่วมกับระบบไฟฟ้ากำลังไอน้ำและความร้อนที่ได้จากระบบยังสามารถนำไปใช้ภายในครัวเรือนได้อีกด้วย นอกจากนี้ PAFC เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแรกที่มีการพัฒนาเพื่อนำไปสู่การค้าขาย เนื่องจากอุณหภูมิการใช้งานต่ำและสามารถพัฒนาเพื่อใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลายมากขึ้น

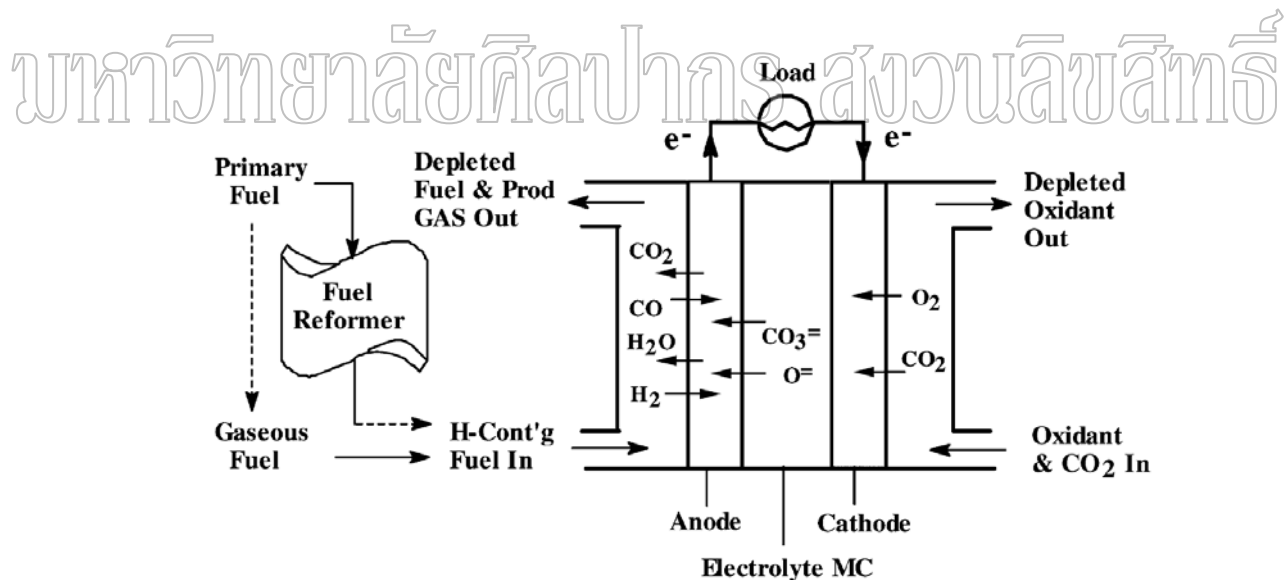


รูปที่ 2.6 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ Phosphoric acid [3]

4. Molten carbonate fuel cell (MCFC) อิเล็กโทรไลต์ของเซลล์ชนิดนี้จะใช้เกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว (Molten carbonate salt) หลายชนิดผสมกัน โดยทั่วไปนิยมใช้ ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) และ โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีอุณหภูมิการทำงานมีค่าอยู่ที่ 650 องศาเซลเซียส ซึ่งสารประกอบของเกลือจะกลายเป็นของเหลว และมีสมบัติเป็นตัวนำประจุได้ดีมาก เกลือผสมดังกล่าวจะลอยตัวอยู่ในเซรามิกที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี เป็นฉนวน และมีความรูพรุนสูง คือ ลิเทียมอะลูมิเนียมออกไซด์ (LiAlO_2) เนื่องจากที่อุณหภูมิการทำงานดังกล่าว ขั้วแอโนดจึงต้องใช้โลหะนิเกิล (Ni) บริสุทธิ์หรือนำไปผสมกับโครเมียม (Cr) และอะลูมิเนียม (Al) ในส่วนของขั้วแคโทดจะต้องใช้นิกเกิลออกไซด์ (NiO) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้อุณหภูมิจะมีผลอย่างมากต่อการทำงานของเซลล์ กล่าวคือเมื่อทำการลดอุณหภูมิการทำงานลงจาก 650 องศาเซลเซียส เป็น 600 องศาเซลเซียส จะทำให้

ความต่างศักย์ของเซลล์ลดลงถึงเกือบร้อยละ 15 เนื่องจากค่าความต้านทานของประจุและค่าความต้านทานทางไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาของขั้วอิเล็กโทรด (Electrode) ลดลง

จุดประสงค์แรกในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงแบบ MCFC เพื่อที่จะสามารถนำไปใช้งานกับถ่านหินโดยตรงแต่ในปัจจุบันนิยมใช้แก๊สธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิงมากกว่า เซลล์เชื้อเพลิงแบบ MCFC มีค่าประสิทธิภาพการให้กระแสไฟฟ้าเมื่อทำการเทียบกับเชื้อเพลิงที่ให้เข้าไปในระบบมีค่าสูง คืออยู่ที่ประมาณร้อยละ 50-60 เนื่องจากอุณหภูมิใช้งานที่สูงจึงสามารถสร้างระบบนำความร้อนกลับมาใช้ใหม่เพื่อเพิ่มการสร้างกระแสไฟฟ้าให้มากขึ้น ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพของการให้กระแสไฟฟ้าสูงขึ้นถึงร้อยละ 85 แต่ข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ อิเล็กโทรไลต์ถูกกัดกร่อนได้ง่ายและต้องการแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นแก๊สออกซิแดนท์ ที่มีความบริสุทธิ์สูงที่ขั้วแคโทดเพื่อที่จะได้ประจุคาร์บอนเนตได้ดังรูปที่ 2.7

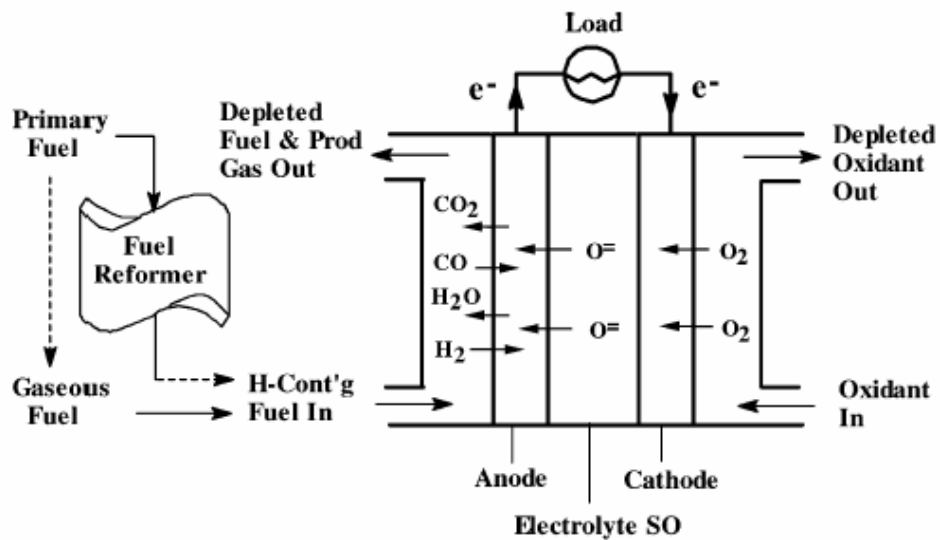


รูปที่ 2.7 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ Molten carbonate [3]

5. Solid oxide fuel cell (SOFC) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะแก้ปัญหาคาควบคุมลักษณะรูปร่างของอิเล็กโทรไลต์และการที่วัสดุอิเล็กโทรไลต์ถูกกัดกร่อน ซึ่งเป็นปัญหาที่เกิดขึ้นกับเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอิเล็กโทรไลต์อยู่ในสถานะของเหลว โดยที่จะใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นวัสดุเซรามิกที่มีสถานะเป็น

ของแข็งและมีความสามารถในการนำประจุมีค่าใกล้เคียงกับอิเล็กโทรไลต์ที่มีสถานะเป็นของเหลว อย่างไรก็ตามระบบการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะต้องใช้อุณหภูมิการทำงานที่ค่อนข้างสูง ประมาณ 600 – 1000 องศาเซลเซียส ในบางงานวิจัยทำการศึกษาเพื่อลดอุณหภูมิการทำงาน [4] วัสดุที่นิยมนำมาใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์คือ เซอร์โคเนียถูกทำให้เสถียรด้วยอิตเทรียม (Yttrium Stabilized Zirconia, YSZ) ที่มีลักษณะทางกายภาพหนาแน่น (Dense) และจะมีสมบัติในการนำประจุลบของออกซิเจน (O^{2-}) ค่อนข้างสูง เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีขั้นตอนในการสร้างขึ้นรูปรวมถึงสมบัติของอุปกรณ์จะมีความคล้ายคลึงกับอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำไฟฟ้า (Semiconductor device) ในส่วนของขั้วแอโนดนั้นจะใช้วัสดุเซรามิกผสมโลหะ (Cermet) ระหว่างนี้เกิดกับเซอร์โคเนีย ($Ni-ZrO_2$) จะมีความพรุนตัวสูง หรือโคบอลต์กับเซอร์โคเนีย ขั้วแคโทดจะนิยมใช้แลนทานัมแมงกานีส (Lanthanum manganate, $LaMnO_3$) ถูกทำให้เสถียรด้วยแมงกานีส (Manganese, Mn) หรือสตรอนเชียม (Strontium, Sr) [5]

