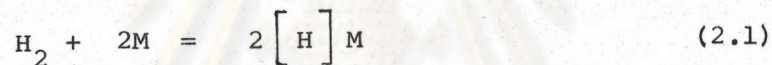


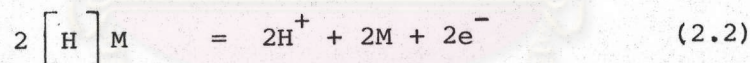
2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน

เซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน มีโครงสร้างดังรูปที่ 2.1 โดยส่วนตรงกลางเป็นแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าและห้องแก๊ส ข้างหนึ่งเป็นห้องแก๊สไฮโดรเจน ส่วนอีกข้างหนึ่งเป็นห้องแก๊สออกซิเจน ในห้องแก๊สแต่ละห้องจะประกอบด้วยทางแก๊สเข้าและทางแก๊สออก ขั้วไฟฟ้าก็จะมีสายไฟนำพลังงานไฟฟ้าออกจากเซลล์

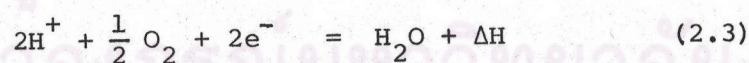
ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินโดยตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) บนขั้วไฟฟ้าดูดซับแก๊สไฮโดรเจน ดังปฏิกิริยาในสมการ (2.1)



จากนั้นอะตอมไฮโดรเจนจะแตกตัวให้อิเล็กตรอนออกสู่วงจรภายนอก และให้ไฮโดรเจนไอออนแก่แผ่นแลกเปลี่ยนไอออน ดังสมการ (2.2)

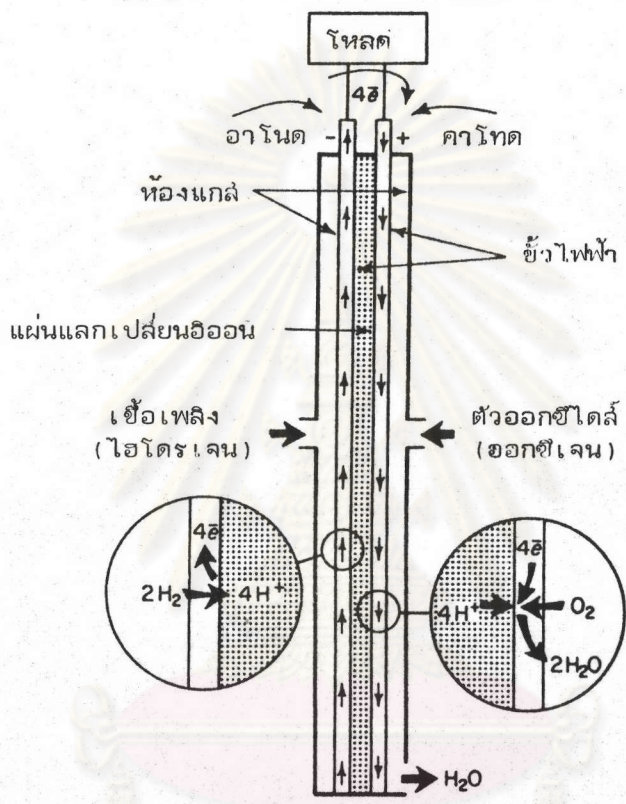


ไฮโดรเจนไอออนจะถูกส่งผ่านแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนไปยังขั้วไฟฟ้านอกออกซิเจน ทำให้เกิดปฏิกิริยาในสมการ (2.3)



โดย ΔH คือ เอนทัลปีซึ่งได้จากปฏิกิริยาเคมี ในกรณีของเซลล์เชื้อเพลิงแล้วบางส่วนของ ΔH นี้ จะเปลี่ยนไปเป็นพลังงานไฟฟ้า ซึ่งรายละเอียดจะได้อธิบายในหัวข้อต่อไป

ปฏิกิริยาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นแสดงไว้ในรูปที่ 2.1 เนื่องจากแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนที่ใช้เป็นแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวก (cation exchange membrane) ดังนั้นสิ่งยอมให้ผ่านเฉพาะไอออนบวก คือ ไฮโดรเจนไอออน ถ้าเป็นชนิดแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนลบ (anion exchange membrane) สิ่งยอมให้ไอออนลบผ่าน ขั้นตอนของปฏิกิริยาต่าง ๆ จะไม่เหมือน



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

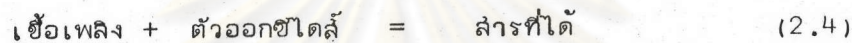
รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างและการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน โดยมีแก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง และแก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดส์

ข้างต้น โดยแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนลบจะทำการส่งผ่านกลุ่มไฮดรอกซิล อีออน (OH^-) แต่ผลสุดท้ายจะได้น้ำเช่นกัน

2.2 อุณหพลศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิง (Thermodynamics of fuel cell)

เซลล์เชื้อเพลิงทำหน้าที่ในการเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง และสามารถอธิบายได้โดยอุณหพลศาสตร์ ซึ่งเป็นการอธิบายในรูปแบบมหภาค (Cairns, E.J. and Liebhafsky, H.A., 1963)

การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงตามรูปที่ 2.1 นั้น มีปฏิกิริยารวมดังนี้



โดยอาศัยกฎข้อที่หนึ่งของ อุณหพลศาสตร์ เราจะได้ว่า

$$\Delta u = Q - P\Delta V - NFE \quad (2.5)$$

หมายความว่าปฏิกิริยา (2.4) ทำให้พลังงานภายในระบบ (u) เปลี่ยนไป Δu โดยระบบมีการแลกเปลี่ยนพลังงานความร้อน Q กับสิ่งแวดล้อม, มีการแลกเปลี่ยนงาน $-P\Delta V$ กับบรรยากาศ และมีการส่งพลังงานไฟฟ้า (electrical potential energy) NFE ออกจากระบบ ทั้งนี้ P เป็นความดันบรรยากาศ และ ΔV คือ ปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงไประหว่างปริมาตรของสารที่ได้ (product) กับปริมาตรรวมของสารตั้งต้น (reactant) ส่วน N คือ จำนวนโมลของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา และ F เป็นประจุของอิเล็กตรอน 1 โมล หรือค่าคงของฟาราเดย์ (Faraday constant) โดย E เป็นแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงในเซลล์เชื้อเพลิงจากจุดสมดุลย์ไปเล็กน้อย (infinitesimal) จนถือได้ว่าเป็นขบวนการผันกลับได้ (reversible process) ดังนั้นโดยอาศัยกฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ คือ

$$ds = dQ/T \quad (2.6)$$

ซึ่งใช้กับระบบที่ผันกลับได้ โดย s เป็นเอนโทรปีของระบบ (entropy) เมื่อแทนค่าลงในสมการ (2.5) จะได้ว่า

$$du = Tds - PdV - EFdN \quad (2.7)$$

เนื่องจากเซลล์ทำงานแบบผันกลับได้ ดังนั้นพลังงานไฟฟ้าที่ออกจากเซลล์จึงเป็นพลังงาน
สูงสุด โดยอาศัยนิยามของพลังงานเสรีของกิบส์ (G) และ เอนทาลปี (H) คือ

$$G = H - TS \quad (2.8)$$

และ
$$H = PV + u \quad (2.9)$$

ในกรณีที่ความดันและอุณหภูมิคงที่เราจะได้ว่า

$$dG = dH - Tds \quad (2.10)$$

และ
$$dH = PdV - du \quad (2.11)$$

ดังนั้นโดยอาศัยสมการ (2.7), สมการ (2.10), และสมการ (2.11) จะได้ว่า
พลังงานเสรีของกิบส์

$$dG = -EFdn \quad (2.12)$$

เมื่ออินทิเกรตแล้วจะได้ว่า การเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรี ของกิบส์ คือ

$$\Delta G = -EFN \quad (2.13)$$

จากสมการ (2.13) จะเห็นว่าแรงเคลื่อนไฟฟ้า E เป็นผลโดยตรงจากการเปลี่ยนแปลง
พลังงานเสรีของกิบส์ โดยใช้ในกรณีที่เซลล์เซลล์เป็นระบบผันกลับได้ที่อุณหภูมิและความ
ดันคงที่

