บทที่ 1
บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (proton exchange membrane fuel cell; PEMFC) เป็นแหล่งพลังงานทางเลือกที่มีการพัฒนาและปรับปรุง สำหรับใช้ทดแทนการใช้น้ำมันเชื้อเพลิง หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนนั้นคือการเปลี่ยนพลังงานจากเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า ซึ่งเกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซสองชนิดคือไฮโดรเจนและออกซิเจน โดยปล่อยไฮโดรเจนไอออนให้เดินทางผ่านเยื่อเลือกผ่านที่เรียกว่า เมม-เบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนหรืออิเล็กโตรไลท์ ส่วนอิเล็กตรอนจะถูกนำออกจากเซลล์ที่ขั้วไฟฟ้าไปเป็นพลังงานไฟฟ้า จากนั้นทั้งโปรตอนและอิเล็กตรอนจะผ่านเข้าไปทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ด้านแคโทด เกิดเป็นความร้อนและน้ำ สภาวะของเซลล์เชื้อเพลิงขณะที่เซลล์กำลังทำงานมีอุณหภูมิประมาณ 60 – 80°C และมีการชุ่มน้ำอยู่เสมอซึ่งมีค่า pH ประมาณ 2 – 3 เป็นผลมาจากการแตกตัวของ H_2 เป็น H^+

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นพัฒนาส่วนประกอบสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงที่เรียกว่าไบโพลาร์เพลต ซึ่งทำหน้าที่เป็นทั้งทางเดินของก๊าซและน้ำจากปฏิกิริยา ขั้วไฟฟ้าและเป็นโครงสร้างหลักของเซลล์ จึงควรทำจากวัสดุที่แข็งแรงเพื่อเป็นโครงหลักให้เซลล์คงรูปและนำไฟฟ้าได้ดี แต่เดิมไบโพลาร์เพลตทำมาจากแกร-ไฟท์และเซาะร่องทางเดินของไหล ทำให้เป็นชิ้นส่วนที่มีความหนาและน้ำหนักมากที่สุดของเซลล์เชื้อเพลิง การนำเซลล์มาประกอบเป็นหอเซลล์เพื่อให้ได้กำลังไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ย่อมหมายถึงจำนวนแผ่นแกรไฟท์และน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น การผลิตแกรไฟท์ที่มีคุณสมบัติเปราะเพื่อให้เป็นแผ่นเรียบและเซาะร่องทางเดินของไหลในทางอุตสาหกรรมนั้นมีต้นทุนสูง ส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงมีราคาสูงตามมา [1]

ดังนั้นเมื่อคำนึงถึงต้นทุนการผลิต ขนาดและน้ำหนักของเซลล์ แล้วจึงได้มีการนำโลหะมาใช้เป็นไบโพลาร์เพลต เนื่องจากสามารถทำให้บางได้มากกว่าแกรไฟท์และสามารถทำให้เป็นร่องได้ง่ายกว่า โลหะที่สนใจ ได้แก่โลหะประเภทปลอดสนิมเช่น stainless steel โดยจะทำการเคลือบผิวเพื่อให้นำไฟฟ้าและทนต่อการกัดกร่อนในสภาวะกรดภายในเซลล์เชื้อเพลง มีงานวิจัยหลายชิ้น

แสดงให้เห็นว่าสารประกอบโลหะไนไตรด์นำไฟฟ้าและทนต่อการกัดกร่อนจากสภาวะกรดได้ดี จึงเหมาะกับการนำมาใช้เคลือบไบโพลาร์เพลต [2]

สำหรับงานวิจัยนี้จะเคลือบผิวโลหะปลอดสนิม (stainless steel 304) ด้วยฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ด้วยวิธีฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์ค (filtered cathodic vacuum arc; FCVA) ในบรรยากาศของไนโตรเจน และทดสอบสมบัติด้านการนำไฟฟ้าและความต้านทานต่อการกัดกร่อน

1.2 แนวคิดในการวิจัย

ไทเทเนียมไนไตรด์ กับการต้านการกัดกร่อน ยกตัวอย่างงานวิจัย

ไทเทเนียมไนไตรด์มีคุณสมบัติที่ดีหลายประการ เช่น มีความแข็ง ความทนทาน และมีความต้านทานการกัดกร่อนสูง นำไฟฟ้า และสามารถทำเป็นฟิล์มบาง จึงนิยมใช้เคลือบโลหะผสมสำหรับเครื่องมือตัดสิ่งของเพื่อให้มีความแข็งแรงในการใช้งาน อีกทั้งยังสามารถประยุกต์ใช้กับงานด้านไฟฟ้าเช่นการผลิตตัวต้านทานไฟฟ้า หรือแม้กระทั่งการเคลือบผิวผลิตภัณฑ์และเครื่องใช้ให้มีผิวสีทองเพื่อความสวยงามก็ตาม ไทเทเนียมไนไตรด์จึงเป็นฟิล์มที่น่าสนใจสำหรับประยุกต์ใช้เคลือบผิวไบโพลาร์เพลต โดยเริ่มจากการศึกษางานวิจัยหลายชิ้นที่ทำฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์เพื่อต้านทานการกัดกร่อนของแผ่นโลหะ ได้แก่

