

บทที่ 2

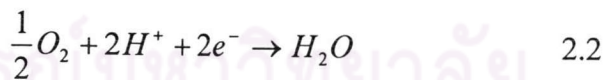
วารสารปริทัศน์

2.1 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง หมายถึง เครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่ใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าโดยอาศัยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (Electrochemical reaction) ที่มีลักษณะการทำงานคล้ายคลึงแบตเตอรี่ (battery) กล่าวอีกนัยหนึ่ง เซลล์เชื้อเพลิงจะทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงให้กลายเป็นกระแสไฟฟ้าได้โดยตรง

2.1.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

ในเซลล์เชื้อเพลิงจะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าที่มีความพรุน 2 ขั้ว (ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด) จุ่มหรือสัมผัสกับสารอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ซึ่งอาจอยู่ในรูปของเหลวและ/หรือของแข็ง เชื้อเพลิงที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ แก๊สธรรมชาติหรือไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าไปยังขั้วแอโนด เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดตามปฏิกิริยาที่ (2.1) โดยที่แก๊สเชื้อเพลิงจะปล่อยอิเล็กตรอนออกมา อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะถูกส่งถ่ายไปที่ขั้วแคโทดผ่านตัวนำจากภายนอก และ ผลิตร้อนที่เกิดจากการออกซิไดส์ไฮโดรเจน (ซึ่งก็คือไฮโดรเจนไอออน) จะแพร่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ เกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทดกับแก๊สออกซิเจนตามปฏิกิริยาที่ (2.2) ได้ผลิตร้อนเป็นน้ำ



จากปฏิกิริยาทั้งสองข้างต้น จะก่อให้เกิดไฟฟ้ากระแสตรง (Direct current, DC) โดยที่ขั้วไฟฟ้าทำหน้าที่เสมือนแหล่งปฏิกิริยา (reaction sites) เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้าเคมีของเชื้อเพลิงและตัวออกซิไดส์ขึ้น

ขั้วแอโนดและแคโทดที่ใช้ในระบบเซลล์เชื้อเพลิงจะต้องมีคุณสมบัติในการยอมให้แก๊สซึมผ่าน (Permeable) และนำกระแสไฟฟ้าได้ดี ในทางตรงกันข้ามอิเล็กโทรไลต์จะต้องไม่ยอมให้แก๊ส

ซึ่งผ่านและสามารถถ่ายเทโปรตอนได้ดี ในกรณีที่ต้องการให้ค่าความต่างศักย์มีค่าสูงขึ้นสามารถทำได้โดยการต่อเซลล์เชื้อเพลิงหลาย ๆ เซลล์เข้าด้วยกันในลักษณะอนุกรม

เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์จะถูกเรียกว่าเซลล์เชื้อเพลิงแบบตรง (Direct fuel cells) ส่วนในเซลล์เชื้อเพลิงแบบอ้อม (indirect fuel cells) เชื้อเพลิงจะถูกเปลี่ยนเป็นแก๊สผสมที่มีองค์ประกอบของแก๊สไฮโดรเจนอยู่สูง ได้จากกระบวนการแตกโมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (cracking of hydrocarbons) หรือได้จากกระบวนการปฏิรูป (reforming) ของแอลกอฮอล์แบบใช้น้ำ ในกระบวนการเหล่านี้จะสามารถทำให้สำเร็จได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง ระบบเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอุณหภูมิต่ำจะต้องนำเครื่องปฏิรูป (reformer) มาติดตั้งในเซลล์เชื้อเพลิง โดยปฏิกิริยาปฏิรูปจะเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนในขณะที่ปฏิกิริยาจากเคมีไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นความร้อนที่ผลิตขึ้นจากเซลล์เชื้อเพลิงจะถูกใช้ไปกับปฏิกิริยาปฏิรูป

แม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงได้รับความสนใจในการศึกษาค้นคว้าอย่างแพร่หลาย แต่ด้วยข้อจำกัดต่าง ๆ ได้แก่ ราคาแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์และแก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์ยังคงมีราคาแพง รวมทั้งแพลทินัมที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าก็มีราคาสูง อีกทั้งถ้ามีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เจือปนอยู่ในแก๊สออกซิเจนหรือไฮโดรเจนแม้แต่ในปริมาณน้อยก็จะเป็นพิษต่อแพลทินัม ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง ข้อจำกัดดังกล่าวจึงเป็นอุปสรรคที่เกิดขึ้นในการใช้งานและการพัฒนาประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาค้นคว้าเพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าวเพื่อให้ได้เซลล์เชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพในการทำงานสูงสุด และมีราคาเหมาะสม

2.1.2 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง [Larminie, 2000]

เซลล์เชื้อเพลิงจัดแบ่งตามประเภทอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ คือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline fuel cells, AFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cells, PEMFC) หรือเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง (Solid polymer fuel cells, SPFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cells, PAFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอม (Molten carbonate fuel cells, MCFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cells, SOFC) นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงยังสามารถแบ่งตามอุณหภูมิการทำงานได้ดังนี้ เซลล์เชื้อเพลิงแบบอุณหภูมิต่ำจะทำงานที่อุณหภูมิ 80-200 องศาเซลเซียส เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน เป็นต้น ซึ่งเหมาะที่จะใช้กับยานอวกาศและรถยนต์ ส่วนเซลล์เชื้อเพลิงแบบอุณหภูมิสูงจะทำงานที่อุณหภูมิ 600-1000 องศาเซลเซียส เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอม เซลล์เชื้อเพลิงแบบ

ออกไซด์ของแข็ง เป็นต้น ซึ่งเหมาะในกรณีที่ต้องการผลิตกระแสไฟฟ้าและความร้อนในปริมาณมาก ที่สภาวะอุณหภูมิสูง พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นมาก จึงไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะตระกูลสูง เช่น แพลทินัม

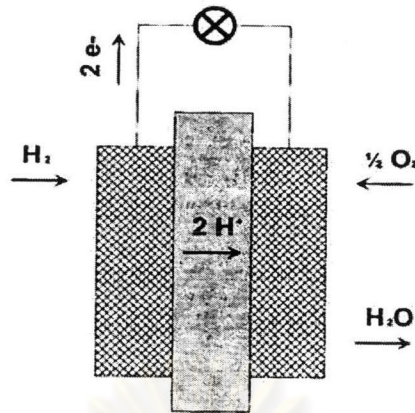
เนื่องจากงานวิจัยนี้ศึกษาเกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ดังนั้นจึงจะกล่าวรายละเอียดในส่วนของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนเท่านั้น

2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel cell, PEMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน หรือเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็งเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่เหมาะสมกับการใช้งานซึ่งต้องมีการเคลื่อนที่ เช่น รถยนต์ เพราะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีค่าความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้าสูง แต่มีสภาวะการทำงานที่อุณหภูมิและความดันต่ำ คือ อยู่ในช่วง $60-100^{\circ}\text{C}$, $1 - 2 \text{ atm}$