เนื่องจากพลังงานเสรีของกิบส์เป็นปริมาณที่ขึ้นกับจำนวนโมลของสาร (extensive
factor) ทำให้ไม่สะดวกในการระบุสมบัติของสารได้ ดังนั้นเราจึงนิยามศักย์เคมี
(chemical potential, μ) เพื่อระบุสมบัติของสาร โดยนิยามว่า

$$dG = \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_j dn_j = \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i \quad (2.14)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2.15)$$

จะเห็นได้ว่า ศักย์เคมี มีลักษณะที่ไม่ขึ้นกับจำนวนโมลของสาร (intensive factor)

เมื่อ $n_{j \neq i}$ หมายถึงสารทุกตัวที่เกี่ยวข้องยกเว้นสารตัวที่ i

ในทางปฏิบัติแล้วเราไม่สามารถที่จะวัดค่าศักย์เคมีได้โดยตรง แต่เราสามารถวัดค่าความดันแก๊ส หรือความเข้มข้นสารละลาย และอุณหภูมิ แล้วนำมาคำนวณค่าศักย์เคมีได้ ดังนั้นเราจึงต้องหาความสัมพันธ์ระหว่างศักย์เคมีกับความดันแก๊สก่อน โดยอาศัยสมการ (2.7), สมการ (2.12) และสมการ (2.14) ทำให้ได้ว่าพลังงานภายในระบบคือ

$$du = Tds - PdV + \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i \quad (2.16)$$

จากสมการ (2.8) และสมการ (2.9) จะได้ว่า

$$G = u + PV - TS \quad (2.17)$$

ดังนั้น $dG = du + PdV + VdP - Tds - SdT$ (2.18)

แทนค่า du จากสมการ (2.16) ลงในสมการ (2.18) ทำให้

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i \quad (2.19)$$

พิจารณาเปรียบเทียบกับสมการ (2.14) จะเห็นว่ามีเทอมหน้า 2 เทอมเพิ่มจากสมการ (2.14) เพราะว่าไม่ได้ใช้เงื่อนไขที่อุณหภูมิ และความดันคงที่นั่นเอง ในกรณีของความดัน, อุณหภูมิ และจำนวนโมลของแต่ละสารที่เกี่ยวข้อง (n_i) เป็นอิสระแก่กันแล้ว เราจะได้ว่า

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V \quad (2.20)$$

และสำหรับแก๊สอุดมคติซึ่ง

$$PV = nRT \quad (2.21)$$

แล้วจะได้ว่า

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \frac{nRT}{P} \quad (2.22)$$

เมื่ออินทิเกรตจากความดัน P° ถึง P ใด ๆ ทำให้ สมการ (2.22) เป็น

$$G - G^\circ = nRT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (2.23)$$

เมื่อ P° เป็นความดันมาตรฐาน 1 บรรยากาศ และ G° เป็นพลังงานเสรีของกิบส์ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 298 เคลวิน ในกรณีที่มีแก๊สอุดมคติหลาย ชนิดผลสัมกันอยู่ แก๊สแต่ละชนิดจะประพฤติแบบแก๊สเดี่ยว ดังนั้นจึงคิดเฉพาะความดันย่อย ของแต่ละแก๊ส เช่น แก๊ส i ทำให้เกิดความดันย่อย P_i ก็จะได้ว่า

$$G_i - G_i^\circ = n_i RT \ln P_i / P_i^\circ \quad (2.24)$$

และโดยนิยามของศักย์เคมีแล้วเราเขียนได้ว่า

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i / P_i^\circ \quad (2.25)$$

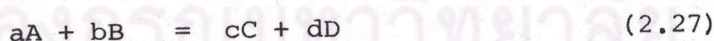
ซึ่งเป็นศักย์เคมีของแก๊สอุดมคติ อุณหภูมิ T , ความดัน P_i ของสารที่ i

สำหรับ กรณีทั่วไปแล้วจะใช้ แอกติวิตี (a) แทนความดันหรือความเข้มข้น ดังนั้น

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (2.26)$$

โดย $a_i = P_i / P_i^\circ$ เมื่อเป็นแก๊ส และ $a_i = r_i C_i / C_i^\circ$ เมื่อเป็นสารละลาย ทั้งนี้ P_i° และ C_i° เป็นความดันมาตรฐาน และความเข้มข้นที่สภาวะมาตรฐาน ส่วน r_i เป็นสัมประสิทธิ์ของแอกติวิตี (activity coefficient) ค่า r_i เป็น 1 ในกรณี ของสารละลายอุดมคติ โดยทั่วไปแล้ว r_i มีค่าน้อยกว่า 1 เสมอ

ในกรณีของปฏิกิริยาทั่วไป คือ



โดยอาศัยสมการ (2.14) จะได้ว่าปฏิกิริยา (2.27) ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรี ของกิบส์เป็น

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.28)$$

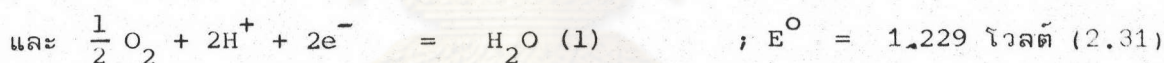
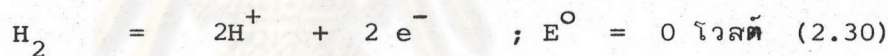
เมื่อ ΔG° เป็นผลต่างของพลังงานเสรีของกิบส์ระหว่างสารที่ได้กับตัวทำปฏิกิริยาที่สภาวะ มาตรฐาน คือ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 298 เคลวิน และ $[A], [B],$

$[C]$, $[D]$ เป็นแอกติวิตีของสารตามสมการ (2.27) โดยที่ a , b , c , d เป็นตัวเลข แสดงจำนวนโมลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา และสารที่ได้ ดังนั้นแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยาตามสมการ (2.27) หาได้โดยใช้สมการ (2.13) และสมการ (2.28) ทำให้ได้สมการของเนิร์นสต์ คือ

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.29)$$

เมื่อ E เป็นแรงเคลื่อนไฟฟ้าของปฏิกิริยาตามสมการ (2.27) ที่อุณหภูมิ T และ E° เป็นแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่สภาวะมาตรฐาน ส่วน n เป็นจำนวนโมลของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

ในการทดลองของเรา นั้น มีปฏิกิริยา เป็น



สมการของเนิร์นสต์สำหรับปฏิกิริยาตามสมการ (2.30) คือ

$$E_{H_2} = E_{H_2}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^2}{[H_2]} \quad (2.32)$$

และ สำหรับปฏิกิริยาตามสมการ (2.31) คือ

$$E_{O_2} = E_{O_2}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H_2O]}{[O_2]^{\frac{1}{2}} [H^+]^2} \quad (2.33)$$

แรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง E ได้จาก ผลต่างของศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน (reduction potential) ของขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนและขั้วไฟฟ้าออกซิเจน (Austin, L.G., 1968) ดังนี้

$$E = 1.229 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H_2O]}{[O_2]^{\frac{1}{2}} [H_2]} \quad (2.34)$$

โดย $E_{\text{H}_2}^{\circ} = 0$ โวลต์ และ $E_{\text{O}_2}^{\circ} = 1.229$ โวลต์ และ $[\text{H}_2\text{O}] = 1$
 เพราะผลที่ได้จากปฏิกิริยาเป็นน้ำบริสุทธิ์ ส่วน $[\text{O}_2]$ เป็นความดันแก๊สออกซิเจน
 และ $[\text{H}_2]$ เป็นความดันแก๊สไฮโดรเจน ดังนั้น

$$E = 1.229 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{O}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2]} \quad (2.35)$$

จะเห็นว่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าขึ้นอยู่กับความดันของเชื้อเพลิงและความดันของตัวออกซิไดส์ใน
 รูปออกาทิม ดังนั้นเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความดันจะมีผลต่อแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์
 เพียงเล็กน้อย

ส่วนผลของอุณหภูมิต่อเซลล์เชื้อเพลิงนั้นหาได้จากสมการ (2.19) ที่ P และ
 n_i คงที่ โดย

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S \quad (2.36)$$

เมื่อแทนค่า S จากสมการ (2.8) ลงในสมการ (2.36) จะได้ว่า

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = \frac{G - H}{T} \quad (2.37)$$

ในกรณีที่นำมาใช้กับปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงจากเชื้อเพลิง
 และตัวออกซิไดส์ ไปเป็น สารที่ได้ สมการ (2.37) สามารถเขียนได้ว่า