ข้อดีของการทำงานที่อุณหภูมิสูงนี้คือสามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลายชนิด เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิง (Reforming) ของแก๊สเชื้อเพลิงที่อุณหภูมิสูงจะเกิดได้สมบูรณ์ นอกจากนี้พลังงานความร้อนที่เหลือยังสามารถนำมาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยพลังงานความร้อน ซึ่งจะเพิ่มประสิทธิภาพของการให้พลังงานได้อีกด้วย แต่การทำงานที่อุณหภูมิสูงก็จะมีข้อเสียเช่นกัน คือวัสดุจะเกิดแรงเค้นทางความร้อน (Thermal stress) วัสดุที่ใช้ปัดฝุ่นจะต้องสามารถทนความร้อนสูงได้ และใช้เวลาในการเริ่มต้นการทำงานนาน ประสิทธิภาพการให้กระแสไฟฟ้าเมื่อทำการเทียบกับเชื้อเพลิงที่ให้เข้าไปในระบบจะมีค่าอยู่ที่ประมาณร้อยละ 50-60 ใกล้เคียงกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบ MCFCs และถ้าเพิ่มระบบนำพลังงานความร้อนกลับมาใช้ใหม่จะค่าประสิทธิภาพของพลังงานจะค่าเพิ่มขึ้นอยู่ที่ประมาณร้อยละ 85 ในปัจจุบันโรงไฟฟ้าเซลล์เชื้อเพลิงแบบ SOFCs นั้นสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณ 160 กิโลวัตต์

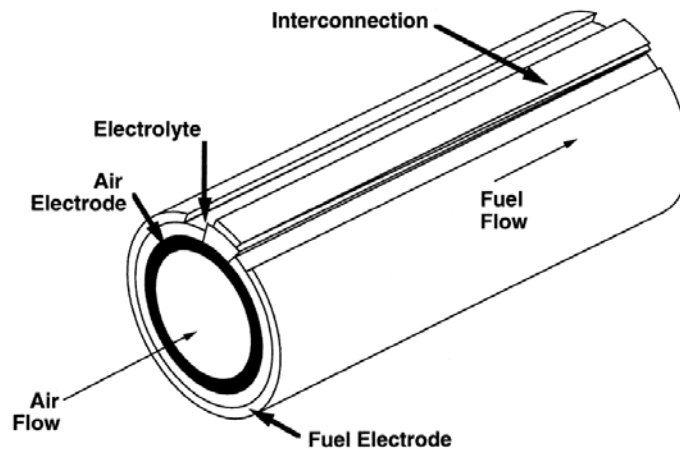


รูปที่ 2.8 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ Solid oxide [3]

2.2 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ SOFC

เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งประกอบไปด้วย ขั้วอิเล็กโทรดที่มีลักษณะทางกายภาพเป็นรูพรุนซึ่งจะถูกกั้นด้วยอิเล็กโทรไลต์ที่มีลักษณะทางกายภาพหนาแน่น และสามารถนำประจุของออกซิเจนได้ รูปทรงของเซลล์สามารถออกแบบได้หลายหลาก เช่น แผ่นแบนหรือท่อกลม รูปที่ 2.9 แสดงเซลล์ที่ออกแบบมีลักษณะคล้ายท่อ ซึ่งส่วนประกอบของเซลล์ต่าง ๆ จะทำการเคลือบผิวอยู่บนขั้วแคโทดซึ่งจะให้อากาศเดินทางผ่านกลางท่อ วัสดุที่จะนำมาใช้กับส่วนต่าง ๆ ของเซลล์จะต้องมีสมบัติดังนี้ [6]

- สมบัติทางไฟฟ้าเหมาะสมกับระบบการทำงาน
- โครงสร้างทางเคมีต้องสามารถทนต่ออุณหภูมิสูงได้ทั้งขณะการทำงานและการขึ้นรูป
- วัสดุจะต้องไม่ทำปฏิกิริยากันและไม่เกิดการแพร่ระหว่างกัน
- การขยายตัวทางความร้อน (Thermal expansion) ของวัสดุแต่ละชนิดต้องมีความใกล้เคียงกัน



รูปที่ 2.9 เซลล์เชื้อเพลิงแบบ SOFC ที่มีรูปทรงเป็นท่อ [6]

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

2.2.1 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

หลักการทำงานของอิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ SOFC คือ อิเล็กโทรไลต์ต้องเป็นวัสดุที่เป็นตัวนำประจุออกซิเจน (O^{2-}) ซึ่งเคลื่อนที่จากขั้วแคโทด เพื่อที่จะไปทำปฏิกิริยากับแก๊สเชื้อเพลิง (แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นต้น) ซึ่งทำให้เกิดความต่างศักย์ทางไฟฟ้า โดยทั่วไปแล้ววัสดุที่จะสามารถนำประจุของออกซิเจน (O^{2-}) ได้ส่วนใหญ่จะเป็นวัสดุสารประกอบออกไซด์ ที่มีโครงสร้างที่เรียกว่า Fluorite-structure [7] เช่น

- สารประกอบออกไซด์ของเซอร์โคเนีย ถูกทำให้เสถียรด้วยอิตเทรียมหรือสแกนเดียม

Yttria-stabilized zirconia (YSZ, $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$) [8]

Scandia-stabilized zirconia (ScSZ, $(ZrO_2)_{0.82}(Sc_2O_3)_{0.18}$)

- สารประกอบซีเรียที่ถูกทำเจือด้วยธาตุกลุ่ม Rare-earth

Samarium doped ceria (SDC, $(Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{1.925})$)

Gadolinium doped ceria (GDC, $(Ce_{0.90}Gd_{0.10}O_{1.95})$) [9]

- สารประกอบธาตุกลุ่ม Rare-earth ที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์

Bismuth yttrium oxide (BYO, $(Bi_{0.75}Y_{0.25})_2O_3$)

และวัสดุสารประกอบออกไซด์ ที่มีโครงสร้างที่เรียกว่า Perovskite เช่น สตรอนเชียมและแมกนีเซียมที่ ถูกเจือด้วยแลนทานัมแกเลต (Magnesium-doped lanthanum gallate, LSGM, (La,Sr)(Ga,Mg)O₃) [7]

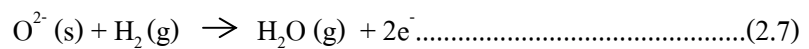
สารประกอบออกไซด์ข้างต้นเป็นวัสดุที่นิยมนำมาใช้ ซึ่งเซอร์โคเนียถูกทำให้เสถียรด้วย อิตเทรียม เป็นวัสดุที่นิยมใช้มากที่สุดเนื่องจากเหตุผลสองประการ ประการแรกคือโครงสร้าง Cubic phase ของวัสดุชนิดนี้มีความเสถียรมากที่ความร้อนสูง ประการที่สองในโครงสร้างของวัสดุสามารถ เกิดช่องว่างของอะตอมออกซิเจนตามสมการของ Kroger-Vink [6]



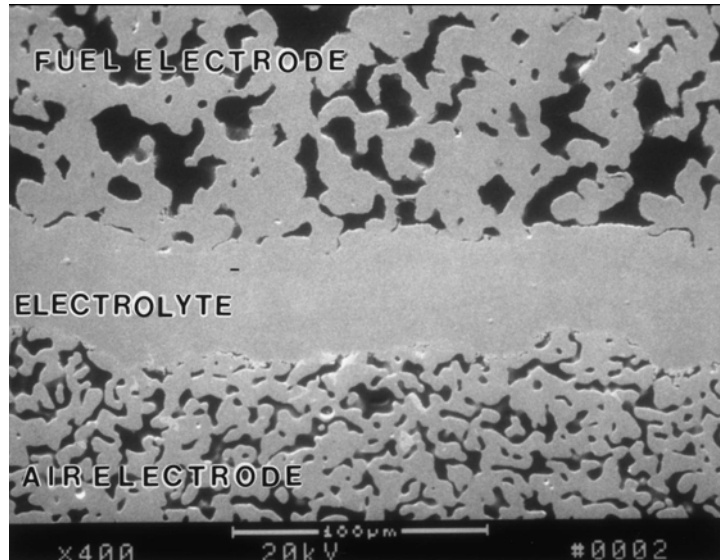
การจัดเรียงตัวของผลึกเซอร์โคเนียที่อะตอมของเซอร์โคเนียหนึ่งอะตอมจะมีอะตอมของ ออกซิเจนสองอะตอม แต่ในผลึกของอิตเทรียมที่อิตเทรียมหนึ่งอะตอมจะมีอะตอมของออกซิเจนเพียง 1.5 อะตอม ดังนั้นในผลึกของวัสดุเซอร์โคเนียถูกทำให้เสถียรด้วยอิตเทรียม ก็จะมีช่องว่างของอะตอม ออกซิเจนขาดหายไปและกระจายตัวอยู่ใน โครงสร้าง ซึ่งจะทำให้ประจุของออกซิเจนที่เกิดขึ้นที่ขั้ว แคโทดสามารถเข้าแทนที่ช่องว่างนั้น และเคลื่อนตัวไปยังช่องว่างถัดไปจนถึงขั้วแอโนด ดังนั้นค่าการ นำประจุของประจุก็จะสูง แต่บางงานวิจัยได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบระหว่างวัสดุเซอร์โคเนียถูกทำให้ เสถียรด้วยอิตเทรียมกับวัสดุเซอร์โคเนียถูกทำให้เสถียรด้วยสแกนเดียม พบว่าวัสดุเซอร์โคเนียถูกทำให้ เสถียรด้วยสแกนเดียมมีค่าการนำประจุสูงกว่าวัสดุเซอร์โคเนียถูกทำให้เสถียรด้วยอิตเทรียม[10] ในการ เลือกว่าวัสดุที่จะนำมาใช้เป็นขั้วแคโทดและแอโนดได้นั้นจะต้องมีค่าการขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียง กับอิเล็กโทรไลต์ และเพื่อสภาวะการทำงานที่ดีที่สุด วัสดุเซอร์โคเนียถูกทำให้เสถียรด้วยอิตเทรียมที่จะ นำมาเป็นอิเล็กโทรไลต์จะต้องเตรียมให้มีลักษณะทางกายภาพเป็นวัสดุหนาแน่นสูง (Dense) เนื่องจาก ต้องไม่ยินยอมให้แก๊สที่อยู่ในระบบผ่านได้ นอกจากนั้นลักษณะของอิเล็กโทรไลต์จะต้องลักษณะเป็น ฟิล์มที่มีความบางมากเพื่อที่จะเป็นการลดความต้านทานที่เกิดจากความหนาของฟิล์ม ซึ่งจะทำให้ประจุ ของออกซิเจนสามารถเดินทางผ่านได้สะดวก แต่จะต้องไม่ยินยอมให้อิเล็กตรอนเดินทางผ่านได้ ค่า ความหนาของอิเล็กโทรไลต์ที่ดีไม่ควรจะหนามากกว่า 40 ไมโครเมตร (μm) ซึ่งเทคนิคในการขึ้นรูปจะ อธิบายในหัวข้อถัดไป