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนประกอบด้วยแผ่นโพลิเมอร์ของแข็ง (ซัลโฟเนทโพลีเตตระฟลูออโรเอทีลิน) ซึ่งทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ คือเป็นตัวกลางแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยจะถูกประกบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ที่มีความพรุนและมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแพลทินัมเกาะอยู่ น้ำที่เกิดจากกระบวนการเคมีไฟฟ้าจะถูกกำจัดออกจากเซลล์มากับแก๊สทางด้านแคโทด ส่วนความร้อนที่เกิดขึ้นจะถูกดึงออกโดยระบบหล่อเย็น ประสิทธิภาพของเยื่อแผ่นจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการส่งถ่ายไอออนของไฮโดรเจน ดังนั้นแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่ใช้ต้องทำให้มีความชื้น เพราะกระบวนการนำไอออนของเยื่อแผ่นจะเกิดขึ้นไม่ได้หากเยื่อแผ่นไม่มีน้ำ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนไม่สามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ เพราะจะมีความเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แพลทินัม

หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนแสดงในรูป 2.1 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาเดียวกับที่เกิดในเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก



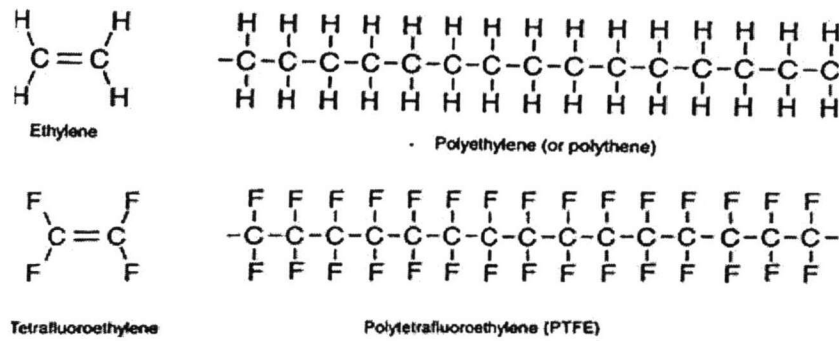
รูปที่ 2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน
[Mennola, 2000]

พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีอิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้าเป็นองค์ประกอบที่สำคัญและมีลักษณะพิเศษเฉพาะ ดังนั้นจึงขอกล่าวถึงรายละเอียดที่เกี่ยวข้อง ดังนี้

2.2.1 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) [Larminie, 2000]

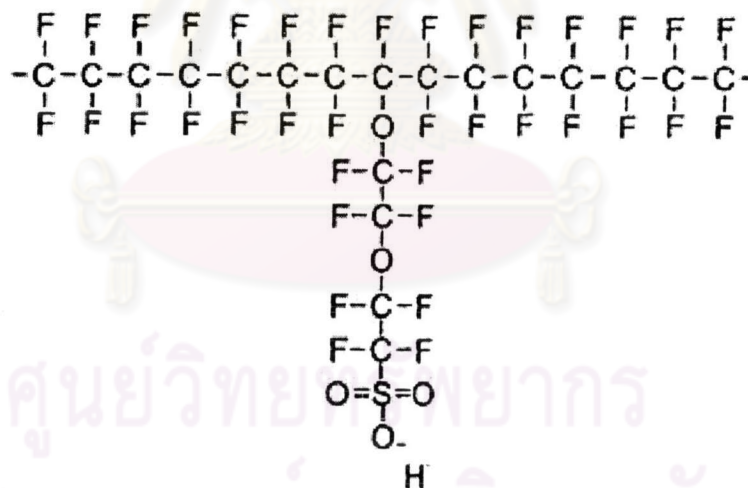
เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนมีโครงสร้างหลักเป็นสารพอลิเมอร์จำพวกซัลโฟเนตฟลูออโรพอลิเมอร์ (Sulphonated fluoropolymers) หรือ ฟลูออโรเอทิลีน (fluoroethylene)

การเตรียมพอลิเมอร์ทำได้โดยการให้ฟลูออรีนแทนที่ตำแหน่งของไฮโดรเจนในโมเลกุลของเอทิลีนเรียกกระบวนการนี้ว่า เปอร์ฟลูออรีเนชัน (perfluorination) ได้โครงสร้างที่เรียกว่า เตตระฟลูออโรเอทิลีน (tetrafluoroethylene) เมื่อโมเลกุลเรียงต่อกันจะได้พอลิเมอร์ที่เรียกว่า พอลิตเตตระฟลูออโรเอทิลีน (polytetrafluoroethylene) หรือ PTFE ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ความแข็งแรงของพันธะระหว่างฟลูออรีนกับคาร์บอนทำให้พอลิเมอร์มีความทนทาน



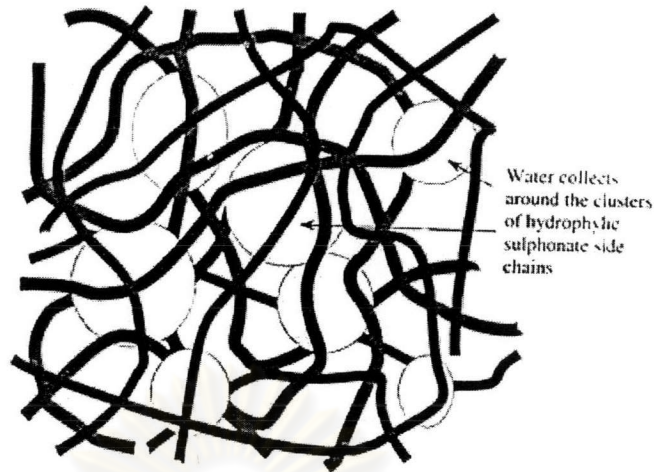
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของเอทิลีนและเตตระฟลูออโรเอทิลีน [Larminie, 2000]

นอกจากนี้การเตรียมอิเล็กโทรไลต์จะทำโดยการเพิ่มส่วนของซัลโฟเนต (Sulfonate) ซึ่งได้มาจากกรดซัลโฟนิก (sulfonic acid) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 กระบวนการนี้เป็นที่นิยมในกระบวนการทางเคมีเป็นอย่างมาก ตัวอย่างเช่นในกระบวนการทำผลิตภัณฑ์เพื่อทำความสะอาด โมเลกุลของกรดซัลโฟนิกจะสร้างพันธะที่ปลายของพอลิเมอร์กลายเป็นหมู่ SO_3^- ในส่วนปลายช่วงนี้เป็นช่วงที่ชอบน้ำ (hydrophilic) มีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลของน้ำไว้



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของซัลโฟเนต ฟลูออโรเอทิลีน [Larminie, 2000]

ในส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic regions) จะทำหน้าที่ในการดูดซับน้ำไว้ใน อิเล็กโทรไลต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.4 โดยส่วนนี้จะมีแรงพันธะในการยึดกันระหว่างหมู่ SO_3^- กับ H^+ อ่อนลง ทำให้ H^+ สามารถเคลื่อนที่ได้



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีการดูดซึมน้ำเอาไว้ [Larminie, 2000]

เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์จะต้องมีสมบัติดังต่อไปนี้ [สุภาภรณ์, 2543]