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \quad (2.38)$$

ซึ่งสามารถเขียนในเทอมของแรงเคลื่อนไฟฟ้า โดยอาศัยสมการ (2.13) ก็จะได้
สมการกิบส์ - เฮมโฮลซ์ (Gibbs - Helmholtz equation)

$$E + \frac{\Delta H}{nF} = T \frac{\partial E}{\partial T} \quad (2.39)$$

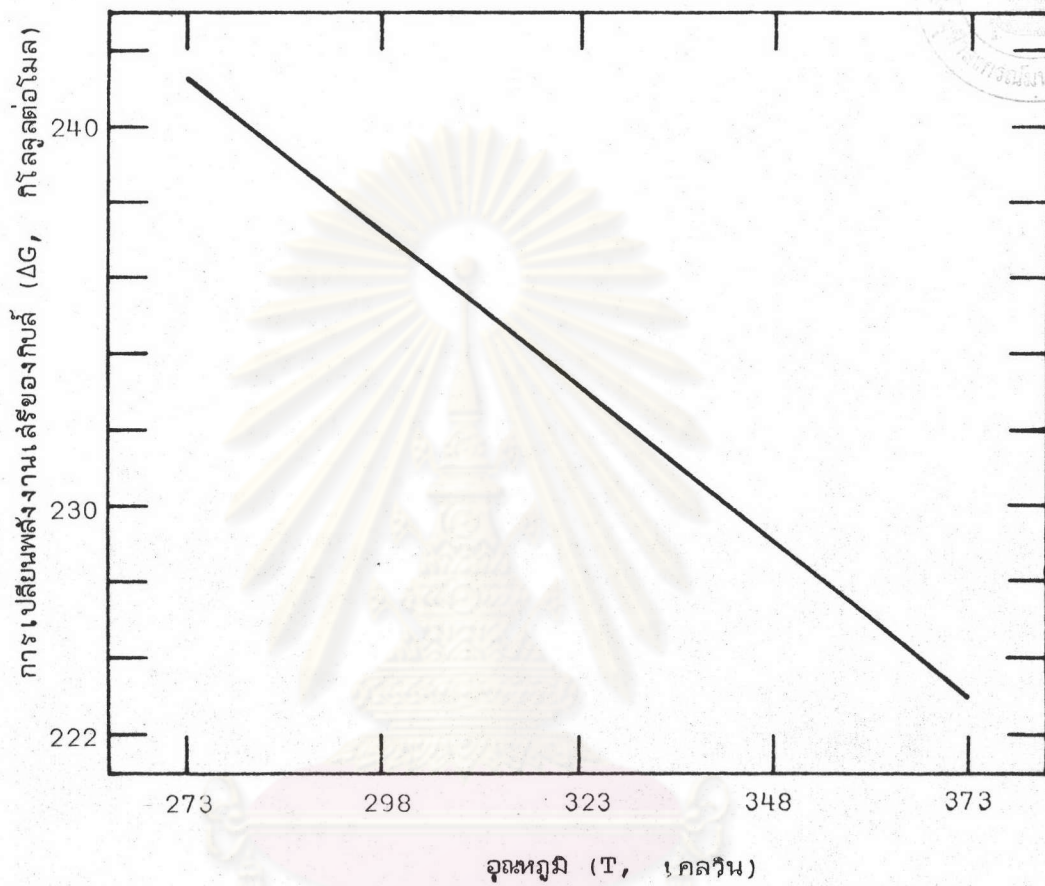
จะเห็นได้ว่าพลังงานเสรีของกิบส์และแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ
ตามสมการ (2.38) และสมการ (2.39) สำหรับการคำนวณเพื่อหาค่าพลังงาน
เสรีของกิบส์และแรงเคลื่อนไฟฟ้าไปใช้งาน หาได้จากหนังสือคู่มือทางเคมีและฟิสิกส์
(Hodgman, C.D., 1958) โดย

$$\Delta G_t = \Delta H_o + 2.303 aT \log T + b \times 10^{-3} T^2 + c \times 10^5 T^{-1} + I T \quad (2.40)$$

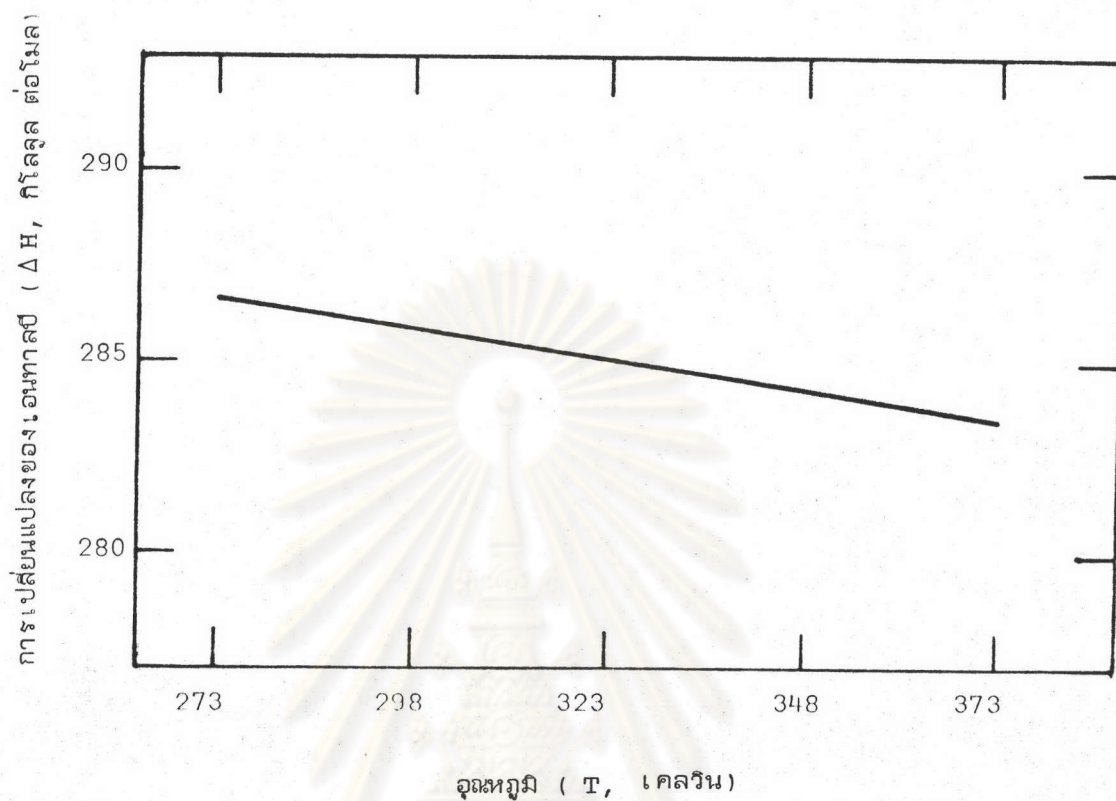
$$\Delta S_t = -a - 2.303 a \log T - 2b \times 10^{-3} T + c \times 10^5 T^{-2} - I \quad (2.41)$$

$$\Delta H_t = \Delta H_o - aT - b \times 10^{-3} T^2 + 2c \times 10^5 T^{-1} \quad (2.42)$$

สำหรับในกรณีของเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนนี้ใช้แก๊สไฮโดรเจน
และแก๊สออกซิเจนเป็นตัวเข้าทำปฏิกิริยา และผลที่ได้เป็นน้ำในรูปของเหลว จะได้
ค่าดังต่อไปนี้ คือ $\Delta H_o = -295390.4$ จูล์โมล⁻¹; $2.303a = -76.4$
จูล์โมล⁻¹.เคลวิน⁻¹ $b = 2.678$ จูล์โมล⁻¹.เคลวิน⁻² $c = -0.167360$ จูล์โมล⁻¹.
เคลวิน, $I = 383.54728$ จูล์โมล⁻¹.เคลวิน⁻¹ เมื่อแทนค่าลงในสมการ
(2.40), สมการ (2.41) และสมการ (2.42) โดยอาศัยเครื่องคำนวณ
ฮิวเลทท์ แพคการ์ด รุ่น 97 จะได้ผลดังกราฟรูปที่ 2.2 แสดงผลของการ
เปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีของกิบส์กับอุณหภูมิ, กราฟรูปที่ 2.3 แสดงผลของการเปลี่ยน
แปลงของเอนทัลปีกับอุณหภูมิ และกราฟรูปที่ 2.4 แสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อแรง
เคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง

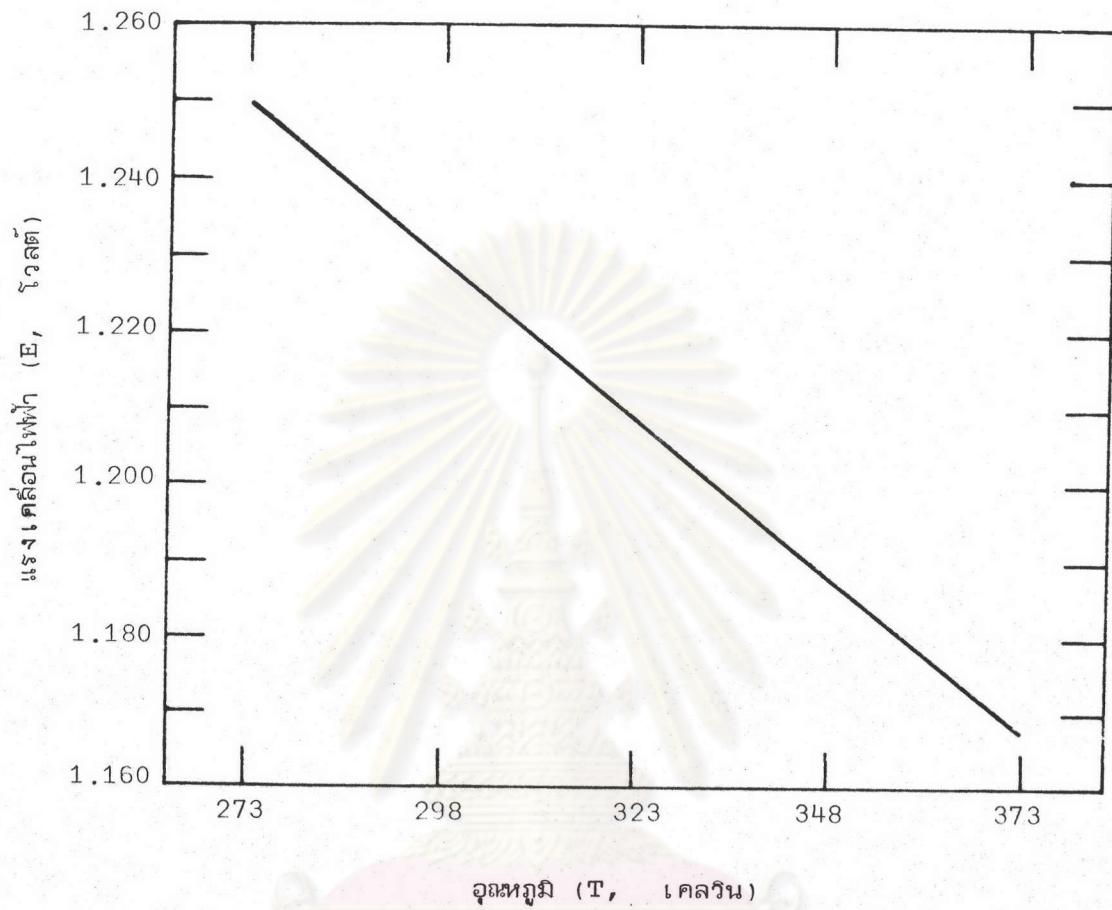


รูปที่ 2.2 ผลของอุณหภูมิ (T) ในหน่วยเคลวิน ที่ต่อการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีของกิบส์ (ΔG) หน่วย กิโลจูลต่อโมล



รูปที่ 2.3 แสดงผลของอุณหภูมิ (T) ในหน่วยเคลวิน ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของเอนทาลปี หน่วยกิโลจูลต่อโมล

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.4 แสดงผลของอุณหภูมิ (T) ในหน่วยของเคลวิน ที่มีต่อแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง (โวลต์) ซึ่งมีแก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดส์ ผลของปฏิกิริยาเป็นน้ำซึ่งอยู่ในสถานะของเหลว

จากกราฟจะเห็นว่า ΔG , ΔH และ E เปลี่ยนแปลงเชิงเส้นกับ อุณหภูมิ ทั้งนี้เพราะเทอมต่าง ๆ ที่ไม่ใช่เชิงเส้นในสมการ (2.40) ถึงสมการ (2.42) มีค่าสัมประสิทธิ์น้อย ส่วนเทอมกำลังหนึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์มาก จึงได้ผลเป็น กราฟเส้นตรง ด้วยเหตุนี้จึงถือได้ว่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของ เซลล์เชื้อเพลิงลดลงเชิงเส้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

2.3 โพลาริเซชัน (polarization)

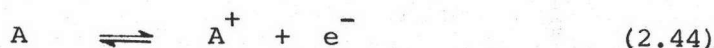
เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงจ่ายกระแสไฟฟ้าแก่วงจรภายนอกความต่างศักย์ไฟฟ้าคร่อมเซลล์ ก็จะลดลง เรียกว่าเกิด โพลาริเซชัน เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงมีความต้านทาน ภายในเซลล์ เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลออกจากเซลล์ศักย์ไฟฟ้าบางส่วนตกคร่อมความต้านทานภายในเซลล์ตามกฎของ โอมห์ดังนี้

$$E = IR + Ir \quad (2.43)$$

แสดงว่าขณะวงจรเปิดเซลล์มีแรงเคลื่อนไฟฟ้า E โวลต์ เมื่อนำความต้านทานภายนอก R โอมห์ มาต่อปิดวงจรทำให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าคร่อมเซลล์มีค่าเป็น IR โวลต์ ซึ่งลดลงจากเดิม โดยมีกระแสไฟฟ้า I แอมแปร์ ไหลผ่านเซลล์ และความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ตกคร่อมความต้านทานภายในเซลล์เป็น Ir โวลต์ เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงมีความต้านทานภายในเซลล์เป็น r โอมห์ ดังนั้นในการทำงานเซลล์เชื้อเพลิงจะสูญเสียกำลังไฟฟ้าไป I^2r วัตต์ เล่มอ ดังนั้นถ้าสามารถลดความต้านทานภายในเซลล์ลงได้ การสูญเสียพลังงานก็จะลดลง ความต้านทานภายในเซลล์เชื้อเพลิงนั้นเกิดจากหลายสาเหตุ แต่ในที่นี้จะพูดถึง เฉพาะที่เกิดในเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนเท่านั้น

2.3.1 โพลาริเซชันในทางเคมี (Chemical polarization)

โพลาริเซชันแบบนี้บางครั้ง เรียกว่า แอกติเวชัน โพลาริเซชัน (activation polarization) โพลาริเซชันแบบนี้เกิดจากอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมี มีค่าต่ำ ซึ่งอาจเกิดขึ้นในขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่ง หรือหลายขั้นตอน ในปฏิกิริยาย่อย ดังเช่นที่ชื่อว่า โนมมิปฏิกิริยา เป็น



ขณะที่วงจรเปิดไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านเซลล์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาตามลุ่มการ (2.44) จากซ้ายไปขวา และจากขวาไปซ้ายมีค่าเท่ากัน เพราะอยู่ในภาวะสมดุล เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลออกจากเซลล์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากซ้ายไปขวาจะมากกว่าปฏิกิริยาจากขวาไปซ้าย และศักย์ไฟฟ้าจะลดลงจนถึงภาวะคงที่ (steady state) ส่วนจะลดลงมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้าที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้นอยู่กับพลังงานแอกติเวชัน (activation energy) โดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ต่อเมื่อโมเลกุลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยามีพลังงานสูงกว่าพลังงานแอกติเวชัน ถ้ากำแพงพลังงานศักย์ (potential energy barrier) มีค่าสูง เมื่อเทียบกับพลังงานของโมเลกุลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาแล้ว อัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีก็จะมีค่าต่ำ ทำให้เกิดโพลาไรเซชันในทางเคมีมาก วิธีแก้ไขคือเพิ่มพลังงานโมเลกุลของสารตั้งต้นให้มากขึ้น เช่น เพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น แต่วิธีนี้ไม่สามารถใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน เพราะแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนไม่สามารถทนอุณหภูมิสูงได้ วิธีที่เหมาะสมคือ ลดกำแพงพลังงานศักย์ลงโดยการใช้อะทาลิสต์ เช่น พลาตินัมดำ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนที่มีแก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง และแก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดส์