2.2.2 แอโนด (Anode)

วัสดุที่จะนำมาใช้ในขั้วแอโนดจะต้องเป็นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน มีความเสถียรเมื่ออยู่สถานะที่เชื้อเพลิงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน สามารถนำไฟฟ้าได้ การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับอิเล็กโทรไลต์ มีรูพรุนสูงเพื่อที่จะให้แก๊สเชื้อเพลิงสามารถเดินทางเข้าไปเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ และเพื่อผลิตก๊าซในที่นี้คือน้ำ ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันบริเวณผิวหน้าระหว่างแอโนดและอิเล็กโทรไลต์เดินทางออกมาได้ ดังสมการ



ภายใต้การเกิดปฏิกิริยาดังสมการข้างต้นจะบ่งบอกถึงลักษณะการทำงานของขั้วแอโนด ซึ่งวัสดุที่จะนำมาใช้นั้นจะต้องมีความสามารถในการนำอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไปใช้งานได้ ในทางเดียวกันก็ต้องสามารถนำประจุของออกซิเจนเพื่อที่จะเดินทางไปทำปฏิกิริยากับเชื้อเพลิงได้ ดังนั้นในการผสมโลหะลงในวัสดุแอโนดจะเป็นการทำให้เกิดวัสดุที่สามารถเป็นตัวนำทางไฟฟ้าได้ และการใส่วัสดุที่ใช้กับอิเล็กโทรไลต์นั้นเพื่อเป็นการเพิ่มการนำประจุของออกซิเจนได้[11] โลหะดังกล่าวไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (Non oxidized) เช่น นิกเกิล (Nickel, Ni) โคบอลต์ (Cobalt, Co) รูทีเนียม (Ruthenium, Ru) ในส่วนวัสดุที่ใช้ในอิเล็กโทรไลต์ เช่น YSZ, GDC และ SDC เป็นต้น อย่างไรก็ตามโลหะดังกล่าวจะมีการขยายตัวทางความร้อนสูงซึ่งจะทำให้มีขนาดใหญ่วัสดุอิเล็กโทรไลต์ (YSZ, GDC และ SDC) ซึ่งเมื่อนำไปเผา (Sintering) ที่อุณหภูมิการทำงานของเซลล์จะทำให้ความพรุนตัวของวัสดุลดลง แต่เนื่องจากวัสดุอิเล็กโทรไลต์ (YSZ, GDC และ SDC) จะทำการเกาะตัวล้อมรอบโลหะซึ่งจะทำให้โลหะไม่ถูกเผาโดยตรง ดังนั้นการขยายตัวทางความร้อนของขั้วแอโนดจึงมีค่าใกล้เคียงกับอิเล็กโทรไลต์ (YSZ) และยังช่วยส่งเสริมการยึดเกาะระหว่างขั้วแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ได้อีกด้วย รูปที่ 2.10 แสดงลักษณะทางกายภาพซึ่งเป็นภาพตัดขวางของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ SOFC ผลิตโดย Siemens Westinghouse



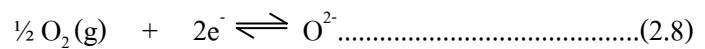
รูปที่ 2.10 ภาควัดขวางของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ SOFC ผลิตโดย Siemens Westinghouse [6]

มหาวิทยาลัยศิลปากร ส่วนวิทยสิริ

2.2.3 แคโทด (Cathode)

ขั้วแคโทดทำงานภายใต้สภาวะการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของอากาศหรือออกซิเจนที่อุณหภูมิ 1000

องศาเซลเซียส โดยปฏิกิริยาดังสมการ



สมบัติของขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ SOFC นั้นมีดังนี้

- ค่าการนำไฟฟ้าสูง
- โครงสร้างทางเคมีและทางกายภาพจะต้องมีความเสถียรที่อุณหภูมิการทำงานและการขึ้นรูปของอิเล็กโทรไลต์ แอโนด และ Interconnection
- การขยายตัวทางความร้อนจะต้องใกล้เคียงกับองค์ประกอบอื่น ๆ ของเซลล์
- มีความเข้ากันได้และไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีกับอิเล็กโทรไลต์ และ Interconnection
- จะต้องมีความพรุนเพื่อให้โมเลกุลของออกซิเจนสามารถเดินทางเข้าสู่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างขั้วแคโทดและอิเล็กโทรไลต์

แลนทานัมแมงกาไนท์ (Lanthanum manganite) ที่ถูกเจือด้วยธาตุหมู่ Alkaline และ Rare earth มีสมบัติดังกล่าวซึ่งจะทำการขึ้นรูปให้เป็นรูพรุนได้ โครงสร้างของแลนทานัมแมงกาไนท์ (Lanthanum manganite) จะมีลักษณะเป็น p-type perovskite oxide ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ระหว่าง ออกซิเดชัน (Oxidation) และรีดักชัน (Reduction) ดังนั้นถ้าต้องการให้สมการเคมีดำเนินไปข้างหน้า จะต้องทำให้แก๊สออกซิเจนมากเกินไปบริเวณขั้วแคโทด โดยที่อุณหภูมิและความดันของแก๊สที่ให้เข้าไปที่ขั้วแคโทดมีค่าเท่ากับอุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส และความดัน 10^{-14} บรรยากาศ (atm) ซึ่งเป็นสภาวะที่แก๊สออกซิเจนจะสามารถแตกตัวเป็นประจุได้ แลนทานัมแมงกาไนท์จะมีช่องว่างของอิเล็กตรอน (Electron hole) ที่ระดับชั้นเวเลนซ์ (Valence state) มีค่าประจุอยู่ระหว่าง +3 และ +4 ของอะตอมแมงกานีส (Mn) ซึ่งสามารถเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าได้โดย ในช่วงแรกนำไปเจือด้วยสารที่เป็น divalent ion เช่น แคลเซียม (Calcium, Ca) หรือ สตรอนเทียม (Strontium, Sr) [12] แต่ยังไม่ใช่สารเจือที่ดีที่สุด ภายหลังได้มีการนำไปเจือกับธาตุในกลุ่ม Alkaline earth ซึ่งทำให้ขั้วแคโทดมีสมบัติต่างที่ดีขึ้น และเนื่องจากราคาของแลนทานัมแมงกาไนท์ (Lanthanum manganite) บริสุทธิ์มีราคาสูงมาก ในปัจจุบันจึงได้มีการสังเคราะห์ให้อยู่ในรูปองค์ประกอบออกไซด์บริสุทธิ์ คือ La_2O_3 และ MnO_2 จึงนิยมนำมาใช้แทนแลนทานัมแมงกาไนท์ (Lanthanum manganite) บริสุทธิ์ซึ่งจะทำให้ราคาของวัสดุของขั้วแคโทดมีราคาถูกลง

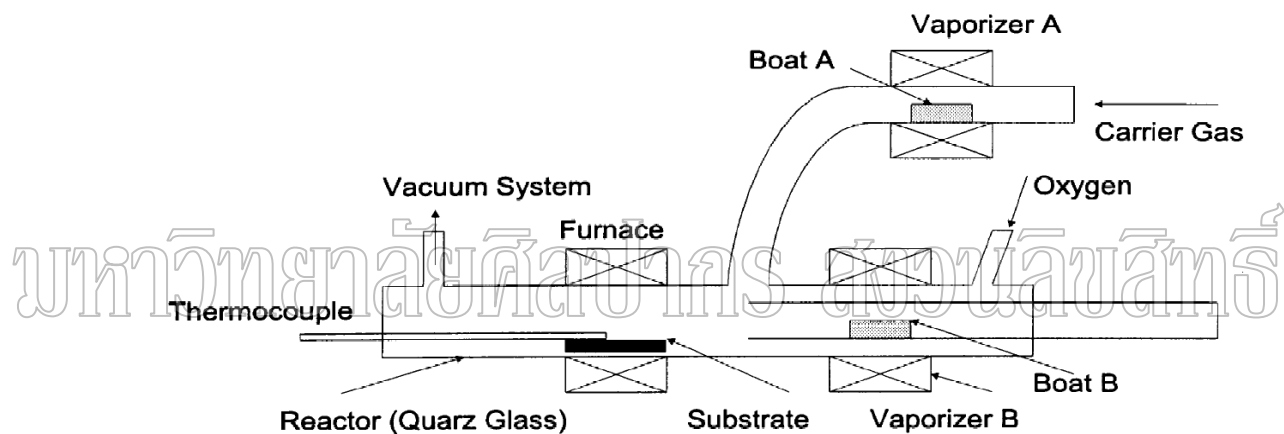
2.3 วิธีการเตรียมฟิล์มเซรามิก [13]

2.3.1 Chemical vapor deposition technique (CVD) [14]

CVD เป็นกระบวนการทางเคมี โดยใช้สารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นแก๊สหนึ่งหรือมากกว่าหนึ่งชนิด ทำปฏิกิริยาบนวัสดุของแข็ง ขั้นตอนของกระบวนการมีดังนี้ แก๊สที่เป็นสารตั้งต้นจะเดินทางไปผิวของซับสเตรต (Substrate) ซับสเตรตจะดูดซับไว้แล้วเกิดปฏิกิริยาเคมีซึ่งจะทำให้เกิดผลึกที่ผิวของซับสเตรต เทคนิคการขึ้นรูปแบบ CVD นิยมใช้กับการขึ้นรูปกับอุปกรณ์ทางไฟฟ้าขนาดเล็ก ดังนั้นจึงมีการนำมาพัฒนาใช้กับการขึ้นรูปส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิด SOFC โดยใช้สารประกอบฮาโลเจน (Halogen compound) เช่น ZrCl_4 , YCl_3 และสารประกอบออกไซด์ เช่น โลหะอัลคอกไซด์ (Metal alkoxides) เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการ อัตราการเติบโตของผลึกจะดูที่ความหนาของฟิล์มซึ่งจะมีค่าอยู่ในช่วง 1-10 ไมโครเมตรต่อชั่วโมง ($\mu\text{m/hr}$) ขึ้นอยู่กับอัตราการระเหยและอุณหภูมิของซับสเตรต รูปที่ 2.11 แสดงตัวอย่างของอุปกรณ์สำหรับเทคนิค CVD โดยใช้ Fused-silica glass เป็นซับสเตรตใช้