- 1) มีค่าการนำไอออนสูงแต่มีค่าการนำอิเล็กตรอนต่ำ
- 2) มีค่าการแพร่ของแก๊สต่ำ
- 3) มีขนาดที่แน่นอน (ไม่มีการบวม)
- 4) มีค่าความแข็งแรงเชิงกลสูง
- 5) มีค่าการแพร่ของน้ำต่ำ
- 6) มีค่าความต้านทานต่อการสูญเสียน้ำหรือมีความต้านทานต่อการเกิดดีไฮเดรชัน (Dehydration)
- 7) มีความต้านทานต่อการเกิดออกซิเดชัน รีดักชัน และไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)
- 8) มีค่าการถ่ายเทแคทไอออน (Cation) สูง
- 9) พื้นผิวของเยื่อแผ่นต้องสามารถเชื่อมตัวเร่งปฏิกิริยาให้เกาะบนพื้นผิวได้ดี มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneity)

2.2.2 ขั้วไฟฟ้า (Electrode) [Appleby,1989]

ขั้วไฟฟ้าที่ดีควรต้องมีความต้านทานต่ำหรือความสามารถในการนำไฟฟ้าสูงและความพรุนสูง ความพรุนของขั้วไฟฟ้าช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าและช่วยให้การเคลื่อนที่ของสารไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา โดยการเคลื่อนที่ของสารแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน โดยมีขั้นตอนต่างๆ ดังนี้

- 1) โมเลกุลของแก๊สเคลื่อนที่จากชั้นแก๊สแพร่ (Gas diffusion layer) ไปยังบริเวณผิวหน้าระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและอิเล็กโทรไลต์
- 2) แก๊สเกิดการดูดซับบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า การดูดซับของแก๊สขึ้นกับพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (Specific surface area) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนขั้วไฟฟ้า
- 3) โมเลกุลของแก๊สเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา ไอออนบวกหรือโปรตอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปอีกด้านหนึ่งของขั้วไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของโปรตอนขึ้นกับความหนาของอิเล็กโทรไลต์

การเคลื่อนที่ของประจุไฟฟ้าเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากปฏิกิริยาไปยังตัวนำไฟฟ้าและตัวเก็บประจุ ในขณะเดียวกันไอออนจะเคลื่อนที่ไปยังอิเล็กโทรไลต์ เกิดปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์และแพร่ออกจากระบบไป ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงมีด้วยกันหลายประเภท ดังนี้

2.2.2.1 ขั้วไฟฟ้าแบบพรุน (Porous Electrode)

โดยทั่วไปในขั้วไฟฟ้าแบบแก๊สแพร่ (Gas diffusion electrode) จะบาง มีรูพรุนและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีพื้นที่ผิวสูงซึ่งเชื่อมติดกับวัสดุที่ใช้เป็นตัวนำไฟฟ้า โดยขั้วไฟฟ้าต้องมีตำแหน่งเกิดปฏิกิริยา (active site) สูงและเชื่อมต่อกับสารตั้งต้นและอิเล็กโทรไลต์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับเวลาที่ใช้ในการเคลื่อนที่ของไอออน โมเลกุลของแก๊สที่บริเวณผิวหน้าระหว่างบริเวณเกิดปฏิกิริยากับอิเล็กโทรไลต์ แต่ถึงอย่างไรขั้วไฟฟ้าจะต้องเป็นตัวนำไฟฟ้า เนื่องจากต้องพาอิเล็กตรอนไปยังอีกฝั่งของปฏิกิริยา

ข้อดีของขั้วไฟฟ้าพรุนคือ สามารถเกิดปฏิกิริยาได้มากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ และจะเกิดได้ดีมากขึ้นหากอิเล็กโทรไลต์บาง ความหนาของอิเล็กโทรไลต์จะอยู่ในช่วง 10 – 100 μm ทั้งนี้ยังขึ้นกับความเรียบ การกระจายตัวและความหนาของชั้นปฏิกิริยา การทำให้ความหนาแน่นกระแสมีค่าเพิ่มขึ้นทำได้โดยเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst loading) และบริเวณเกิดปฏิกิริยา (active site) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2.2.2 ขั้วไฟฟ้าแบบโลหะพรุน (Porous Metal Electrode)

ขั้วไฟฟ้าโลหะพรุนเกิดจากการเผาผงโลหะ โดยผงโลหะเหล่านี้ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ นำผงที่ได้ไปขึ้นรูป ความแข็งแรงของขั้วไฟฟ้าขึ้นกับกระบวนการผลิต ขนาดรูพรุนของขั้วไฟฟ้าขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าที่ได้จะต้องยอมให้แก๊สหรืออิเล็กโทรไลต์ผ่าน รวมถึงรักษาสมดุลภายในระบบ

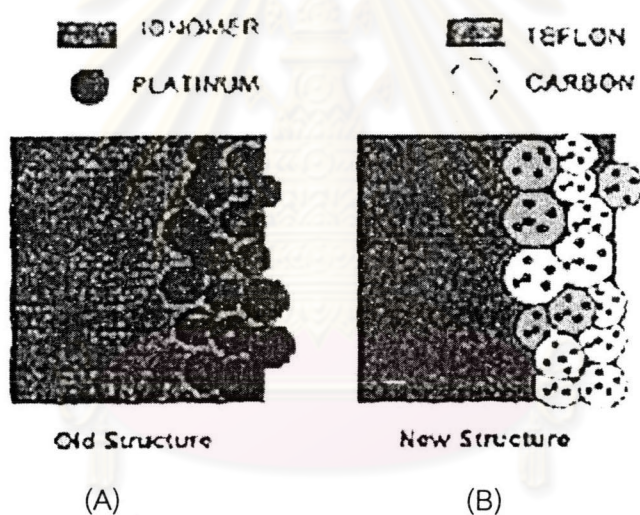
2.2.2.3 Porous Screen Electrode

ขั้วไฟฟ้าแบบ Porous screen จะอยู่ในกลุ่มขั้วไฟฟ้าแบบพรุนและใช้โดยตรงในเซลล์เชื้อเพลิงแบบ ฟอสฟอริก (PAFC) และอัลคาไลต์ (AFC) ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ใช้ตัวรองรับที่นำไฟฟ้าโดยผสมรวมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ชอบน้ำ เช่น แพลทินัมดำ โลหะอัลลอยด์ โลหะเหล่านี้จะไปเป็นตัวนำไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้า นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยายังผสมองค์ประกอบที่ไม่ชอบน้ำเช่น โพลีเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, PTFE) การเตรียมขั้วไฟฟ้าแบบ Porous screen เริ่มจากการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาและโพลีเตตระฟลูออโรเอทิลีน เมื่อผสมกันดีแล้วนำไปอัดเย็นทั้งสองข้างตัวรองรับ โดยใช้ความดัน 70 -210 kg/cm² ต่อมานำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปอัดร้อนที่ความดัน 300 – 700 kg/cm² ที่อุณหภูมิ 315°C ใช้เวลา 7.5 นาที ในขั้นสุดท้ายนำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปประกบกับแผ่น Teflon เพื่อป้องกันการรั่วของแก๊สและเพิ่มความไม่ชอบน้ำ ในการอัดจะเป็นตัวกำหนดรูพรุนของขั้วไฟฟ้าและความหนาของขั้วไฟฟ้า ซึ่งส่งผลต่อความต้านทานและการเคลื่อนที่ของแก๊ส อิเล็กตรอน และน้ำ

ในเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้วคือ แอโนดและแคโทด บางครั้งอาจมีขั้วที่ 3 คือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ขั้วไฟฟ้าที่ทำหน้าที่เป็นขั้วบวก (cathode) ไอออนบวกจะเคลื่อนที่เข้ามาและรับอิเล็กตรอนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ส่วนขั้วที่ทำหน้าที่เป็นขั้วลบ (anode) เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันให้ไอออนบวกและอิเล็กตรอน โดยทั่วไปขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงต้องมีสมบัติดังนี้ นำไฟฟ้าได้ดี ความพรุนสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาทนต่อความเป็นพิษ เช่น แพลทินัม หรือโลหะอัลลอยด์ของแพลทินัม ต้องพยายามให้ผิวขั้วไฟฟ้าสัมผัสกับอิเล็กโทรไลต์มากที่สุดเพื่อลดความต้านทาน ตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าที่สามารถทำงานได้จะต้องสัมผัสกับขั้วไฟฟ้าโดยตรง ในเซลล์เชื้อเพลิงมักจะใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าเนื่องจากผงแกรไฟต์จะมีจุดหลอมเหลวสูงและเป็นตัวนำไฟฟ้าได้ดี เนื่องจากมีอิเล็กตรอนอิสระสามารถเคลื่อนที่ภายใต้ผลึกได้

ในการสร้างขั้วไฟฟ้าแบบใหม่ที่มีชั้นตัวเร่งปฏิกิริยายึดติดบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนสามารถทำได้ 2 แบบ คือการนำแพลทินัมดำมาอัดโดยใช้ความร้อน (Hot Processing) ให้

ติดลงไปโดยตรงบนเยื่อแผ่น แสดงดังรูปที่ 2.5 (A) โดยค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการอัดมีค่าอยู่ระหว่างอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วและอุณหภูมิการเสื่อมสภาพ (Degradation temperature) ของเยื่อแผ่น ขั้วไฟฟ้าแบบนี้มีสมรรถนะการทำงานปานกลางต้องการแพลทินัมประมาณ 2 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ต่อมาภายหลัง Los Alamos National Laboratory ได้พัฒนาเทคโนโลยีการทำขั้วไฟฟ้าแบบชั้นฟิล์มบาง (มีความหนา 4-5 ไมโครเมตร) โดยนำแพลทินัมมาเกาะบนตัวรองรับก่อนจากนั้นนำไปเกาะบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ดังรูปที่ 2.5 (B) โดยสามารถเตรียมได้ 2 วิธี คือ วิธีการการฝังโดยตรง (direct impregnation method) และการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange) การเตรียมขั้วไฟฟ้าแบบชั้นฟิล์มบางจะให้สมรรถนะการทำงานดีกว่าการใช้แพลทินัมดำอัดด้วยความร้อน เนื่องจากแพลทินัมที่ใช้มีปริมาณน้อยกว่าถึง 10 เท่า แต่ให้ความหนาแน่นกระแสที่มากกว่าถึง 3 เท่า วิธีการนี้เป็นวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าที่มีการกระจายตัวของแพลทินัมสูง จึงเป็นการลดปริมาณการใช้แพลทินัม



รูปที่ 2.5 รูปแบบเริ่มแรกของขั้วไฟฟ้าแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนกับรูปแบบใหม่ของขั้วไฟฟ้า ซึ่งสามารถทำให้ปริมาณความต้องการของแพลทินัมลดลง 10 เท่า [Norbeck, 1996]

ขั้วไฟฟ้าแบบชั้นฟิล์มบางให้สมรรถนะการทำงานที่ดีและให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าประมาณ 1 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนและอากาศเป็นสารตั้งต้น และใช้แพลทินัมเพียง 0.2 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร หากเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าแบบเก่าจะให้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดเพียง 0.3 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และมีปริมาณแพลทินัมมากกว่าถึง 10 เท่า [Srinivasan, 1993]

2.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่ช่วยเร่งอัตราการเกิดของปฏิกิริยาโดยที่ตัวเองไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี กล่าวคือ ยังคงอยู่อย่างเดิมเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลง ปฏิกิริยาที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระดับพลังงานกระตุ้น (Activation energy) จะต่ำกว่าปฏิกิริยาที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ระดับพลังงานกระตุ้นจะแสดงอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ถ้าระดับพลังงานกระตุ้นต่ำปฏิกิริยาจะเกิดได้ง่ายและเร็วในทางตรงกันข้ามถ้าระดับพลังงานสูงปฏิกิริยาจะเกิดได้ยากและช้า นั่นแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น

2.2.3.1 การจำแนกของระบบตัวเร่งปฏิกิริยา (Classification of catalytic systems)

[วิทยา, 2534]

ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกจำแนกได้ 3 ชนิดโดยพิจารณาจากเฟส (phase) ของตัวเร่งปฏิกิริยากับเฟสของสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่หนึ่งได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฟสแตกต่างจากสารตั้งต้นหรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันซึ่งเรียกว่า “ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเฮเทอโรจีเนียส” (heterogeneous catalyst) ชนิดที่สองคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีขอบเขตของเฟสโดยเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยากับเฟสของสารตั้งต้นสามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งเรียกว่า “ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโฮโมจีเนียส” (homogeneous catalyst) และชนิดที่สามได้แก่ เอนไซม์ (enzyme) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโมเลกุลใหญ่ซึ่งเกี่ยวกับปฏิกิริยาชีวเคมี

ในการกล่าวถึงตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเฮเทอโรจีเนียส โดยส่วนใหญ่จะมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้นเป็นแก๊ส หรือ ของเหลว หรือแก๊สอยู่ร่วมกับของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมีคุณสมบัติทางเคมีของผิว จึงเกิดปฏิกิริยาจำเพาะตามธรรมชาติทางเคมีของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็ง ในการเกิดปฏิกิริยาอะตอมเล็กละเลือนั้น ปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและระบบของสารตั้งต้นกับสารผลิตภัณฑ์ต้องไม่เปลี่ยนแปลงธรรมชาติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้นบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่ผิว (Surface interaction) จึงต้องไม่เกิดปฏิกิริยาทะลุเข้าไปในเนื้อชิ้นในของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นปฏิกิริยาที่ผิวจะเป็นปฏิกิริยาการดูดซับ (adsorption) เท่านั้น

2.2.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [วิทยา, 2534]

สิ่งจำเป็นพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาอะตอมิกที่ตื้นนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีคุณสมบัติสองประการกล่าวคือ ประการที่หนึ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ และมีอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่สูงเพียงพอที่ยอมรับได้ภายใต้เงื่อนไขของอุณหภูมิและความดันขณะทำการทดลอง โดยให้ปฏิกิริยาข้างเคียง (side-reaction) เกิดขึ้นน้อยที่สุดหรือไม่เกิดเลย ประการที่สองคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องคงทนต่อปฏิกิริยาสามารถใช้งานได้ช่วงเวลานาน สาเหตุการเสื่อมสภาพในการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเนื่องมาจากการเกิดพิษของตัวเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาผันกลับและการผันกลับของการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ (Physical change) รวมทั้งการสึกกร่อนของพื้นที่ผิวอันเนื่องมาจากการเผา (sintering)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีด้วยกันหลายวิธี แต่จะขอกกล่าวถึงวิธีการเตรียมโดยวิธีการแพร่ซึม (Impregnation) เพราะเป็นวิธีที่ง่ายในการเตรียม โดยมีขั้นตอนการทำดังนี้