2.3.2 โพลาไรเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Resistance polarization)

ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบที่ใช้สารละลายกรดหรือเบสเป็นอิเล็กโทรไลต์ จะทำให้ความต้านทานภายในเซลล์มีค่าต่ำ เพราะอิเล็กโทรไลต์ดังกล่าวนำไอออนได้ดี แต่ในกรณีที่ใช้แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนเป็นอิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงจะทำให้เกิดโพลาไรเซชันเนื่องจากความต้านทานมาก เพราะแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนนำไอออนได้น้อยกว่าสารละลายกรดหรือเบส การแช่แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายกรดสำหรับแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวก หรือในสารละลายเบสสำหรับแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนลบ จะทำให้ความต้านทานภายในเซลล์ลดลงได้มาก แต่ก็มีปัญหาขั้วไฟฟ้าถูกกัดกร่อนโดยสารเคมี ดังนั้นขั้วไฟฟ้าควรทำจากสารที่ทนการกัดกร่อนได้ดีพอสมควร (Grubb, W.T. and Neidrach, L.W., 1960)

2.3.3 โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น

โพลาริเซชัน เนื่องจากความเข้มข้นเกิดจากเชื้อเพลิงหรือตัวออกซิไดส์ ถูกใช้มากเกินไป กอปรกับผลของปฏิกิริยาซึ่งเกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าสามารถทำให้ความเข้มข้นหรืออีกนัยหนึ่งความดันของสารตั้งต้นลดลง เป็นผลให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงตามสมการของ เนินส์ต์ (2.29) ปัญหาที่มักจะเป็นกับเซลล์เชื้อเพลิงใช้ออกซิเจนจากอากาศเป็นตัวออกซิไดส์ ส่วนในกรณีใช้ออกซิเจนบริสุทธิ์มักจะไม่พบปัญหานี้เกิดขึ้น ดังนั้นเมื่อใช้กับอากาศจึงต้องมีระบบการถ่ายเทอากาศที่ตีฟอสซัมควร ส่วนอัตราการไหลเวียนจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับปริมาณกระแสที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิง (Williams, K.R., 1966)

2.4 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

ประสิทธิภาพของ เซลล์เชื้อเพลิงนับว่าเป็นส่วนหนึ่งที่น่าสนใจมาก เพราะเซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงกว่าการผลิตไฟฟ้าแบบอื่น ๆ โดยเซลล์เชื้อเพลิงทำการเปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง ซึ่งทำให้มีการสูญเสียพลังงานน้อยกว่าการผลิตไฟฟ้าแบบอื่น ๆ ที่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานรูปอื่นก่อนแล้วจึงเปลี่ยนมาเป็นพลังงานไฟฟ้า

ประสิทธิภาพสูงสุดของ เซลล์เชื้อเพลิงนั้นเราสามารถคำนวณโดยทางทฤษฎีได้ แต่ในทางปฏิบัติแล้วประสิทธิภาพของ เซลล์เชื้อเพลิงจะวัดได้ต่ำกว่าในทางทฤษฎี ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะการใช้งานของ เซลล์เชื้อเพลิงเป็นหลักใหญ่ โดยเหตุที่ทำให้ประสิทธิภาพของ เซลล์เชื้อเพลิงลดลงนั้นเกิดจากความต้านทานภายในเซลล์ ดังนั้นถ้าต้องการให้ เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงก็จะต้องหาทางลดความต้านทานภายในเซลล์ลง

ประสิทธิภาพของ เซลล์เชื้อเพลิง เราจะแบ่งพิจารณาดังต่อไปนี้

2.4.1 ประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์ (Faradaic efficiency, η_f)

ในทางปฏิบัติแล้วปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้าอาจจะมีได้หลายปฏิกิริยา กล่าวคือ ส่วนใหญ่ของปฏิกิริยาเป็นไปตามที่ต้องการโดยถือเป็นปฏิกิริยาหลัก และส่วนน้อยเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง ดังนั้นปริมาณสารที่เข้าทำปฏิกิริยาจึงไม่สัมพันธ์กับประจุที่ได้รับ ตามกฎของฟาราเดย์ ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาข้างเคียงให้จำนวนอิเล็กตรอนน้อยกว่า เป็นต้น

นอกจากการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงแล้วการที่แก๊สซึมข้ามแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนไปทำปฏิกิริยากันโดยตรง เหล่านี้ทำให้ประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์ลดลงได้ การวัดประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์ทำได้โดยการวัดประจุที่ได้รับต่อโมลของเชื้อเพลิง เปรียบเทียบกับประจุที่ควรจะได้รับในทางทฤษฎีต่อโมลของเชื้อเพลิง (Williams, K.R., 1966) ดังต่อไปนี้

$$\eta_F = \frac{\text{ประจุที่ได้รับต่อโมลของเชื้อเพลิง}}{\text{ประจุที่ควรจะได้รับในทางทฤษฎีต่อโมลของเชื้อเพลิง}} \quad (2.45)$$

$$\eta_F = \frac{\text{กระแสไฟฟ้าที่วัดได้}}{\text{กระแสไฟฟ้าที่คำนวณได้จากอัตราการใช้เชื้อเพลิง}} \quad (2.46)$$

$$\eta_F = \frac{i}{NF \, dn/dt} \quad (2.47)$$

เมื่อ i เป็นกระแสที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิง และ N เป็นจำนวนโมลของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ส่วน F เป็นค่าคงของฟาราเดย์ โดยที่ dn/dt เป็นอัตราการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงมีหน่วยเป็น โมล/วินาที ประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์นี้แสดงถึงเมื่อมีการใช้แก๊สไปด้วยอัตราเท่าใด ควรได้กระแสไฟฟ้าเท่าใด แล้วในทางปฏิบัติจริงจะได้กระแสเท่าใด ดังนั้นบางครั้งจึงเรียกประสิทธิภาพนี้ว่าประสิทธิภาพของกระแส (current efficiency) โดยปกติแล้วเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนมีประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์ค่อนข้างสูงกว่าประสิทธิภาพแบบอื่น โดยเฉพาะเมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงและออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดส์ เพราะปฏิกิริยานี้มีปฏิกิริยาข้างเคียงน้อยกว่าปฏิกิริยาอย่างอื่น ดังนั้นในกรณีที่ต้องการดูค่าคร่าว ๆ อาจจะได้ว่า $\eta_F = 1$ แต่ในการทดลองแล้ว η_F มีค่าน้อยกว่า 1 เสมอ

2.4.2 ประสิทธิภาพของศักย์ไฟฟ้า (Voltage efficiency, η_V)

ประสิทธิภาพของศักย์ไฟฟ้าแสดงถึงการลดลงของพลังงานศักย์เมื่อเทียบกับพลังงานศักย์ทางทฤษฎี เช่น ในทางทฤษฎีสำหรับปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าอันหนึ่งสามารถคำนวณได้ศักย์ไฟฟ้าเป็น E โวลต์ หมายความว่าเชื้อเพลิง 1 โมล มีพลังงานศักย์เป็น NFE จูลล์ แต่ในทางปฏิบัติขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงจ่ายกระแสไฟฟ้าออกจากเซลล์ทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงเหลือ V โวลต์ ทำให้มีการสูญเสียพลังงานศักย์ไป $NF(E - V)$ จูลล์ (Austin, L.G., 1968) ดังนั้นประสิทธิภาพของศักย์ไฟฟ้าเราเขียนได้เป็น

$$\eta_V = \frac{V}{E} \quad (2.48)$$

2.4.3 ประสิทธิภาพเชิงความร้อน (Thermal efficiency, η_T)

ปกติแล้วพลังงานที่ได้รับจากปฏิกิริยาเคมีมักจะเป็นพลังงานความร้อน (ΔH) เมื่อนำปฏิกิริยาดังกล่าวมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงจะได้พลังงานไฟฟ้า (ΔG) แต่ยังคงมีบางส่วนที่เป็นพลังงานความร้อน ($T\Delta S$) ดังสมการ