อุณหภูมิอยู่ในช่วง 600 – 1200 องศาเซลเซียส ขึ้นอยู่กับความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตั้งต้น (Precursors) ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้จะมีผลต่อโครงสร้างของฟิล์ม [15]

ข้อดีของเทคนิคนี้ ฟิล์มที่ได้มีลักษณะเป็นผลึกเนื้อเดียวกัน มีความบริสุทธิ์สูง สามารถนำฟิล์มที่ได้มาทำการขึ้นรูปเพิ่มได้และฟิล์มจะมีการยึดเกาะที่ดีไม่ว่าจะมีอัตราการเกิดของฟิล์มสูงหรือต่ำ เทคนิคนี้จะเป็นประโยชน์มากโดยเฉพาะบริเวณที่ยากต่อการเคลือบผิว เนื่องจากแก๊สสามารถเดินทางไปได้ทุกบริเวณ ข้อเสียของเทคนิคคือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาสูง เกิดการปัญหาการกัดกร่อนอุปกรณ์เนื่องจากสารที่ใช้ต้องเป็นสารประกอบของธาตุหมู่ฮาโลเจน (Halogen) ซึ่งเป็นสารที่มีความสามารถในการกัดกร่อนสูง และอัตราการเคลือบผิวของเทคนิคนี้ค่อนข้างต่ำ



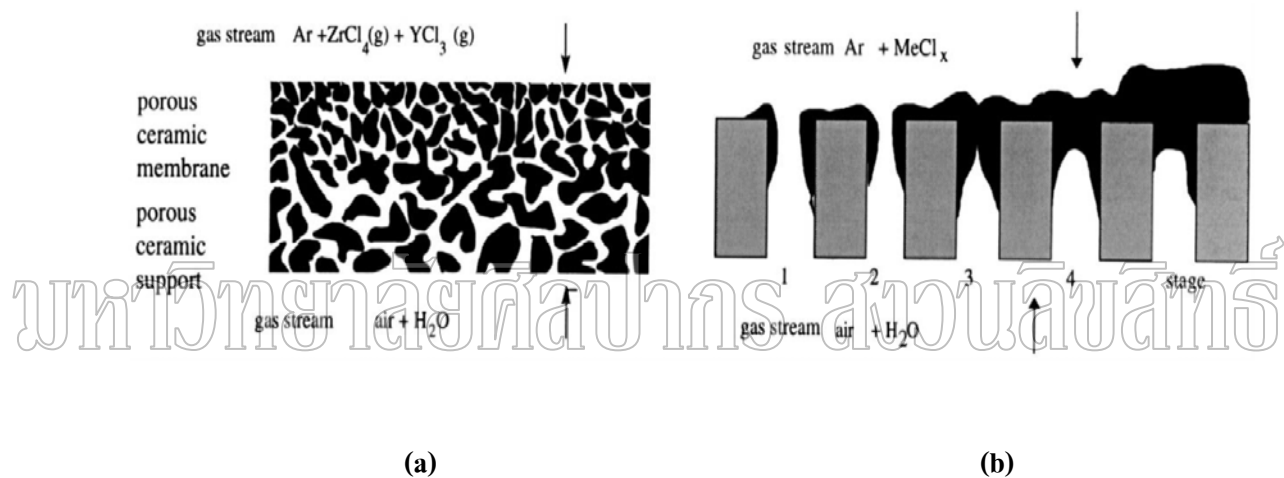
รูปที่ 2.11 ลักษณะอุปกรณ์เทคนิค CVD [12]

2.3.2 Electro-chemical vapor deposition technique (EVD)[16]

เทคนิค EVD จะเป็นเทคนิคที่ปรับปรุงมาจากเทคนิค CVD โดย Westinghouse เทคนิคเรียกอีกอย่างว่า CVD/EVD เทคนิคนี้จะใช้เซรามิกที่มีความพรุนตัวสูงเป็นขั้วสเตรต และจะแบ่งห้องในการทำปฏิกิริยาออกเป็นสองห้อง โดยที่ในห้องแรกจะใช้สารประกอบโลหะเป็นสารตั้งต้น ส่วนห้องที่สองจะออกซิเจนเป็นสารตั้งต้น เทคนิค EVD แบ่งออกเป็นสองขั้นตอน ขั้นตอนแรกทำการปิดรูพรุนของขั้วสเตรตด้วยเทคนิคของ CVD เป็นการทำให้ปฏิกิริยาระหว่างแก๊สของโลหะคลอไรด์ (Metal chloride) กับไอน้ำจนกระทั่งกลายเป็นฟิล์มโลหะออกไซด์ที่มี Electrochemical potential gradient บนฟิล์มขึ้น ขั้นตอนที่สองถึงจะเกิดขึ้นโดยที่ประจุของออกซิเจนจากไอน้ำจะแพร่ผ่านฟิล์มไปทำปฏิกิริยากับแก๊ส

ของโลหะคลอไรด์ (Metal chloride) เกิดเป็นฟิล์มของโลหะออกไซด์ต่อเนื่องและหนาขึ้น ลักษณะของการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังรูปที่ 2.12

อัตราการการเกิดฟิล์มมีค่าระหว่าง 2.8 – 52 ไมโครเมตรต่อชั่วโมง ($\mu\text{m/hr}$) โดยที่อุณหภูมิของซับสเตรตและตัวแปรทางเคมีจะเป็นตัวกำหนดอัตราการเกิดของฟิล์ม ข้อเสียของของเทคนิค EVD ก็จะต้องใช้อุณหภูมิสูง อัตราการเกิดฟิล์มต่ำ แก๊สที่ใช้เป็นแก๊สที่มีการกัดกร่อนสูง แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการขึ้นรูปวัสดุ YSZ ฟิล์มและ Interconnect สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบ SOFC

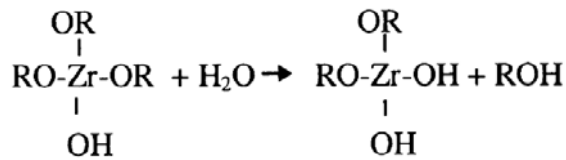


รูปที่ 2.12 (a) หลักการของกระบวนการ CVD/EVD (b) ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาของเทคนิค CVD/EVD [12]

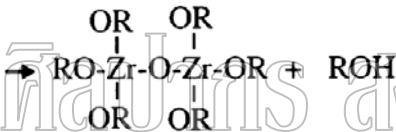
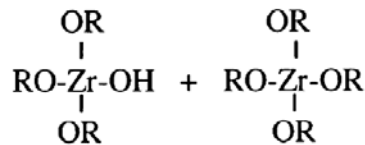
2.3.3 Sol-gel technique [17]

เทคนิคนี้จะใช้กระบวนการโซล-เจล ในการขึ้นรูปซึ่งจะได้ฟิล์มเซรามิกบาง สารตั้งต้น (Precursor) ที่ใช้จะมีสถานะเป็นของเหลวและหลังจากการเกิดปฏิกิริยาจะมีลักษณะเป็นเจล (Gel) เนื่องจากรูปแบบของโครงสร้างเป็น Polymeric network ในรูปที่ 2.13 จะแสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาซึ่งจะแบ่งเป็นสองขั้น ขั้นตอนที่แรกจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ขั้นตอนที่สองจะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization) โดยผ่านปฏิกิริยาควนแน่น (Condensation) ซึ่ง R ในรูปหมายถึง หมู่อัลคิล (Alkyl group) โลหะที่ใช้เป็นเซอร์โคเนียม (Zirconium, Zr) และถ้าหาก

ต้องการให้โครงสร้างมีอิตเทรียม (Yttrium, Y) ต้องทำการใส่ อิตเทรียมไนเตรด (Yttrium nitrate, $Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$) เข้าไปทำร่วมปฏิกิริยา



(a)



(b)

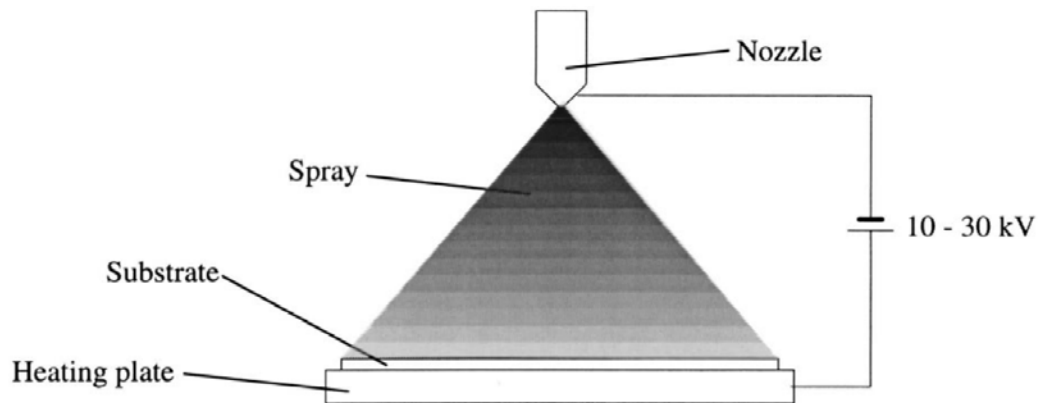
รูปที่ 2.13 (a) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis), (b) ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization) [12]