- (1) ขั้นตอนการเตรียมพื้นผิว (Precursor) หรือการทำให้สะอาดโดยทำในตัวกลางที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (aqueous medium)
- (2) ขั้นตอนการทำให้แห้ง (drying)
- (3) ขั้นตอนการทำแคลซิเนชัน (calcination) ซึ่งเป็นการเผาให้เป็นถ่าน สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ขั้นตอนนี้อาจไม่สำคัญ
- (4) ขั้นตอนการทำปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction)

ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของโลหะนั้นขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ หากใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นของโลหะสูง แนวโน้มจะทำให้เกิดอนุภาคขนาดใหญ่ ส่วนพื้นที่ผิวของรูพรุนซึ่งเป็นพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนกับปริมาตรของรูพรุน อัตราเร็วของปฏิกิริยาอะตอมิกเป็นสัดส่วนกับพื้นที่ผิวของส่วนที่ไวต่อปฏิกิริยา (Active phase) ดังนั้นในการเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอะตอมิกจึงจำเป็นต้องทำให้อนุภาคของสารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดเล็กที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ ค่าการกระจาย (dispersion) หรือ สัดส่วนพื้นผิว (fraction exposed) มาก สำหรับโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญได้แก่ โลหะโนเบิล ซึ่งมีราคาแพงมากแต่มีความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสูง เช่น แพลทินัม พาลาเดียม เป็นต้น

ขั้นตอนการทำให้แห้งมีความสำคัญมากต่อการกระจายตัวของโลหะบนผิวของแกนพวย หากการทำให้แห้งเป็นไปอย่างช้าๆ จะทำให้เกิดเกลือของโลหะถูกเคลื่อนย้ายมาบริเวณปากรูพรุนซึ่งทำให้การกระจายตัวของโลหะบนผิวของแกนพวยไม่สม่ำเสมอ แต่ถ้าต้องการให้เกิดการกระจายของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างสม่ำเสมอ (Uniform distribution) บนแกนพวย จะต้องระเหยในตัวทำละลายอย่างรวดเร็วในขั้นตอนการทำให้แห้ง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแกนพวยงนั้น ขั้นตอนที่สำคัญที่สุดได้แก่ การทำปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งเป็นการเปลี่ยนสารประกอบโลหะให้เป็นโลหะ ในขั้นตอนการทำแคลซิเนชันจะทำให้แกนพวยงเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ซึ่งทำให้ง่ายต่อการรีดักชันโดยสารละลายไฮดราซีน (Hydrazine) ไฮดรอกซีลามีน (hydroxylamine) หรือฟอร์มेटไอออน (formate ion) สำหรับสารประกอบคลอไรด์ของโลหะเหล่านี้สามารถรีดิวส์ได้ด้วยแก๊สไฮโดรเจนซึ่งสามารถทำไปพร้อมๆกับขั้นตอนของการทำแห้งโดยใช้อุณหภูมิระหว่าง 370 และ 470 K

ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะชนิดที่มีแกนพวยง ได้แก่

- (1) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดการหรือเตรียมขึ้นได้ง่ายและปลอดภัย
- (2) สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิด
- (3) อนุภาคที่เป็นโลหะสามารถถูกแยกจากกันได้เป็นอย่างดีโดยกระบวนการซินเทอริง(Sintering)
- (4) แกนพวยงของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเตรียมขึ้นโดยการนำเอาตัวโปรโมเตอร์ (Promoter) ไปต่อติดเข้ากับโลหะ

2.2.3.3 ตัวแปรที่มีผลต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (Factors controlling electrocatalytic properties) [Lipkowski, 1998]

ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีบนตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ดังนั้นการเกาะและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้ามีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณกระแสที่ได้ โดยค่าความหนาแน่นกระแสที่ความต่างศักย์เกิน (overpotential) คิดจากสมการ

$$I = jsw \quad 2.3$$

โดยที่

- | | | |
|-----|---|---|
| I | = | ความหนาแน่นกระแส (แอมแปร์ต่อพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า) |
| j | = | ความหนาแน่นกระแสจำเพาะ (แอมแปร์ต่อพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา) |
| s | = | พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา (พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา) |
| w | = | ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า) |

ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากันนั้นตัวแปรที่สามารถเปลี่ยนแปลงได้คือ ความหนาแน่นกระแสจำเพาะและพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ความหนาแน่นกระแสจำเพาะนั้นเป็นค่าที่ขึ้นกับชนิดของโลหะที่ใช้ ดังนั้นการเพิ่มค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็ก 2 – 5 μm กระจายบนตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูงขนาดของตัวรองรับที่ใช้ควรมีขนาด 10 - 15 μm

ในเซลล์เชื้อเพลิงนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยามีหน้าที่ 3 อย่างคือ ดูดซับแก๊ส (Adsorption) ส่งผ่านอิเล็กตรอน (Electron transfer) และที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นที่เกิดปฏิกิริยา (Surface reaction) ทั้งนี้การดูดซับแก๊สเป็นการยึดเหนี่ยวแบบโควาเลนต์ (Covalent bond) ระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับและผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ในช่วงแรกๆ ตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่น แลกเปลี่ยนโปรตอน คือ พาลลาเดียม (Palladium) [Schmidt, 1995] แต่เนื่องจากพาลลาเดียมมีแนวโน้มจะเกิดการกัดกร่อนที่อุณหภูมิประมาณ 85 องศาเซลเซียส แพลทินัมซึ่งมีราคาแพงกว่าจึงได้ถูกนำมาใช้แทนพาลลาเดียม ทำให้สมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้าเสถียรมากกว่าและมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีได้ดีกว่า ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทดจะใช้แพลทินัมเพียงตัวเดียว แต่ที่ขั้วแอโนดจะใช้โลหะอัลลอยด์ของแพลทินัมเพื่อป้องกันการเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์ เช่น Pt-Ru โดยที่โลหะทั้ง 2 กระจายอยู่บนตัวรองรับคาร์บอน ขนาดอนุภาคของแพลทินัมน้อยกว่า 2 μm และขนาดอนุภาคของรูทีเนียมน้อยกว่า 1 μm

ความพยายามเพื่อปรับปรุงสมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้า โดยให้ปริมาณการใช้โลหะตระกูลสูง (Noble metal) มีค่าน้อยเหมือนเดิม แต่มีความทนทานต่อสภาพแวดล้อมมากขึ้นคือ การใช้โลหะผสมแพลทินัม ได้แก่ Pt-Ru, Pt-V, Pt-Rh, Pt-Cr, Pt-Co, Pt-Ni, Pt-Fe และ Pt-Pd เป็นต้น จากการศึกษาที่ศูนย์วิจัยระบบไฟฟ้าเคมีและไฮโดรเจนของมหาวิทยาลัย Texas A&M ได้แสดงให้เห็นว่าโลหะผสมแพลทินัมที่เกาะบนตัวรองรับคาร์บอน (Pt-Cr, Pt-Mn, Pt-Ni, Pt-Fe และ Pt-Co) ช่วยทำให้สมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้าในแง่การเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีได้สูงขึ้น [Kinoshita, 1992] ทั้งนี้เนื่องจากพฤติกรรมดูดซับทางเคมี (Chemisorptions) ของออกซิเจนบนแพลทินัมกับโลหะผสมแพลทินัมจะแตกต่างกันที่ค่าความต่างศักย์ที่มากกว่า 0.8 โวลต์