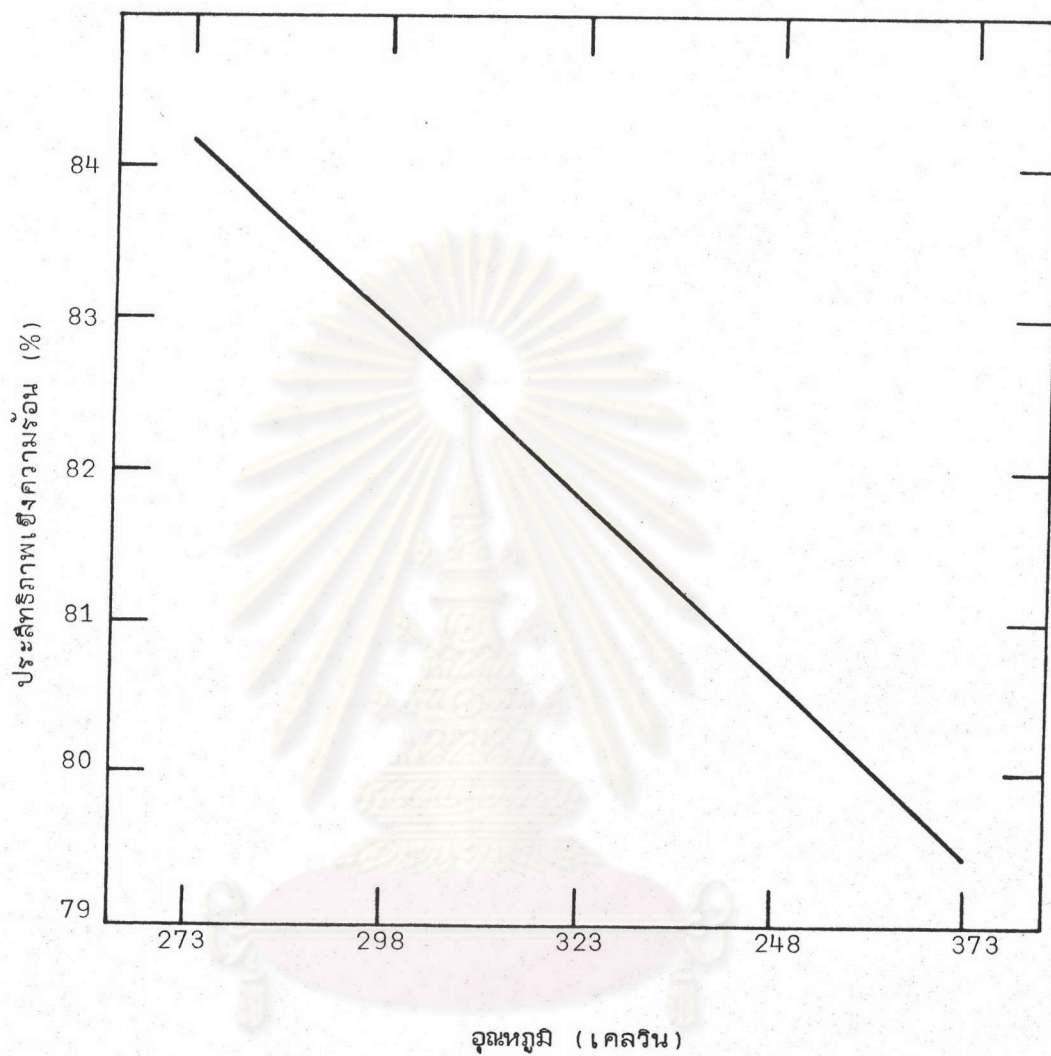
$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.49)$$

ดังนั้นประสิทธิภาพเชิงความร้อน (η_T) หาได้จาก

$$\eta_T = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.50)$$

ประสิทธิภาพเชิงความร้อนแสดงถึงความสามารถในการเปลี่ยนพลังงานความร้อนให้เป็นพลังงานไฟฟ้าสูงสุด ประสิทธิภาพเชิงความร้อนขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยาเท่านั้น ไม่ขึ้นกับลักษณะอื่นของเซลล์ (Cairns, E.J. and Liebhafsky, H.A., 1963)

เนื่องจาก ΔG และ ΔH แปรค่าตามอุณหภูมิดังรูปที่ 2.2 และรูปที่ 2.3 ผลิตให้ η_T แปรตามอุณหภูมิด้วยในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง และแก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดส์ ค่า η_T ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ประสิทธิภาพเชิงความร้อน (η_T) ของปฏิกิริยา $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O (l)$ เทียบกับอุณหภูมิ

2.4.4 ประสิทธิภาพรวม (Over all efficiency, η_o)

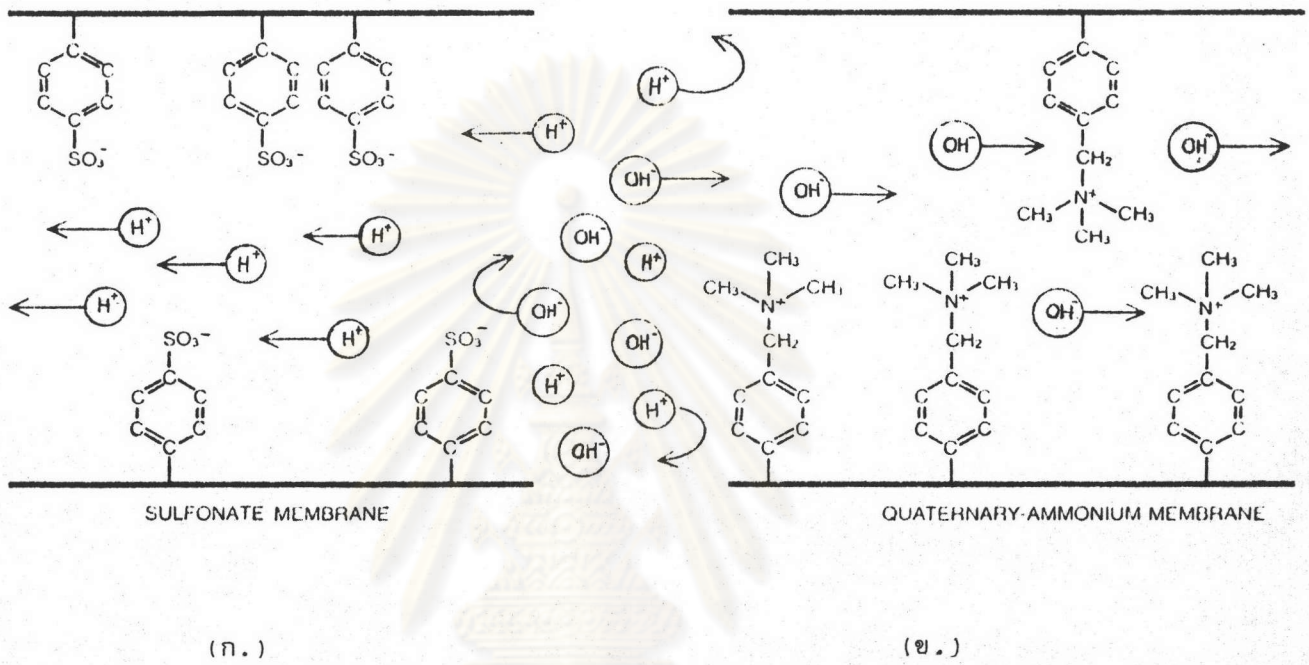
ประสิทธิภาพรวมเป็นการคิดประสิทธิภาพทั้งหมดเข้าด้วยกัน ซึ่งเขียนได้เป็น

$$\eta_o = \eta_F \cdot \eta_V \cdot \eta_T \quad (2.51)$$

จาก (2.47) และ (2.48) จะเห็นได้ว่าผลคูณของ η_F และ η_V หมายถึง ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานเสรีของกิบส์ (ΔG) ไปเป็นพลังงานไฟฟ้า ส่วน η_T ซึ่งหมายถึงประสิทธิภาพในการเปลี่ยนเอนทาลปี (ΔH) ให้เป็นพลังงานเสรีของกิบส์ ก่อนที่จะเปลี่ยนต่อไปเป็นพลังงานไฟฟ้า ดังนั้นประสิทธิภาพรวม (η_o) ซึ่งเป็นผลคูณของทั้งหมดตั้งสมการ (2.48) หมายถึงประสิทธิภาพของ เซลล์เชื้อเพลิงในการเปลี่ยนเอนทาลปีไปเป็นพลังงานไฟฟ้าว่ามีมากน้อยเพียงใด ดังนั้นประสิทธิภาพรวมของ เซลล์เชื้อเพลิงจึงสามารถใช้เปรียบเทียบกับประสิทธิภาพรวมของ เครื่องกำเนิดไฟฟ้าแบบ เครื่องยนต์ความร้อน (heat engine) ได้โดยตรง (Cairns, E.J. and Liebhafsky, H.A., 1963) ซึ่งคำนวณได้จากพลังงานไฟฟ้าที่ได้จากระบบ แล้วเปรียบเทียบกับพลังงานความร้อนที่ให้แก่ระบบ