W.J. Chou และคณะ [3] ได้ศึกษาการกัดกร่อนของฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ บนสเตนเลสสตีลชนิด 304 ที่ความหนาของฟิล์มแตกต่างกัน โดยทดสอบในสารละลายกรด NaCl 5 % และ 1 M H_2SO_4 + 0.05 M KSCN ได้ผลว่า ความต้านทานการกัดกร่อนขึ้นอยู่กับความหนาของฟิล์ม ฟิล์มที่มีความหนามากสามารถต้านทานกัดกร่อนได้มากกว่าฟิล์มที่หนาน้อย และมีความหนาวิกฤติสำหรับสารละลายสองชนิดนี้ ซึ่งเมื่อหนามากกว่าความหนาวิกฤติ กระแสของการกัดกร่อนจะลดลงอย่างรวดเร็ว หรือมีอัตราการกัดกร่อน (corrosion rate) <20 A cm^{-2} โดยสารละลาย NaCl 5 % มีค่าความหนาวิกฤติประมาณ 0.3 μm และ 1 N H_2SO_4 + 0.05 M KSCN มีค่าประมาณ 0.7 μm

H. Altun และ H. Sinci [4] ได้ทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของแมกนีเซียมอัลลอยส์ซึ่งเคลือบผิวด้วยฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์โดยวิธีแคโทดิกอาร์ค ทดสอบในสารละลาย Na_2SO_4 ผลการทดสอบปรากฏว่าแมกนีเซียมอัลลอยส์ที่เคลือบผิวไทเทเนียมไนไตรด์มีความต้นทานการกัดกร่อนมากกว่าแบบไม่เคลือบผิว

P. LeClair และคณะ [5] ผลิตฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์บนกระจกด้วยวิธี physical vapor deposition (PVD) ในกระบวนการที่แตกต่างกัน และทดสอบคุณสมบัติด้านการกัดกร่อนโดยทดสอบในกรดซัลฟูริก 0.5 M ซึ่งให้ค่าอัตราการกัดกร่อนน้อยกว่าไทเทเนียมบริสุทธิ์และเหล็กบริสุทธิ์

ทั้งหมดนี้แสดงให้เห็นว่า การเคลือบผิวโลหะด้วยฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์สามารถต้านทานการกัดกร่อนจากสารละลายกรดได้

ไทเทเนียมไนไตรด์ ประยุกต์ใช้กับไบโพลาร์เพลตโลหะ ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

งานวิจัยของ H.S. Choi [6] และคณะผลิตฟิล์มบางไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์บนสเตนเลสสตีล 316L เพื่อประยุกต์ใช้เป็นไบโพลาร์เพลตสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยใช้เทคนิค ICP – assisted reactive magnetron sputtering โดยแปรค่าอัตราไหลของก๊าซไนโตรเจน ได้ความหนาของฟิล์มประมาณ 1 – 1.5 μm เมื่อทดสอบคุณสมบัติด้านการต้านทานการกัดกร่อนโดยแช่ในสารละลาย 0.05 M H_2SO_4 + 2ppm HF ที่ 80ºC พบว่าที่ 0.6 V (cathode condition) ค่ากระแสไฟฟ้าจากการกัดกร่อน (I_{corr}) น้อยกว่า $5x10^{-7}$ A cm^{-2} และที่ -0.1 V (anode condition) วัด I_{corr} ได้ น้อยกว่า $-1.0x10^{-7}$ A cm^{-2} ซึ่งถือว่าเป็นค่าที่ต่ำและมีประสิทธิภาพ และทดสอบการนำไฟฟ้าโดยวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงผิวสัมผัส หรือ interfacial contact resistance (ICR) ที่ 150 N cm^{-2} มีค่า 2.5 $m\Omega cm^2$ ซึ่งน้อยกว่า SS 316L แบบไม่เคลือบฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์