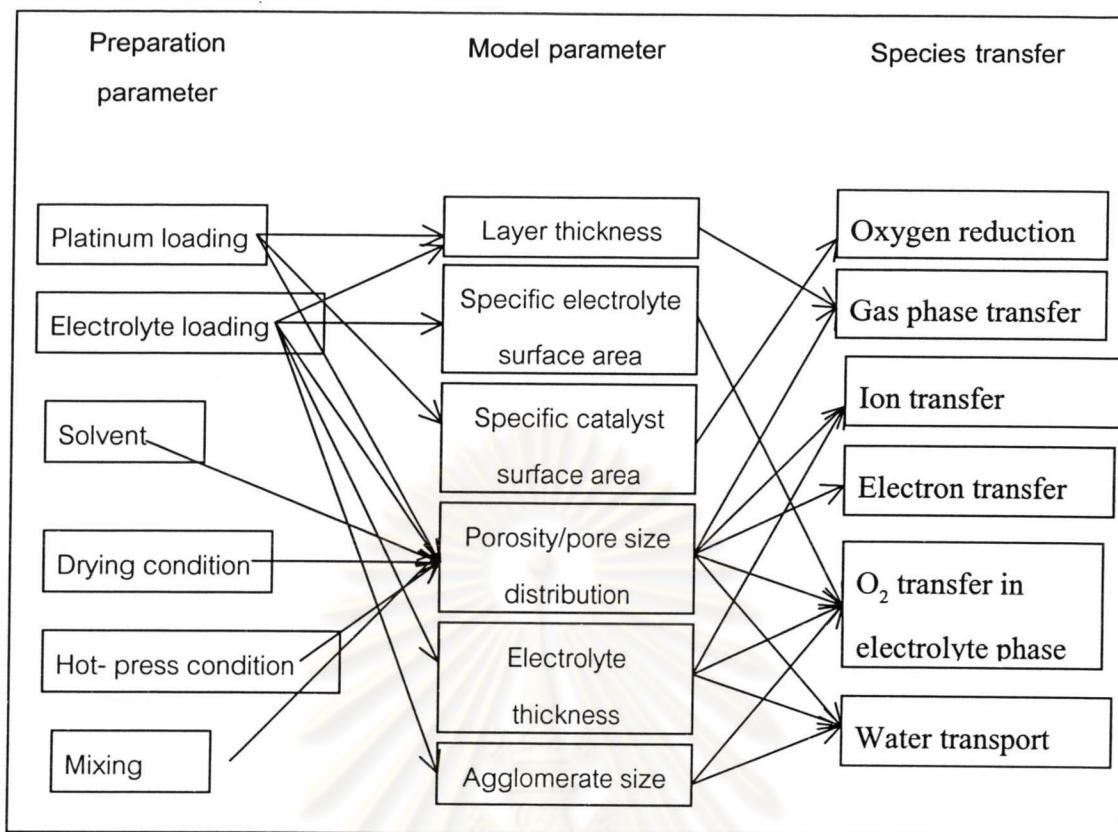
2.3 อิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อสมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้า

การทำงานของขั้วไฟฟ้าขึ้นกับตัวแปรหลายตัวด้วยกันคือ

- 1) ชนิดของตัวรองรับ
- 2) ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3) ปริมาณของสารละลายเทฟลอน (Polytetrafluoroethylene, PTFE)
- 4) ปริมาณสารละลายเนฟิออน (Nafion)
- 5) อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
- 6) ความหนาของชั้นแพร่และชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา
- 7) การสัมผัสกันของตัวเร่งปฏิกิริยากับอิเล็กโทรไลต์ในชั้นปฏิกิริยา
- 8) การเตรียมขั้วไฟฟ้า

ตัวแปรต่างๆ มีผลต่อคุณสมบัติพื้นฐานของขั้วไฟฟ้า เช่น ความต้านทาน การนำไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของประจุ ไอออน อิเล็กตรอน รวมถึงสารตั้งต้น ซึ่งมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของมวลมีผลต่อความต่างศักย์รวมของระบบที่ค่าความหนาแน่นกระแสสูงๆ ควรใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวสูงจะทำให้ค่าความต่างศักย์เกินในการเกิดปฏิกิริยามีค่าต่ำ ในเซลล์เชื้อเพลิงแก๊สจะสะสมที่บริเวณเกิดปฏิกิริยา (Active site) ซึ่งก็คือบริเวณตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้วไฟฟ้าแบบรูพรุน ดังนั้นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อโครงสร้างและองค์ประกอบในชั้นปฏิกิริยา (active layer) มีบทบาทต่อการควบคุมการแพร่มวลสารและความต้านทานในระบบ โดยเฉพาะเมื่อใช้อากาศเป็นสารตั้งต้นทางด้านแคโทด โดยทั่วไปการควบคุมปฏิกิริยาด้วยการเคลื่อนที่ของมวลสาร (mass transport limitation) นั้นจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างภายในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีความพรุนและขนาดของรูพรุนมากน้อยแค่ไหน ในขณะที่การควบคุมปฏิกิริยาด้วยความต้านทาน (ohmic limitation) นั้นหมายถึง ความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนในอิเล็กโทรไลต์ เพื่อความเข้าใจจึงแสดงผลของตัวแปรต่างๆ ต่อการเคลื่อนที่ในขั้วไฟฟ้าตามรูปที่ 2.6

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.6 องค์ประกอบของขั้วไฟฟ้าต่อการเคลื่อนที่ขององค์ประกอบต่างๆ ในเซลล์เชื้อเพลิง [Cha, 2001]

2.3.1 ชนิดของตัวรองรับ

ตัวรองรับที่ใช้กันอย่างแพร่หลายขณะนี้คือ พวกรับคาร์บอน เพราะคาร์บอนมีความสามารถในการนำไฟฟ้าและมีความพรุนสูง ช่วยในการเคลื่อนที่ของเชื้อเพลิงและโปรตอนได้ง่าย และยังช่วยดูดซับน้ำภายในระบบเพื่อป้องกันการเกิดชั้นฟิล์มของน้ำที่ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ความต้านทานในระบบมีค่าเพิ่มขึ้น การเพิ่มชั้นรองรับเข้าไปในขั้วไฟฟ้ามีส่วนทำให้ความต้านทานเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและทำให้ความหนาของขั้วไฟฟ้าเพิ่มขึ้น มีผลทำให้การแพร่ของเชื้อเพลิงไปยังบริเวณเกิดปฏิกิริยายากยิ่งขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าลง ดังนั้นการเลือกชนิดของตัวรองรับควรเลือกให้เหมาะสมกับขั้วไฟฟ้าที่ต้องการ เพราะตัวรองรับหน้าที่สำคัญคือ