2.5 แผ่นแลกเปลี่ยนไอออน

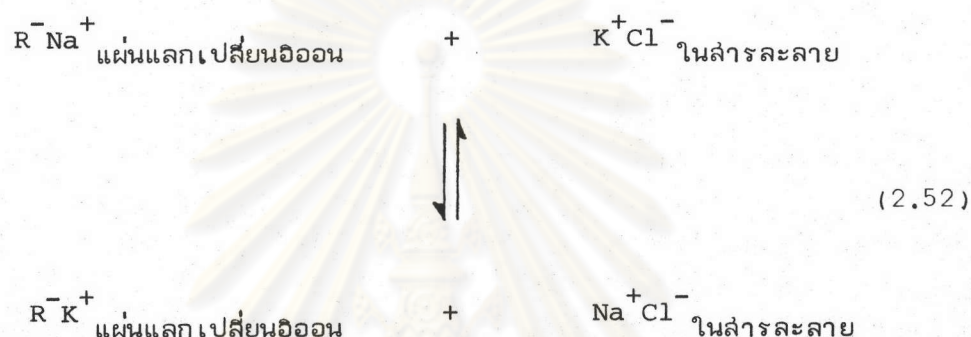
แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนประกอบด้วยโครงร่างของโพลีเมอร์ (polymer) โดยมีไอออนบวกหรือไอออนลบยึดติดอยู่ตามโครงร่างแหเหล่านั้น ส่วนช่องว่างในโครงร่างแหจะมีสารละลายของไอออนประจุตรงกันข้ามกับประจุบนโครงร่างแหเคลื่อนที่อยู่ เช่น แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวก (cation exchange membrane) จะมีไอออนลบอยู่ตามโครงร่างแห และมีไอออนบวกเคลื่อนที่อยู่ในสารละลายในช่องว่างของโครงร่างแห แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนลบ (anion exchange membrane) มีไอออนบวกติดอยู่ที่โครงร่างแห และมีไอออนลบเคลื่อนที่อยู่ในสารละลายในช่องว่างของโครงร่างแห รูปแบบอย่างง่ายของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนอาจจะเปรียบเป็นฟองน้ำที่มีประจุติดอยู่ตามเนื้อฟองน้ำ และมีประจุตรงกันข้ามอยู่ในรูพรุนของฟองน้ำ (Helfferich, F., 1962)



รูปที่ 2.6 แสดงการนำไอออนในแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน ก) แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวก มีกลุ่มอนุมูลซิลโฟเนตผลักไอออนลบ (O H⁻) ไม่ให้ผ่านเข้าไป และยอมให้แต่ ไอออนบวก (H⁺) ผ่าน ข) แผ่นแลกเปลี่ยนลบมีกลุ่มแอมโมเนียม (NH₄⁺) ผลักไอออนบวก (H⁺) ไม่ให้ผ่านเข้าไป และยอมให้แต่ไอออนลบ (OH⁻) ผ่าน

โดยอาศัยรูปแบบอย่างง่ายดังกล่าวทำให้ไอออนที่เคลื่อนที่อยู่ในสารละลายภายใน
 รางเหล่านี้สามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนในสารละลายภายนอกรางเหล่านี้ ทั้งนี้ต้องเป็นประจุ
 ชนิดเดียวกัน และการแลกเปลี่ยนไอออนเกิดจากขบวนการแพร่ (diffusion process)
 แบบผันกลับได้ (reversible) (Helfferich, 1962)

สำหรับการแลกเปลี่ยนไอออนบวก เราอาจจะแสดงด้วยสมการ (2.52)



ในที่นี้ R^- แทนประจุที่ติดบนรางแหของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน เช่น กลุ่มอนุมูลซัลโฟเนต
 (sulfonate group) ซึ่งยึดติดกับโครงร่างของโพลีเมอร์ด้วยโควาเลนต์พันธ
 (Niedrach, L.W. and Grubb, W.T., 1963) ในการใช้แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนเป็น
 อิเล็กโตรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงนั้น กลไกในการนำไอออนจะเป็นไป ตามรูปที่ 2.6
 โดยแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวกจะยอมให้อิออนบวกผ่าน ส่วนแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนลบจะ
 ยอมให้อิออนลบผ่าน (Gregor, H.P. and Gregor, C.D., 1978)

2.5.1 ชนิดของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน

แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนนอกจากแบ่งตามชนิดของไอออนแล้ว ยังสามารถ
 แบ่งเป็นแบบเอกพันธ์ (homogeneous) และแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous) โดยแผ่น
 แลกเปลี่ยนไอออนแบบเอกพันธ์จะมีเฉพาะเนื้อเรซิน (resin) ยึดกันเป็นแผ่นบาง หรืออาจ
 จะมีใยสังเคราะห์เสริมความแข็งแรง ทำให้สามารถนำไอออนได้ดีกว่าแบบวิวิธพันธ์ซึ่ง
 เตรียมโดยการยึดเม็ดเรซินเข้าด้วยกันให้เป็นแผ่นด้วยโพลีเมอร์เฉื่อย (inert polymer)
 เพื่อความแข็งแรง อย่างไรก็ตามในปัจจุบันนี้แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนแบบเอกพันธ์ได้รับความนิยม
 มากกว่าเพราะความแข็งแรงและคงทนต่าง ๆ ได้รับการพัฒนาจนดีขึ้นมาก

2.5.2 สมบัติของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนที่เหมาะสมกับงานเซลล์เชื้อเพลิง

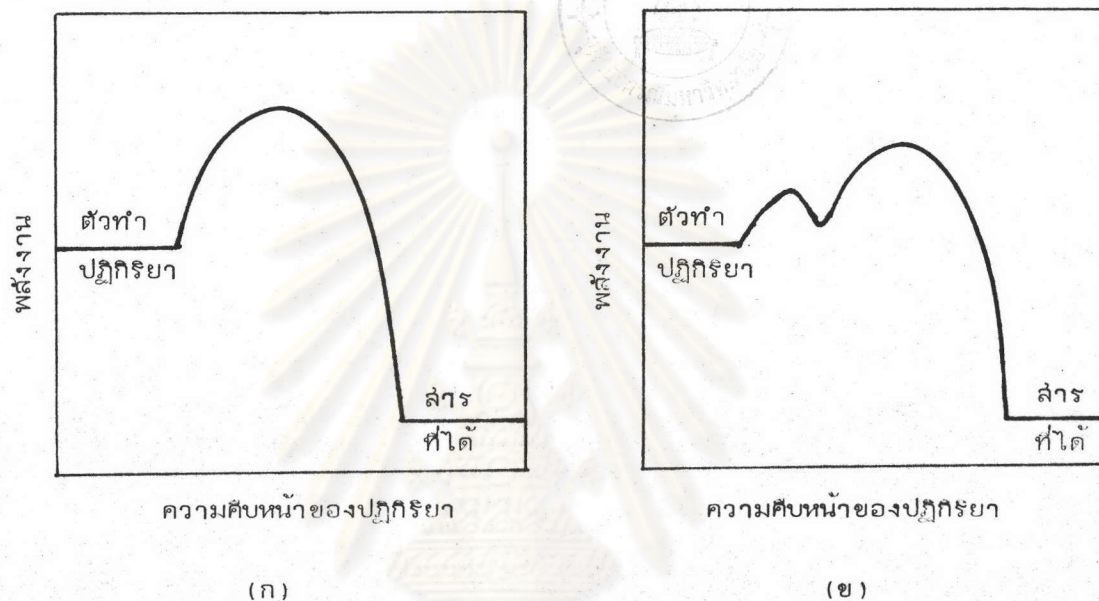
แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนในปัจจุบันได้รับการพัฒนาขึ้นมามากซึ่งทำให้มีหลายชนิดให้เลือกใช้ ดังนั้นเพื่อให้ได้เซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนที่ใช้งานได้ดี จึงต้องเลือกแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนที่มีสมบัติเหมาะสมดังต่อไปนี้ (Maget, 1968)