เนื่องจากโครงสร้างมีลักษณะเป็นโครงข่าย (Network) จะส่งผลอย่างมากต่อจลนพลศาสตร์ (Kinetic) ของปฏิกิริยาเคมีทั้งนี้ขึ้นอยู่กับหลาย ๆ ปัจจัย และการเปลี่ยนแปลงสถานะของกระบวนการโซล-เจล จะเกิดขบวนการขึ้นรูปฟิล์ม เป็นผลมาจากการระเหยของตัวทำละลายซึ่งจะเป็นการเร่งให้สารตั้งต้น (Precursor) ทำปฏิกิริยากันกลายเป็นโอลิโกเมอร์ (Oligomer) จำนวนมาก โครงสร้างของฟิล์มที่ได้นั้น ขึ้นอยู่กับความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้น (Precursor) และสถานะในที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์ม การขึ้นรูปนั้นจะทำได้โดยนำชั้นเคลือบไปเคลือบผิวด้วยวิธี Spin coating และ Dip coating [18] ฟิล์มที่เกิดขึ้นจะแห้งได้ที่อุณหภูมิห้องหลังจากนั้นนำไปให้ความร้อนเพื่อเพิ่มความหนาแน่นของฟิล์ม และเพิ่มความผลึกของฟิล์ม ซึ่งจะต้องทำซ้ำเพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีความหนาตามที่ต้องการ ข้อดีของเทคนิค

โซล-เจล นี้จะทำให้ได้ฟิล์มที่มีความหนาแน่นสูงและอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเพื่อให้ได้ฟิล์มเซรามิกของเทคนิคนี้จะต่ำกว่าอุณหภูมิการเผาของเทคนิคการเตรียมผงเซรามิกแบบเดิมมาก

2.3.4 Spray pyrolysis method [19]

รูปที่ 2.14 แสดงตัวอย่างองค์ประกอบและตำแหน่งการวางอุปกรณ์ของกระบวนการ Spray pyrolysis โดยนิยมใช้สารละลายเกลือของโลหะ (ใช้น้ำหรือแอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย) พ่นลงไบนับชั้นสเตรตที่มีอุณหภูมิสูงเกิดเป็นฟิล์มของโลหะออกไซด์ขึ้น โดยที่ให้ความร้อนให้เข้าไปที่หัวเข็มซึ่งจะทำให้หยดของสารละลายเกิดการแตกตัวเป็นละอองฝอยเดินทางไปยังชั้นสเตรตซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่า Atomization สารละลายที่เดินทางไปยังชั้นสเตรตจะเกิดกระบวนการ Pyrolytic decomposition ซึ่งเป็นกระบวนการที่ดูดความร้อนจากชั้นสเตรตทำให้เกิดการสลายตัวของสารละลายและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจนเหลือแต่องค์ประกอบของเซรามิก แรงที่ให้ความร้อนนั้นมิได้หลายประเภทจะเป็นไอน้ำ ความเร็วสูง อัลตราโซนิก (Ultrasonic) หรือจากศักย์ไฟฟ้าแรงสูง (High voltage) สามารถพิจารณาได้ด้วยการกระจายตัวของขนาดหยดสารละลาย ประสิทธิภาพในการพ่น และมุมการพ่น ซึ่งการให้ความร้อนทางไฟฟ้าจะทำให้สารละลายเกิดการแตกตัวเป็นละอองฝอยให้ได้หยดสารละลายที่ดีและมีขนาดเท่ากัน มากกว่าเทคนิคอื่น ๆ ประจุที่อยู่บนสารละลายทำให้สารละลายเดินทางไปยังชั้นสเตรตมากขึ้น เนื่องจากที่ชั้นสเตรตมีประจุตรงข้ามกับหยดสารละลายจึงทำให้เกิดแรงทางไฟฟ้า ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพในการพ่นมากขึ้น สันฐานวิทยาของฟิล์มขึ้นอยู่กั อุณหภูมิของชั้นสเตรต อัตราการไหลของสารละลาย และระยะทางระหว่างเข็มกับชั้นสเตรต [20]



รูปที่ 2.14 องค์ประกอบและตำแหน่งการวางอุปกรณ์ของกระบวนการ Spray pyrolysis [12]

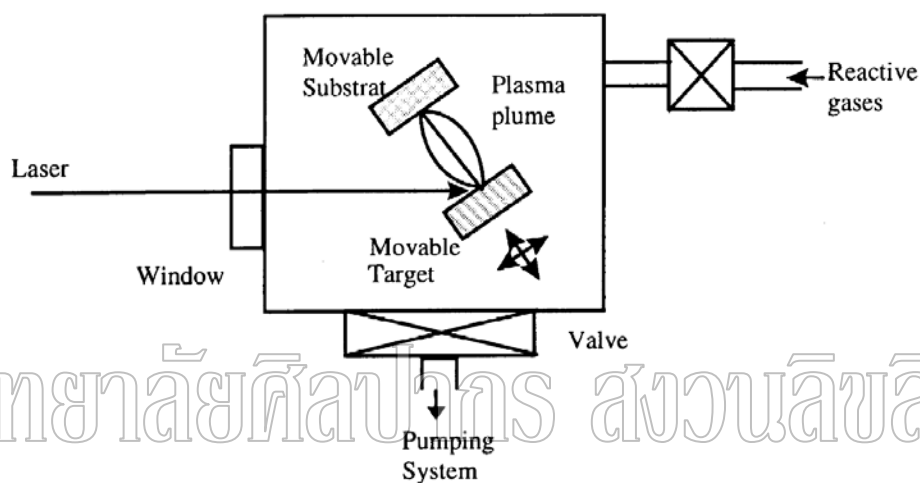
2.3.5 Thermal spray [21]

เทคนิคนี้เป็นการใช้แก๊สร้อนพ่นขึ้นรูปด้วยความเร็วสูงลงบนผิวของซับสเตรตฟิล์มที่ได้จะเป็นฟิล์มหนา เทคนิคนี้ไม่ค่อยเป็นที่นิยมในการเตรียมอิเล็กทรอนิกส์แบบบางแต่ก็นิยมใช้กับอิเล็กทรอนิกส์ที่ต้องการความพรุนตัวสูง การที่จะใช้ในเทคนิคนี้มีหลายรูปแบบขึ้นอยู่กับวัสดุและการใช้งานของฟิล์ม ได้แก่ Flame spraying (FS), Air plasma spraying (APS), Low-pressure plasma spraying (LPPS), Detonation flame spraying (DFS), Electric arc spraying (EAS) และ High-velocity oxyfuel (HVOF) spraying เป็นกระบวนการที่ใช้ความร้อนสูงและทำให้ผงเซรามิกหลอมเหลวทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วบนซับสเตรตเย็นขณะเคลือบผิว หลังจากนั้นจะต้องทำการให้ความร้อนเพื่อปรับปรุงสมบัติทางกายภาพของฟิล์มให้มีความหนาแน่นมากขึ้น นอกจากจะทำให้โครงสร้างดีขึ้นแล้วยังปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าให้ดีขึ้น [22] ในทางการค้านิยมใช้ผงของ ZrO_2 และ Y_2O_3 กระบวนการผลิตจะให้วิธีดั้งเดิม เช่น ผสมบดให้ละเอียด ให้ความร้อนและทำให้เป็นผงขนาดเล็กตามลำดับ

2.3.6 Pulsed laser deposition (PLD)

อุปกรณ์ขั้นพื้นฐานของเทคนิคนี้จะแสดงดังรูปที่ 2.15 ตัวแปรที่มีผลต่อกระบวนการและการสร้างพื้นระของสารประกอบที่ใช้ในเทคนิคนี้ได้แก่ ความยาวคลื่นของเลเซอร์ ความหนาแน่นของพลังงาน (Power density) ชนิดของแก๊สเฉื่อย ความดัน องค์ประกอบของเป้าหมาย (Target) ระยะห่างระหว่างเป้าหมายและซับสเตรต อุณหภูมิของซับสเตรต แก๊สที่ทำปฏิกิริยาที่ซับสเตรต ที่อุณหภูมิการ

ทำงานที่ประมาณ 500 -700 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่ทำให้ได้ฟิล์มเกิดเป็นผลึกที่ดี เทคนิคนี้สามารถทำฟิล์มที่มีหลาย ๆ ชั้นได้ง่ายด้วยการเปลี่ยนเป้าหมาย (Target) เป็นหลายๆชนิดตามชั้นที่เราต้องการ ในทางอุตสาหกรรมต้องการความรวดเร็วในการผลิตดังนั้นจึงทำการเปลี่ยนห้อง (Chamber) การเกิดปฏิกิริยาแทนการเปลี่ยน Target ซึ่งเป็นข้อดีของเทคนิคซึ่งสามารถเร่งอัตราการผลิตได้จำนวนมาก



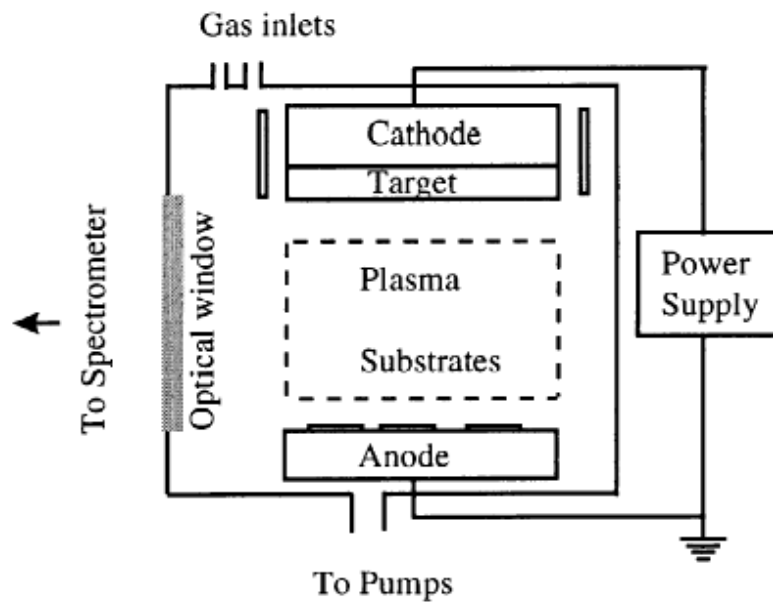
รูปที่ 2.15 องค์ประกอบของอุปกรณ์เทคนิค PLD [12]