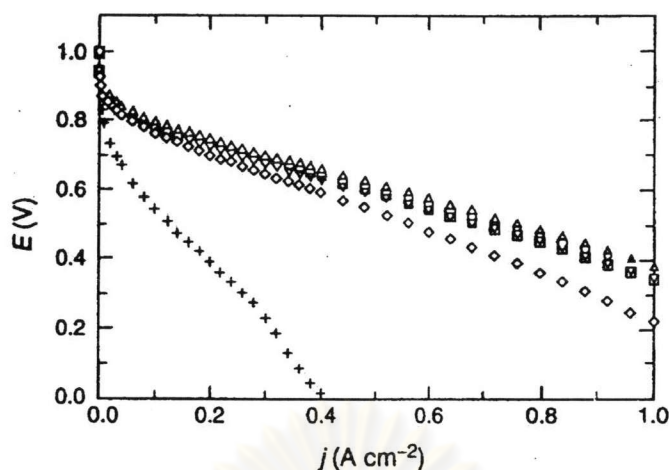
- 1) ช่วยในการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2) ช่วยในการยึดเกาะระหว่างอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยากับอนุภาคตัวรองรับใกล้เคียง
- 3) เพิ่มความแข็งแรงของขั้วไฟฟ้า

2.3.2 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่นิยมใช้คือ แพลทินัม ซึ่งทนต่อการกัดกร่อนและทำให้สมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้าเสถียรมากกว่าและว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของแก๊สออกซิเจนและไฮโดรเจนได้ดีกว่าพาลลาเดียมหรือโลหะอีกหลายชนิดในโลหะตระกูลสูง (Noble metal) นอกจากชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา สิ่งที่ต้องพิจารณาคือเป็นสำคัญคือสมบัติต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา อันได้แก่ พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (active surface area) ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา การกระจายตัว เพราะคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าและสมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้า นอกจากการใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วยังมีการใช้อัลลอยด์ของแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้า เพราะอัลลอยด์ของแพลทินัมทนต่อความเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าแพลทินัม แต่ทั้งนี้การเลือกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องพิจารณาถึงสารตั้งต้นที่ใช้ เพื่อให้อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยานาน

2.3.3 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ (Percent of platinum on carbon)

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเป็นอีกตัวแปรหนึ่งที่มีผลต่อ ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับมีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาด พื้นที่ที่เกิดปฏิกิริยา (Active site) รูปที่ 2.7 แสดงการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนสำหรับขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากร้อยละของ Pt/C 10 – 80 โดยน้ำหนัก พบว่าที่ร้อยละของ Pt/C 10 – 40 ประสิทธิภาพการทำงานของขั้วไฟฟ้ามีค่าใกล้เคียงกัน แต่เมื่อร้อยละของ Pt/C มีค่าเพิ่มขึ้นประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์มีค่าลดลงทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ขึ้นเป็นผลทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง [Wolf, 2003]



รูปที่ 2.7 การทำงานของเชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่อุณหภูมิการทำงาน 80°C , H_2/O_2 1 atm ขั้วไฟฟ้ามีปริมาณแพลทินัม 0.4 mg/cm^2 : (□) 10, (○) 20, (△) 30, (▽) 40, (◇) 60 และ (+) 80 wt%Pt/C [Wolf, 2003]

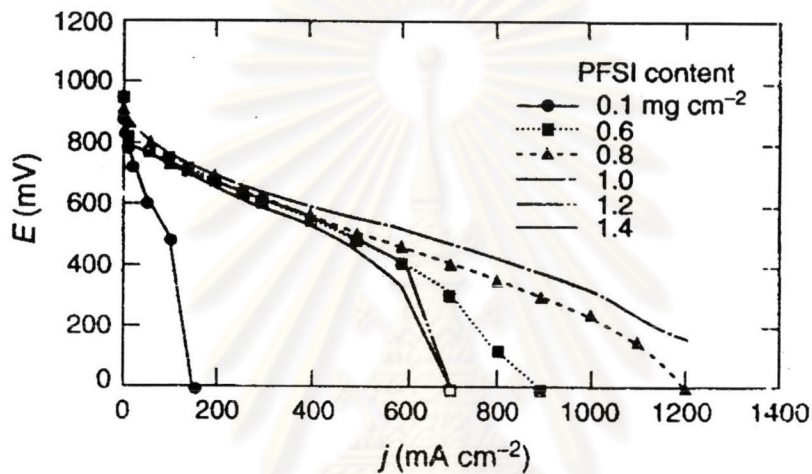
2.3.4 ปริมาณสารละลายเทฟลอน (polytetrafluoroethylene) [Giorgi, 1998]

สารละลายเทฟลอนผสมอยู่ในชั้นแพร่ (Diffusion layer) และชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst layer) เพื่อช่วยในการยึดเกาะของอนุภาคคาร์บอนและช่วยในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำไปยังชั้นนั้นๆ พบว่าปริมาณของเทฟลอนมีผลต่อความพรุนและความหนาของขั้วไฟฟ้า ความพรุนจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของเทฟลอนมีค่าเพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้ความหนาแน่นกระแสมีค่าลดลง เนื่องจากความพรุนของชั้นมีผลต่ออัตราการเคลื่อนที่ของสารตั้งต้นไปยังชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณเทฟลอนมีผลต่อคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้า เนื่องจากปริมาณของเทฟลอนมีผลต่อค่าความต้านทานของขั้วไฟฟ้า

2.3.5 ปริมาณสารละลายเนฟิออน (Nafion) [Wolf, 2003]

สารละลายเนฟิออนเป็นส่วนผสมอีกตัวหนึ่งที่มีความสำคัญในการเตรียมขั้วไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน เนื่องจากเนฟิออนช่วยในการเคลื่อนที่ของโปรตอนและจะเห็นว่าสารละลายเนฟิออนเป็นสารชนิดเดียวกับสารที่ใช้ทำเยื่อแผ่น ซึ่งมีคุณสมบัติในการนำไอออนได้ดี ดังนั้นการเพิ่มปริมาณเนฟิออนทำให้สมบัติของขั้วไฟฟ้าดีขึ้น เนื่องจากเนฟิออนช่วยลดความต้านทานของขั้วไฟฟ้าทำให้ขั้วไฟฟ้ามีค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นและยังเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของแพลทินัม (Pt active area) แต่ถ้ามมีการใส่สารเนฟิออนมากเกินไป

ทำให้แก๊สเคลื่อนที่ได้ยากขึ้นและทำให้ขั้วไฟฟ้ามีความหนาเพิ่มขึ้น รูปที่ 2.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์และความหนาแน่นกระแสเมื่อเนฟิออนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณต่างกัน ที่ปริมาณเนฟิออนมีค่าต่ำกว่า 0.8 mg/cm^2 ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์มีค่าลดลงเนื่องจากบริเวณเกิดปฏิกิริยา (active site) ของแพลทินัมมีค่าลดลงแต่ความต้านทานในอิเล็กโทรไลต์มีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณตัวนำไฟฟ้ามีจำนวนลดลง เนื่องจากเนฟิออนมีสมบัติในการนำไฟฟ้า ถ้าปริมาณเนฟิออนมีค่ามากกว่า 1.0 g/cm^2 ทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์มีค่าลดลงด้วยเช่นกัน ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณเนฟิออนที่เพิ่มขึ้นไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของแก๊สเชื้อเพลิงไปยังพื้นที่ที่เกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 2.8 ผลของปริมาณเนฟิออน (PFSI) ในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้วไฟฟ้า มีปริมาณแพลทินัม 0.5 mg/cm^2 เซลล์ทำงานที่ $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 0.1 MPa [Wolf, 2003]