K. Feng และคณะ [7] ทำการเคลือบฝังไนโตรเจนลงบนแผ่นไทเทเนียมโดยเทคนิค plasma immersion ion implantation (PIII) เปรียบเทียบระหว่างแผ่นไทเทเนียมที่มีการเคลือบฝังไนโตรเจนในอุณหภูมิสูง แผ่นไทเทเนียมที่มีการเคลือบฝังไนโตรเจนในอุณหภูมิต่ำ และแผ่นที่ไม่ได้รับการเคลือบฝัง ผลจากการวิเคราะห์โดยเทคนิค X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS) พบว่าเกิดเฟสของไทเทเนียมออกซีไนไตรด์หลังจากเคลือบผิวทั้งแบบอุณหภูมิสูงและต่ำ ผลการทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนโดยวิธี ICP เปรียบเทียบระหว่างแผ่นที่เคลือบกับแผ่นที่ไม่ได้เคลือบ พบว่า แผ่นที่เคลือบด้วยอุณหภูมิสูงมีความต้านทานการกัดกร่อนสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ส่วนแบบอุณหภูมิต่ำไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ จากนั้นทดสอบ ICR ที่แรงกดค่าต่างๆ ก่อนและหลังการทดสอบความต้านทานการกัดกร่อน พบว่า ก่อนทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนค่า ICR ของแผ่นเคลือบด้วยอุณหภูมิสูงมีค่าน้อยที่สุด รองลงมาเป็นแผ่นไทเทเนียมที่ไม่ได้เคลือบ และแผ่นเคลือบด้วยอุณหภูมิต่ำมีค่า ICR สูงสุด หลังจากทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนแล้วค่า ICR ของทั้งหมดเพิ่มขึ้น

S.Y. Kim และคณะ [8] สร้างฟิล์มไทเทเนียมออกซีไนไตรด์ (TiN_xO_y) เพื่อเคลือบผิวสเตนเลสสตีล 316L โดย ICP – assisted reactive magnetron sputtering โดยเปลี่ยนค่าอัตราการไหลของออกซิเจน และทดสอบ ICR และความต้านทานการกัดกร่อนจากสารละลาย 0.1 M H_2SO_4 + 2ppm

HFพบว่าความต้านทานการกัดกร่อนของ SS316L ที่เคลือบผิว TiN (O_2 flow rate = 0 sccm) และ TiN_xO_y มีค่าสูงกว่าแบบไม่เคลือบ เมื่อ วัด I_{corr} ที่ 0.6 V ได้ค่าเท่ากับ $2.7x10^{-6}$ A cm^{-2} และวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงผิวสัมผัส (interfacial contact resistance: ICR) 2.5 $m\Omega cm^2$ ที่ 150 N cm^{-2}

J. Liu และคณะ [9] ทำฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์บนแผ่นไทเทเนียม มีความหนาประมาณ 3 μm เปรียบเทียบระหว่างแผ่นไทเทเนียมที่ไม่เคลือบผิว และแกรไฟท์ เมื่อวัด ICR พบว่าแผ่นไทเทเนียมที่เคลือบให้ค่า ICR น้อยกว่าแผ่นไม่ได้เคลือบ อย่างไรก็ตามแผ่นที่เคลือบก็ยังมีค่า ICR มากกว่าแกรไฟท์ และทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนด้วย 0.5 M H_2SO_4 + 5ppm HF พบว่าแผ่นไทเทเนียมที่ไม่เคลือบผิวให้ค่าใกล้เคียงกับแกรไฟท์ ซึ่งน้อยกว่าแบบเคลือบแล้ว

1.3 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อเคลือบฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์บนผิวโลหะปลอดสนิม (stainless steel 304) ด้วยเทคนิคการอาร์คของแคโทดในสุญญากาศ

1.4 ขอบเขตของการวิจัย

1.4.1 ศึกษางานวิจัยและเอกสารเกี่ยวกับการผลิตฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

1.4.2 ศึกษาการใช้งานเครื่องมือที่ใช้ในการผลิตฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ในห้องปฏิบัติการ

1.4.3 ทดลองผลิตฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์โดยใช้เครื่องฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์ค (filter cathodic vacuum arc; FCVA) จากนั้นหาเงื่อนไขของตัวแปรควบคุมให้เหมาะสม อันได้แก่ ขนาดของฟิลเตอร์ซึ่งทำมาจากขดลวดโซลินอยด์ ระยะระหว่างอุปกรณ์ต่างๆ ซึ่งติดตั้งอยู่ในอุโมงค์ทดลอง ค่าศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้า ค่าศักย์ไบแอสที่ชิ้นงาน ระยะเวลาที่ใช้ในการผลิตฟิล์มในแต่ละครั้ง ตลอดจนขนาดของชิ้นงานและวัสดุที่ใช้ทำชิ้นงาน

1.4.4 วิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบางโดยตรวจสอบความหนาและลักษณะของฟิล์ม โครงสร้างผลึก ความต้านทานการกัดกร่อนต่อสารละลายกรดซัลฟุริก และหาค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงสัมผัส (interfacial contact resistance ; ICR) โดยเครื่องมือต่างๆ

1.5 ประโยชน์ที่จะได้รับจากการวิจัย

สามารถผลิตฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์เพื่อประยุกต์ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนได้ การศึกษานี้จะช่วยในการพัฒนาไบโพลาร์เพลตแบบโลหะ ซึ่งหากนำมาแทนที่

ไบโพลาร์เพลตแบบแกรไฟท์จะเป็นการลดต้นทุนของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอย่างมาก และช่วยปรับปรุงคุณภาพของเซลล์เชื้อเพลิงอีกด้วย