2.3.7 Laser spray

เทคนิค Laser spray ใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแหล่งกำเนิดของเลเซอร์ ยิ่งตรงไปจับสเตรต ความหนาของฟิล์มที่ได้ประมาณ 60-150 มิลลิเมตร ซึ่งจะใช้ผงของวัสดุที่ต้องการขึ้นรูปเป็นฟิล์ม (บางครั้งอาจจะใช้แก๊สในการช่วยขึ้นรูป) ทำให้ละลายด้วยเลเซอร์และติดอยู่บนซับสเตรต ตัวแปรที่ใช้ในการควบคุมกระบวนการ คือ ความหนาแน่นของพลังงาน อุณหภูมิของซับสเตรต แก๊สที่ช่วยในการขึ้นรูป ความดันในเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)

2.3.8 RF- sputtering [23]

การขึ้นรูปด้วยเทคนิคนี้จะใช้ธาตุหนึ่งชนิดหรือมากกว่าหนึ่งชนิดทำให้เกิดการระเหยกลายเป็นไอของประจุธาตุนั้น ๆ เคลือบติดบนซับสเตรต เพื่อให้ได้ฟิล์มโลหะผสมหรือฟิล์มที่มีหลายองค์ประกอบมีความหนาแน่นสูงและข้อบกพร่องต่ำ โดยใช้วัสดุที่หลอมละลายอุณหภูมิสูง โดยที่ไม่ต้องให้ความร้อนเนื่องจากฟิล์มสามารถเกิดได้โดยจลน์ศาสตร์ และเทอร์โมไดนามิก ในห้องกระบวนการจะต้องอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศและใช้แก๊สเฉื่อยที่ใช้ในการ Sputtering โดยเฉพาะ Argon (Ar) ซึ่งแก๊สจะเกิดการปล่อยประจุ (Glow discharge) ขึ้น ในรูปที่ 2.16 แสดงลักษณะของเครื่อง RF- sputtering ซึ่งหลักการทำงานคือจะให้ประจุลบบนขั้วแคโทดซึ่งจะเกิดการปล่อยประจุ ไปเหนี่ยวนำของแก๊สให้อยู่ในสถานะพลาสมา (Plasma) หลังจากนั้นประจุบวกของแก๊สจะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์ทางไฟฟ้าให้เดินทางไปกระแทกที่ผิวเป้าหมาย (Target) จนหลุดออกด้วยการถ่ายเทโมเมนตัม การเดินทางของประจุระหว่างขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองจะทำให้เกิดความร้อนดังนั้นจะต้องมีอุปกรณ์หล่อเย็นที่เป้าหมาย ถ้าต้องการฟิล์มที่เป็นโลหะออกไซด์จะต้องใช้เป้าหมายเป็นโลหะในสถานะที่มีแก๊สออกซิเจนอยู่ร่วมกับแก๊สเฉื่อย [24] เมื่อเป้าหมายเกิดการแตกตัวจะถูกออกซิไดซ์ ดังนั้นฟลักซ์ (Flux) ของการ Sputtering จึงประกอบไปด้วยอะตอมของโลหะและโลหะออกไซด์ ซึ่งจะเดินทางไปซับสเตรต เกิดการรวมตัวกันจนได้ฟิล์มที่ต่อเนื่องและมีความเสถียร ปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อกระบวนการคือ ลักษณะทางเคมีของฟิล์ม ระยะทางระหว่าง เป้าหมายและซับสเตรต ความเป็นผลึก และโครงสร้างทางกายภาพของฟิล์ม เมื่อได้ฟิล์มและจะต้องนำไปทำการอบอ่อน (Annealing) และต้องศึกษาถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน (Annealing) ที่เหมาะสม เพื่อเพิ่มสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า อัตราการเกิดฟิล์มของเทคนิคนี้มีค่าประมาณ 0.15-0.5 ไมโครเมตรต่อชั่วโมง ($\mu\text{m/hr}$) ข้อดีของเทคนิคนี้ ซับสเตรตที่ใช้สามารถใช้ได้หลายชนิด อุณหภูมิที่ใช้ไม่สูงมากอยู่ที่ 70 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.16 เครื่อง RF- sputtering [12]

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

2.3.8 Screen- printing [25]

เทคนิคนี้จะนำเอาสารผสมระหว่างผงเซรามิก Organic binder เพื่อช่วยในการคงตัวพลาสติกไซเซออร์ (Plasticizer) กดผ่านแม่พิมพ์ ตัวแปรที่มีผลต่อเทคนิค ได้แก่ ขนาดและรูปร่างของเกรน (Grain) สมบัติของผิว ความหนาแน่นของการจัดเรียงตัว ฟิล์มที่ได้ต้องมีการนำมาทำการอบให้แห้งแล้วนำไปเผา (Sintering) ที่อุณหภูมิสูงซึ่ง เวลาและอุณหภูมิจะมีผลอย่างมากต่อคุณภาพของฟิล์ม ความหนาของฟิล์มที่ได้มักจะมากกว่า 200 ไมโครเมตร

2.3.9 Tape-casting [26-27]

ลักษณะของเทคนิคนี้จะคล้ายกับเทคนิค Screen printing แต่จะไม่ใช้แม่พิมพ์ในการขึ้นรูปจะต้องใช้ผงเซรามิกกับเทปที่ตัดเป็นรูปแบบตามต้องการ ซึ่งจะต้องเตรียมสารตั้งต้นให้อยู่ในรูปสารแขวนลอยแล้วทำการเทขึ้นรูปบนเทปที่เตรียมไว้โดยตรง และไม่ต้องใส่สารช่วยในการขึ้นรูปและพลาสติกไซเซออร์ โดยทั่วไปจะเตรียมฟิล์มเซรามิกที่มีความหนาประมาณ 25-100 มิลลิเมตร

2.3.10 Slurry coating technique

เทคนิคนี้สามารถเตรียมอิเล็กโทรไลต์ให้มีลักษณะเป็นฟิล์มบางได้ ซึ่งจะใช้สารแขวนลอยความเข้มข้นที่ใช้ประมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ในที่นี้คือเซอร์โคเนียที่ถูกทำให้เสถียรด้วยอิตเทรียม (Yttria stabilized zirconia; YSZ) ในน้ำ มาทำการเคลือบผิวขั้วสเตรตฟิล์มที่ได้จะนำไปทำการทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิจุดเดือดของสารละลาย หลังจากนั้นก็จะนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง จะทำอย่างนี้ประมาณ 5-10 ครั้ง บางครั้งอาจจะเปลี่ยนสารละลายให้เป็นเอทานอล (Ethanol) แทนเพื่อลดเวลาในการรอให้แห้ง

2.3.11 Electrophoretic deposition (EPD) [28]

EPD เป็นเทคนิคที่เดียวที่ใช้สารละลายคอลลอยด์ (Colloid) ในกระบวนการผลิตเซรามิก มีข้อดีหลากหลาย เช่น ใช้เวลาในการขึ้นรูปน้อย ไม่ข้อจำกัดในด้านรูปร่างของขั้วสเตรต เหมาะสมกับการทำงานในปริมาณมาก ๆ หลักการทำงานคือ ให้ประจุอนุภาคของสารตั้งต้นในคอลลอยด์ เพื่อที่จะให้อนุภาคเดินทางไปเคลือบผิวของขั้วอิเล็กโทรดที่เป็นโลหะหรือวัสดุที่สามารถนำไฟฟ้าได้ ด้วยกระแสไฟฟ้าตรงที่ให้เข้าไป เนื่องจากในคอลลอยด์จะไม่มีองค์ประกอบของสารอื่นหรือจึงทำให้อนุภาคสามารถเดินทางไปยังขั้วอิเล็กโทรดได้ อัตราเร็วในการเกิดฟิล์มมีค่าประมาณ 1 มิลลิเมตรต่อนาที่ การเคลือบผิวจะเกิดได้ทุกตำแหน่งของขั้วอิเล็กโทรด สารละลายสามารถใช้ได้หลายชนิด เช่น แอซิไทลแอซีโตน (Acetylacetone) [29] แอลกอฮอล์ และแอซีโตน (Actone) เป็นต้น

2.4 ตัวอย่างงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

O. Yamamoto และคณะ [30] ได้ทำการศึกษาและพบว่าค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุเซอร์โคเนียวัสดุถูกทำให้เสถียรด้วยอิตเทรียม (YSZ) และวัสดุเซอร์โคเนียที่ถูกทำให้เสถียรด้วยสแกนเดียม (ScSZ) จะเปลี่ยนไปเมื่อทำการอบอ่อน (Annealing) ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส และเมื่อเปลี่ยนองค์ประกอบของสารที่ใช้ในการเจือเปลี่ยนไป เช่น ในวัสดุเซอร์โคเนียวัสดุถูกทำให้เสถียรด้วยอิตเทรียม (YSZ) โดยวัสดุที่มีองค์ประกอบของอิตเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3) อยู่ร้อยละ 10 จะพบว่าการอบอ่อนจะมีผลต่อการเปลี่ยนไปของค่าการนำไฟฟ้าน้อยกว่าเมื่อวัสดุที่มีอิตเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3) ประกอบอยู่ร้อยละ 8 และร้อยละ 12 ในส่วนของวัสดุเซอร์โคเนียที่ถูกทำให้เสถียรด้วยสแกนเดียม (ScSZ) ที่มีองค์ประกอบของสแกนเดียมร้อยละ 8 จะมีโครงสร้างของผลึกเป็นแบบคิวบิก (Cubic) ที่ร้อยละ 11 และร้อยละ 12 จะมีโครงสร้างของผลึกเป็นแบบ Rhombohedral ที่อุณหภูมิห้อง จากผล

การทดลองทำให้ทราบว่าเวลาในการอบอ่อนจะมีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุเซอร์โคเนียที่ถูกทำให้เสถียรด้วยสแกนเดียม (ScSZ) ที่มีองค์ประกอบของสแกนเดียมร้อยละ 8 ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส แต่ที่ร้อยละ 11 และร้อยละ 12 นั้นเวลาในการอบอ่อนไม่มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้า