- สามารถนำไอออนได้ดี (high ionic conductivity)
- มีวอลุ่มเลกุลสูง หรือโพสิเมอร์ยาวมาก ทำให้ละลายน้ำได้ยาก และทนสารเคมีได้ดี อันอาจมีผลทำให้แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนมีอายุการใช้งานนานขึ้น
- ค่าทรานสปอร์ตโนมเบอร์ของน้ำ (water transport number) มีค่าน้อย เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนด้านใดด้านหนึ่งแห้งเกินไป การที่แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนแห้งจะทำให้การนำไอออนลดลง หรือไม่มีก็เปลี่ยนรูปร่างจนผิวสัมผัสระหว่างแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนกับขั้วไฟฟ้าลดลง และหากปล่อยทิ้งให้แห้งมากแล้ว แกล์เซลล์เชื้อเพลิงและแก๊สออกซิไดส์อาจรั่วซึมเข้าทำปฏิกิริยาโดยตรงได้
- ยอมให้น้ำแพร่ข้ามแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนได้ดี เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดความแตกต่างของความเข้มข้นในแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน และป้องกันไม่ให้เกิดแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนแห้ง
- แก๊สสามารถซึมผ่านได้น้อยมาก จะทำให้ประสิทธิภาพของ เซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้น และป้องกันการเกิดปฏิกิริยาโดยตรงระหว่างแก๊ส เซลล์เชื้อเพลิงและแก๊สออกซิไดส์
- สามารถดูดซับน้ำไว้พอเหมาะ โดยแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนสามารถขับน้ำออกจากแผ่นได้เมื่อน้ำมาก และดูดซับไว้เมื่อน้ำภายในแผ่นน้อย
- มีความแข็งแรงและรับแรงได้พอควร
- ผิวหน้าแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนควรจะมีรูปร่างที่เรียบพอที่จะทำให้รอยสัมผัสระหว่างแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนกับขั้วไฟฟ้ามีมาก

2.6 คะทาลิสต์ (Catalyst)

คะทาลิสต์ คือ สารซึ่งช่วยเร่งอัตราการเกิดของปฏิกิริยาโดยที่ตัวเองไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี กล่าวคือ ยังคงอยู่อย่างเดิมเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลง ถ้าเขียน

รูปแสดงการเปรียบเทียบระหว่างปฏิกิริยาที่ไร้คะทาลิสต์กับปฏิกิริยาที่ไม่ไร้คะทาลิสต์
 ดังรูปที่ 2.7 โดยรูปที่ 2.7 (ก) แสดงให้เห็นว่า



รูปที่ 2.7 เปรียบเทียบปฏิกิริยา (ก.) ไม่ไร้คะทาลิสต์
 (ข.) ไร้คะทาลิสต์

ปฏิกิริยาที่ไม่ไร้คะทาลิสต์มีเส้นยอดเขาเพียงแห่งเดียว หมายถึงปฏิกิริยานี้มีขั้นเดียว แต่มีพลังงานแอกติเวชัน (activation energy) สูงเทียบกับรูปที่ 2.7 (ข) ปฏิกิริยาที่ไร้คะทาลิสต์มีเส้นยอดเขา 2 แห่ง หมายถึงปฏิกิริยานี้มี 2 ขั้น และมีพลังงานแอกติเวชันต่ำกว่าทำให้ปฏิกิริยาที่มีคะทาลิสต์เกิดขึ้นเร็วกว่า แม้ว่าจะมีมากขึ้นกว่าก็ตามจึงกล่าวได้ว่าคะทาลิสต์ทำให้เกิดวิถีทางใหม่ของปฏิกิริยา และทำให้พลังงานแอกติเวชันของปฏิกิริยาลดลง (ฮาฟีน เพ็ญโรจน์, 2522)

ในเซลล์เชื้อเพลิงนั้น คะทาลิสต์มีหน้าที่ 3 อย่างคือ ดูดซับ แก๊ส (adsorption) ผ่านอิเล็กตรอน (electron transfer), และผิวคะทาลิสต์เป็นที่เกิดปฏิกิริยา (surface reaction) ทั้งนี้การดูดซับก๊าซเป็นการยึดเหนี่ยวแบบโคเวเลนต์

(covalent bond) ระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับและผิวคะทาลิสต์ คะทาลิสต์ที่ดีควรมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 20 กิโลจูล (Heath, C.E. and Sweeney, W.J., 1963) และพลังงานที่ใช้ทำให้เกิดการยึดเหนี่ยว (ΔG_{ads}) ควรมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ (Austin, L.G., 1968) โลหะที่มี ΔG_{ads} เป็นบวกมาก (เช่น Hg, Pb, Tl, Zn และ Cd) จะสามารถดูดซับ (adsorb) ไฮโดรเจนได้น้อย ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีน้อย และโลหะที่มี ΔG_{ads} เป็นลบมาก (เช่น Mo, Ta, W) ก็จะมีแรงยึดเหนี่ยวกับอะตอมไฮโดรเจนมาก ปฏิกิริยาบนผิวคะทาลิสต์จึงเกิดขึ้นได้ยาก อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีจึงมีค่าน้อย ส่วนโลหะที่มี ΔG_{ads} เข้าใกล้ศูนย์ (± 14 กิโลจูลต่อโมล) ได้แก่ โลหะกลุ่มพลาตินัม ซึ่งสามารถดูดซับไฮโดรเจนได้พอเหมาะที่จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีมีค่ามาก จึงเหมาะสำหรับเป็นคะทาลิสต์ในเซลล์เชื้อเพลิง

สำหรับในเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนที่มีไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง และออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดส์ มีคะทาลิสต์หลายชนิดที่ใช้ได้ผล เช่น พลาตินัม (Pt), พลาเดียม (Pd), นิกเกิล (Ni), โรเดียม (Rh) และอิริเดียม (Ir) เป็นต้น แต่จากผลการทดลอง (Niedrach, L.W., and Grubb, W.T., 1963) พบว่าคะทาลิสต์ที่ให้ผลดีที่สุดคือ พลาตินัม โดยพลาตินัมสามารถดูดซับไฮโดรเจนได้ดีมาก ทำให้โมเลกุลไฮโดรเจนแตกเป็นอะตอมดูดเกาะอยู่กับอะตอมของโลหะที่ผิว และอะตอมไฮโดรเจนนี้วิ่งวุ่นในการทำปฏิกิริยากว่าโมเลกุลไฮโดรเจน ซึ่งทำปฏิกิริยากับสารอื่นบนผิวของโลหะได้ง่ายกว่า ดังนั้นถ้าพื้นที่ผิวของโลหะที่ใช้ทำคะทาลิสต์ยิ่งมาก ปฏิกิริยาที่จะเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นจึงเตรียมคะทาลิสต์ในรูปผงละเอียด สำหรับพลาตินัมแล้วลักษณะจะเป็นผงสีดำสนิท การเตรียมพลาตินัมเป็นผงละเอียดนี้จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น เพราะผงพลาตินัมจะทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นได้ถึง 2000 เท่า เมื่อเทียบกับผิวเรียบมาก ๆ เช่นผิวปรอท เป็นต้น (Williams, K.R., 1966)

สำหรับขั้วไฟฟ้าด้านออกซิเจน พลาตินัมยังคงเป็นคะทาลิสต์ที่เหมาะสมอยู่ โดยขั้วไฟฟ้าพลาตินัมสามารถจ่ายกระแสได้ 1 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ทำให้ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ลดลงเพียง 200 มิลลิโวลต์ จากค่าศักย์ไฟฟ้าที่คำนวณโดยทฤษฎี (Heath, C.E., and Sweeney, W.J., 1963) โดยปกติเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนใช้งานที่อุณหภูมิห้องจึงจำเป็นต้องใช้พลาตินัมเป็นคะทาลิสต์ เพราะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าโลหะอื่น (Niedrach และ Grubb, 1963)