T. Nguyen และ E. Djurado [31] ศึกษาผลึกนาโนของร้อยละ 2 โดยโมลของวัสดุเซอร์โคเนีย วัสดุถูกทำให้เสถียรด้วยอิตเทรียม ($Y_2O_3-ZrO_2$) เตรียมด้วยวิธีการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้า (Electrostatic spray deposition, ESD) และใช้สแตนเลสเป็นซับสเตรต ผลึกที่เตรียมได้จะมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล (Tetragonal) สามารถยืนยันได้จาก Raman spectroscopy และ เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) อุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปมีค่าอยู่ที่ 400 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังสามารถเตรียมฟิล์มที่มีลักษณะทางกายภาพหนาแน่นสูงไปจนถึงฟิล์มที่มีความเป็นรูพรุนสูงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของซับสเตรตและเวลาในการขึ้นรูป

I. Kosacki และคณะ [32] ได้ทำการศึกษาผลของกัมมันตภาพของออกซิเจน (Oxygen activity) และอุณหภูมิที่มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้า ของวัสดุเซอร์โคเนียที่ถูกทำให้เสถียรด้วยสแกนเดียม (ScSZ) และเทียบการจัดเรียงตัวของผลึกระหว่างระดับไมโคร (Micro) กับระดับนาโน (Nano) ว่าการจัดเรียงตัวแบบใดมีผลต่อการนำไฟฟ้าอย่างไร จากผลการทดลองพบว่าการจัดเรียงตัวจะมีความสัมพันธ์กับการนำไฟฟ้า และการจัดเรียงตัวระดับนาโนของฟิล์ม ScSZ นั้นจะมีผลต่อความแตกต่างของโครงสร้างที่เป็น Nonstoichiometry มากกว่าการจัดเรียงระดับไมโคร ซึ่งจะสรุปได้ว่าการจัดเรียงระดับนาโนของฟิล์มจึงมีผลต่อการนำไฟฟ้ามากกว่าการจัดเรียงระดับไมโคร

H. Kishimoto และคณะ [33] ได้ทำการศึกษาการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ SOFC โดยใช้วัสดุเซอร์โคเนียที่ถูกทำให้เสถียรด้วยสแกนเดียม (ScSZ) เป็นอิเล็กโทรไลต์และใช้โลหะนิกเกิลผสมกับวัสดุเซอร์โคเนียที่ถูกทำให้เสถียรด้วยสแกนเดียม (ScSZ) เป็นขั้วแอโนด โดยใช้ n-dodecane เป็นเชื้อเพลิง ในการทดลองทำการป้อนเชื้อเพลิงแก๊สของ n-dodecane โดยตรง อัตราส่วนองค์ประกอบของเชื้อเพลิง (ไอน้ำ/คาร์บอน, S/C) อยู่ในช่วง 0.05 ถึง 0.1 ซึ่งจะทำให้เกิดคาร์บอนเกาะบนผิวขั้วแอโนดทันทีจนกระทั่งขั้วแอโนดเสื่อมสภาพไม่สามารถทำงานได้ เมื่อเปลี่ยนวิธีการป้อนเชื้อเพลิงโดยนำแก๊สอาร์กอน (Ar) ที่ผ่านลงในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนก่อนแล้วนำแก๊สผสมที่ได้ป้อนเข้าไปโดยใช้ อัตราส่วนองค์ประกอบของเชื้อเพลิง (ไอน้ำ/คาร์บอน, S/C) เท่ากับ 2 ซึ่งผลที่ได้คือทำให้เซลล์มีความ

เสถียรและสามารถทำงานได้อย่างต่อเนื่อง อายุการใช้งานที่ได้ในสภาวะดังกล่าวคือที่ 120 ชั่วโมง และให้กระแสอย่างต่อเนื่องและคงที่ 32.21 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร (mA/cm^2) ความต่างศักย์อยู่ในช่วง 0.7 ถึง 0.8 โวลต์ (V) เมื่อทำการศึกษาจำนวนคาร์บอนที่ป้อนเข้าไป ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาและออกมาในรูปแบบของ คาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 52 คาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 4.4 แต่จะมีบางส่วนที่ค้างอยู่ในระบบซึ่งจะอยู่ในรูปแบบของแก๊สมีเทนร้อยละ 8.8 และในรูปแบบแก๊สไฮโดรคาร์บอนแบบอื่น ๆ ซึ่งจะทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพต่ำ

Y. Arachi และคณะ [10] ทำการศึกษาการจัดตัวกันเป็นผลึกของวัสดุเซอร์โคเนียที่ถูกทำให้เสถียรด้วยสแกนเดียม (ScSZ) ที่อุณหภูมิสูงด้วยเทคนิค In-situ neutron powder diffraction และเครื่อง XAFS จากผลการทดลองสรุปได้ว่าที่อุณหภูมิสูงจะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูง วัสดุเซอร์โคเนียที่ถูกทำให้เสถียรด้วยสแกนเดียม (ScSZ) จะเกิดผลึกซึ่งออกซิเจนสามารถเดินทางบนระนาบ (111) ของผลึกได้ง่ายขึ้นเป็นผลมาจากการบิดเบี้ยวทางโครงสร้างของอะตอมใกล้เคียง

H. Sumi และคณะ [34] ศึกษาการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ SOFC โดยใช้วัสดุเซอร์โคเนียที่ถูกทำให้เสถียรด้วยสแกนเดียมกับนิเกิล (Ni-ScSZ) และวัสดุอิตรียมที่เจืออยู่ในเซอร์โคเนียกับนิเกิล (Ni-YSZ) เป็นแอโนด โดยอัตราการส่วนองค์ประกอบของเชื้อเพลิง (ไอน้ำกับมีเทน, S/C) ร้อยละ 3 จากการทดลองเมื่อใช้วัสดุเซอร์โคเนียที่ถูกทำให้เสถียรด้วยสแกนเดียมกับนิเกิล (Ni-ScSZ) ได้ค่าความหนาแน่นของพลังงานเท่ากับ 0.85 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร (W/cm^2) ความต่างศักย์ 0.85 โวลต์ที่อุณหภูมิ 1273 องศาเซลวิน สามารถทำงานได้อย่างต่อเนื่อง 250 ชั่วโมงโดยที่ค่าความหนาแน่นของพลังงานไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงแต่จะพบแกรไฟต์เกาะอยู่บนขั้วแอโนด ในขณะที่เดียวกันเมื่อใช้วัสดุอิตรียมที่เจืออยู่ในเซอร์โคเนียกับนิเกิล (Ni-YSZ) เป็นแอโนดจะได้ค่าความหนาแน่นของพลังงานเท่ากับ 0.8 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร (W/cm^2) ในช่วงแรก หลังจากเวลาการทำงานนานขึ้นค่าความหนาแน่นของพลังงานจะลดลงเหลือ 0.6 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร (W/cm^2) ในช่วงเวลาในการศึกษาที่ 250 ชม. เท่ากัน สาเหตุที่ค่าความหนาแน่นของพลังงานลดลงนั้นเนื่องจากการเกาะตัวของคาร์บอนบนอนุภาคของนิเกิลจากการสลายตัวของมีเทน

Tuong Lan Nguyen และคณะ [35] ทำการขึ้นรูปขั้วแอโนดเพื่อที่จะลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ SOFC โดยใช้กระบวนการ Dip coating วัสดุที่นำมาใช้ได้แก่ วัสดุอิตรียมที่เจืออยู่

ในเซอร์โคเนียกับนิกเกิล (Ni-YSZ) เป็นขั้วแอโนด วัสดุเซอร์โคเนียที่ถูกทำให้เสถียรด้วยสแกนเดียมกับนิกเกิล (Ni-ScSZ) เป็นชั้นที่เชื่อมต่อระหว่างแอโนดกับอิเล็กโทรไลต์ วัสดุเซอร์โคเนียที่ถูกทำให้เสถียรด้วยสแกนเดียม (ScSZ) เป็นอิเล็กโทรไลต์ วัสดุซีเรียที่ถูกเสถียรด้วยแกดโดลิเนียม (GDC) เป็นชั้นเชื่อมต่อระหว่างแคโทดกับอิเล็กโทรไลต์ แลนทานัมโคบอลต์ออกไซด์ (LaCoO_3 , LSCO) เป็นแคโทด เพื่อที่จะศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้การเผา GDC ฟิล์มที่มีผลต่อผิวสัมผัสระหว่าง GDC บน ScSZ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) และ AC impedance spectroscopy อุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ทำการทดลองคือที่ 1200 องศาเซลเซียส และจากการทดลองพบว่าการที่มี GDC ฟิล์มชั้นอยู่ระหว่าง ScSZ ที่เป็นอิเล็กโทรไลต์กับ LSCO ที่เป็นขั้วแคโทดจะลดการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) นอกจากนั้นยังสามารถลดอุณหภูมิในการทำงานของเซลล์ได้ แต่อย่างไรก็ตามการที่นำวัสดุทุกชั้นไปทำการเผาพร้อมกันนั้นจะทำให้การทำงานของเซลล์แย่ลงเนื่องจากผิวสัมผัสระหว่าง ScSZ และ GDC ไม่มีความเข้ากันได้เมื่อให้ความร้อน ในอนาคตจะมีการศึกษาความเหมาะสมกระบวนการเผาฟิล์มของ ScSZ และ GDC เพื่อการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงแบบ SOFC ที่มีคุณภาพมากขึ้น

มหาวิทยาลัยศิลปากร ส่วนวนิลขสิทธิ์

D. Perednis และคณะ [36] ทำการทดลองเปรียบเทียบเทคนิคการขึ้นรูปฟิล์มสองเทคนิค ได้แก่ เทคนิคพ่นฝอยด้วยไฟฟ้า (ESD) และ Pressurized spray deposition (PSD) โดยวัสดุเซอร์โคเนีย ถูกทำให้เสถียรด้วยอิตเทรียม (Yttrium stabilized zirconia, YSZ) ใช้ในการขึ้นรูป จากการทดลองที่ได้พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปทั้งสองวิธีมีผลต่อสัณฐานวิทยาของฟิล์ม เมื่อทำการเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิค ESD สามารถเตรียมฟิล์มให้มีสัณฐานวิทยาได้หลากหลายมากกว่า โดยตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อสัณฐานวิทยาของฟิล์มนั้น คือ องค์กรประกอบตัวทำละลายของสารตั้งต้น และเวลาในการขึ้นรูป แต่ในเทคนิค PSD ไม่สามารถหาตัวแปรที่มีอิทธิพลของฟิล์มได้

S. Koike และ K. Tatsumi [37] ได้ทำการเตรียมฟิล์มของวัสดุลิเทียมแมงกานีส (LiMn_2O_4) ที่มีความเป็นรูพรุนสูงด้วยเทคนิคพ่นฝอยด้วยไฟฟ้า (ESD) ทั้งก่อนและหลังการนำไปอบอ่อน ซึ่งพบสัณฐานวิทยาของฟิล์มที่ได้มีความแตกต่างกันออกไปเช่น ฟิล์มที่มีความหนาแน่นสูง ฟิล์มมีรูพรุนที่มีขนาดของรูพรุนประมาณ 1 ไมโครเมตรโดยที่ความหนาของผนังรูประมาณ 1 ไมโครเมตร และฟิล์มที่มีขนาดของรูพรุน 5 ไมโครเมตรที่ความหนาของผนังรูประมาณ 3 ไมโครเมตร โดยใช้สารละลายลิเทียมที่มีโครงสร้างทางเคมีหลาย ๆ แบบในการขึ้นรูป การจัดเรียงตัวของรูพรุนดังกล่าวมีการจัดเรียงตัวใหม่เมื่อ

นำฟิล์มที่ได้ไปทำการอบอ่อนเนื่องจากการเกิดผลึกของ LiMn_2O_4 ซึ่งมีความเสถียร สามารถสรุปได้ว่าการขึ้นรูปด้วยวิธี ESD เหมาะกับการนำไปใช้ขึ้นรูปของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ใน Solid-state lithium batteries

O. Wilhelm และคณะ [38] ศึกษา ฟิล์มของเซอร์โคเนีย ถูกทำให้เสถียรด้วยอิตเทรียม มีความหนาน้อยกว่า 1 ไมโครเมตร ที่เตรียมบนซับสเตรตร้อนด้วยเทคนิคการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้า (ESD) โดยใช้เครื่อง Phase Doppler Anemometer ศึกษาถึงการเคลื่อนที่และการระเหยของหยดสารละลาย และใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) และ Energy Dispersive X-ray Analyzer (EDX) ศึกษาพื้นฐานวิทยาและองค์ประกอบของฟิล์ม ซึ่งตัวแปรที่มีผลต่อพื้นฐานวิทยาที่ใช้ในการศึกษา คือ ส่วนผสมของสารละลายและอุณหภูมิของซับสเตรต จากการศึกษาพบว่าสามารถเตรียมฟิล์มผิวเรียบที่มีความหนาแน่นสูงได้ โดยใช้อุณหภูมิของซับสเตรตที่สูงกว่าอุณหภูมิจุดเดือดของสารละลาย แต่ในด้านส่วนผสมของสารละลายนั้นมีผลต่อฟิล์มน้อยมาก นอกจากนี้หยดของสารละลายที่เดินทางไปยังซับสเตรตจะไม่เกิดการตกตะกอนเป็นของแข็งภายในหยดหรือสามารถกล่าวได้ว่าจะเกิดการระเหยอย่างสมบูรณ์ และยังสามารถปรับปรุงลักษณะผิวของฟิล์มด้วยขนาดของหยดสารละลาย ความเข้มข้นของหยดสารละลายและอุณหภูมิของซับสเตรต

R. Neagu และคณะ [20] ได้ทำการศึกษาค้นคว้าที่มีผลต่อพื้นฐานวิทยาของฟิล์มวัสดุเซอร์โคเนีย ถูกทำให้เสถียรด้วยอิตเทรียม (YSZ) ที่เตรียมด้วยเทคนิคพ่นฝอยด้วยไฟฟ้า (ESD) เช่น อุณหภูมิของซับสเตรต อัตราการไหลของสารละลาย ระยะทางระหว่างหัวเข็มที่ใช้ในการพ่นและเวลาที่ใช้ในการพ่น โดยศึกษาหาความสัมพันธ์ของแต่ละตัวแปรและในการทดลองก็พบสภาวะการพ่นที่ทำให้ได้ฟิล์มมีความต่อเนื่องและมีความหนาแน่นสูง

K. Yamaji และคณะ [39] ได้ศึกษาถึงความเป็นไปได้ที่จะขึ้นรูปขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งโดยใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นเชื้อเพลิง เช่น อีเทน หรือสารประกอบอินทรีย์ที่มีจำนวนคาร์บอนมากขึ้น ศึกษาถึงความเสถียรของเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งจะใช้วัสดุที่มีส่วนประกอบของเซอร์โคเนียที่ถูกทำให้เสถียรด้วยสแกนเดียมกับนิกเกิล (Ni-ScSZ) เป็นแอโนดและวัสดุเซอร์โคเนียที่ถูกทำให้เสถียรด้วยสแกนเดียมเป็นอิเล็กโทรไลต์ แก๊สเชื้อเพลิงที่ใช้จะมีอัตราส่วนองค์ประกอบของน้ำมีค่าร้อยละ 1.2 และอีเทนมีค่าร้อยละ 98.8 จะพบว่าจะมีคาร์บอนเกาะอยู่บริเวณที่

ทำการฉีดเชื้อเพลิงจำนวนมากโดยที่อุณหภูมิ 937 องศาเซลวินและเมื่อทำการลดอุณหภูมิอยู่ที่ประมาณ 823 องศาเซลวินจากการศึกษาพบว่าจำนวนคาร์บอนจะลดลงการทำงานของเซลล์จะมีความเสถียร เมื่อทำการศึกษาค่า Fuel utilization rate (U_f) ประมาณร้อยละ 20 และ Ni จะสลายตัวอย่างรวดเร็วเมื่อมีคาร์บอนเข้ามาเกาะเพียงเล็กน้อยและแม้ว่าจะทำงานที่อุณหภูมิ 823 K ก็ตามแต่เมื่อทำการเพิ่มค่า Fuel utilization rate (U_f) ที่มากกว่าร้อยละ 46 จะทำให้อายุการใช้งานมากขึ้นมากกว่า 1 อาทิตย์

B. Huang และคณะ [40] ทำการปรับปรุงวัสดุแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (SOFC) โดยใช้วัสดุเซอร์โคเนียที่ถูกทำให้เสถียรด้วยสแกนเดียมกับนิกเกิล (Ni-ScSZ) ด้วยการเคลือบอนุภาควัสดุซีเรียที่ถูกเสถียรด้วยแกดโดลิเนียม (GDC) ขนาดนาโนบริเวณรูพรุนของ Ni-ScSZ เชื้อเพลิงที่ใช้ในการทดลองคือมีเทน โดยใช้เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ใช้ในการศึกษาการจัดเรียงตัวของฟิล์มและสัณฐานวิทยาของขั้วแอโนดที่ทำการขึ้นรูป จากการทดลองพบว่าในระยะเวลาสั้นๆ เซลล์จะมีความเสถียรเมื่อใช้วัสดุที่ประกอบไปด้วยร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของ GDC เคลือบอยู่บน Ni-ScSZ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ค่าความหนาแน่นของพลังงานจะเพิ่มขึ้นจาก 224 เป็น 848 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร (W/cm^2) และค่า Open circuit voltage จะเพิ่มขึ้นจาก 1.098 เป็น 1.179 โวลต์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำงานจาก 700 องศาเซลเซียส เป็น 800 องศาเซลเซียส โดยใช้มีเทนที่มีน้ำผสมอยู่เป็นเชื้อเพลิง และจากผลของ Electrochemical impedance spectra (EIS) สามารถยืนยันได้ว่าค่าความต้านทานเชิงซ้อน (Impedance) ของ Ni/ScSZ มีค่าลดลงเมื่อเคลือบด้วย GDC และยังเพิ่มค่าของการนำประจุอีกด้วย หลังจากการทำงานไปแล้ว 84 ชั่วโมงคุณภาพในการทำงานของเซลล์ยังไม่ลดลง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการเคลือบผิวของรูพรุนด้วย GDC จะทำให้สมบัติและความเสถียรของเซลล์เชื้อเพลิงมากขึ้นเนื่องจากจำนวนคาร์บอนเกาะบนขั้วแอโนดมีน้อยมาก

S. Sarat และคณะ [41] ได้ทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซอร์โคเนียที่ถูกทำให้เสถียรด้วยสแกนเดียมกับบิสมัท (Bi-ScSZ) ที่นำมาใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD) เครื่องวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analyzer, TGA) เครื่องวิเคราะห์ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอล (Differential thermal analyzer, DTA) และ Impedance spectrometer โดยที่ทำการเปลี่ยนอัตราส่วนของบิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) ใน ScSZ อยู่ในช่วงร้อยละ 0.25 ถึงร้อยละ 2.0 โดยโมล โดยทั่วไปแล้ววัสดุ ScSZ มีการจัดเรียง

ตัวของผลึกเป็นแบบ Rhombohedral ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าน้อยกว่าแบบ Cubic เมื่อทำการเจือด้วย บิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) จะทำให้โครงสร้างเป็น Cubic มากขึ้น และผลการทดลองจากเครื่อง Impedance spectrometer วัสดุที่ประกอบไปด้วย Bi_2O_3 ตั้งแต่ร้อยละ 0.5 ถึงร้อยละ 2 โดยโมลของ ใน ScSZ ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุจะเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว ในช่วงอุณหภูมิ 350 ถึง 900 องศาเซลเซียส เนื่องจาก Bi_2O_3 จะเข้าไปลดขนาดของเกรนและความต้านทานที่เกิดการขอบเกรนเมื่อทำการเพิ่ม อุณหภูมิในช่วงจาก 600 ถึง 900 องศาเซลเซียส และค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้โดยมี Bi_2O_3 เจืออยู่ร้อยละ 2 โดยโมลมีค่าเท่ากับ 0.18 ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์