2.3.6 อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

อุณหภูมิที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวแปรหนึ่งที่มีผลต่อความพรุนและขนาดของรูพรุนในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและขั้วไฟฟ้า คือ ถ้าใช้อุณหภูมิสูงเกินไปมีส่วนทำให้อนุภาคเกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว อนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่และมีความพรุนต่ำและอาจมีส่วนทำให้สารประกอบบางตัวสลายตัวได้ จึงควรใช้อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการสลายตัวของสารประกอบที่ต้องการ แต่ถ้าใช้อุณหภูมิในการเตรียมต่ำเกินไป ขนาดของอนุภาคที่ได้จะมีขนาดเล็ก ความพรุนจะสูง แต่อาจต้องใช้เวลาในการทำงานนานเกินไป นอกจากอุณหภูมิจะเป็นตัวแปรหนึ่งแล้วสิ่งที่ควบคู่ไปกับอุณหภูมิคือ ระยะเวลา ในขั้นตอนต่างๆ เมื่อมีการควบคุมอุณหภูมิ ระยะเวลา ก็มีผลเช่นเดียวกับอุณหภูมิคือ มีผลต่อขนาดของรูพรุนและความหนา เป็นที่ทราบกันดีว่าความพรุนมีผลต่อการ

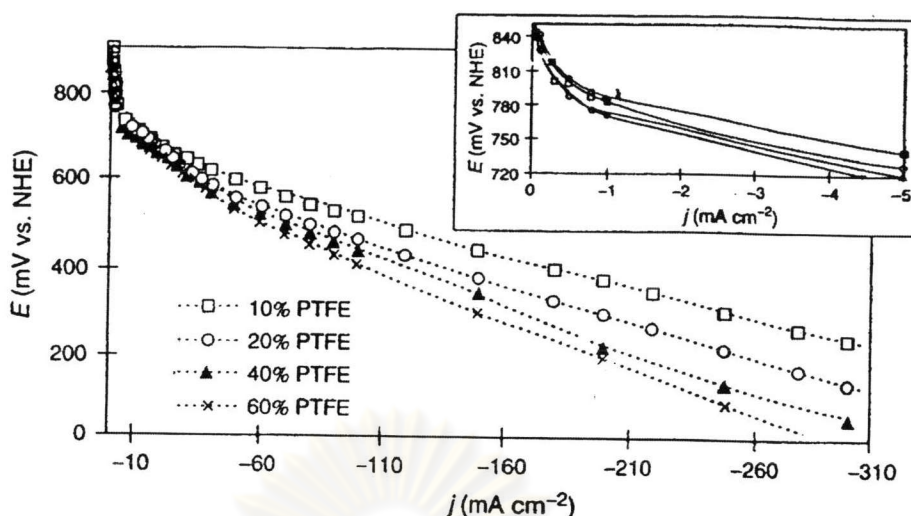
เคลื่อนที่ขององค์ประกอบต่างๆในขั้วไฟฟ้า ดังนั้นควรพยายามทำให้ขั้วไฟฟ้ามีความพรุนที่เหมาะสม และเพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า

2.3.7 โครงสร้างและองค์ประกอบของชั้นแพร่ (Structure and composition of the diffusion layer) [Wolf, 2003]

สมบัติของชั้นแพร่ในขั้วไฟฟ้าแบบพรุนที่สำคัญได้แก่ ความหนา ความพรุนและการไม่ชอบน้ำ ถ้าใช้ผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) เป็นชั้นแพร่ความหนาประมาณ 30 – 70 μm ความหนาของชั้นมีผลต่อการแพร่ของเชื้อเพลิง แต่ไม่ค่อยมีผลถ้าใช้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่บริสุทธิ์ ถ้าชั้นแพร่มีความบางมาก ๆ ความหนาจะมีผลต่อความต้านทานและการแพร่ของแก๊ส การที่ชั้นแพร่บางช่วยในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ไอออนและแก๊สเพราะตัวเร่งปฏิกิริยาสัมผัสกับตัวนำไฟฟ้าได้โดยตรง สำหรับชั้นแพร่ที่มีความหนามากกว่า 70 μm จะมีผลต่อการแพร่ของเชื้อเพลิงและการสะสมน้ำที่ขั้วไฟฟ้าทำให้เกิดปัญหาน้ำท่วมเซลล์เป็นผลทำให้กระแสไฟฟ้ามีค่าลดลง

เมื่อใช้กระดาษคาร์บอนเป็นชั้นแพร่ทำให้คุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าดีขึ้น รูปที่ 2.9 แสดงโพลาริเซชันต่อปริมาณเทฟลอน (PTFE) ในสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ที่ 25 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อปริมาณเทฟลอนมีค่าลดลงความหนาแน่นกระแสมีค่าเพิ่มขึ้น แสดงว่าอัตราการแพร่ของเชื้อเพลิงและสมรรถนะของขั้วไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องมาจากขั้วไฟฟ้ามีความพรุนมากขึ้น และพบว่าที่ความหนาแน่นกระแสต่ำสมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้ามีค่าลดลง เนื่องจากปริมาณเทฟลอนทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและความพรุนในชั้นแพร่เกิดการเปลี่ยนแปลง Giorgi, 1998 พบว่าความพรุนรวมของขั้วไฟฟ้ามีค่าลดลงเมื่อปริมาณเทฟลอนเพิ่มขึ้น แก๊สจะเคลื่อนไปยังบริเวณเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อความพรุนมีค่าเพิ่มขึ้น แสดงว่าความพรุนของขั้วไฟฟ้ามีผลต่อสมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้า

ศูนย์วิจัยทั่วไป
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.9 โพลาริเซชันของขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันที่ 25°C ใน H_2SO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เมื่อปริมาณ PTFE บนชั้นแพร์ต่างๆ โดยที่ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณแพลทินัม 0.11 mg/cm^2 [Wolf, 2003]

2.3.8 การสัมผัสกันของตัวเร่งปฏิกิริยากับอิเล็กโทรไลต์ในชั้นปฏิกิริยา

โครงสร้างและองค์ประกอบของชั้นปฏิกิริยามีผลต่อความต้านทานและการเคลื่อนที่ของเชื้อเพลิง ดังนั้นในการเตรียมขั้วไฟฟ้าจะต้องคำนึงถึง

- 1) อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะต้องมีขนาดเล็กประมาณ 2 – 4 nm
- 2) คาร์บอนที่ใช้เป็นตัวรองรับจะต้องมีพื้นที่ผิวและความพรุนสูง
- 3) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องเข้าไปเกาะบนตัวรองรับได้ง่าย
- 4) ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องสัมผัสกับอนุภาคตัวรองรับใกล้เคียง เพื่อช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าในชั้นปฏิกิริยา
- 5) มีการเชื่อมต่อกันระหว่างชั้นปฏิกิริยากับชั้นอิเล็กโทรไลต์
- 6) มีช่องว่างการไหลของแก๊สไปยังบริเวณตัวเร่งปฏิกิริยาและบริเวณอิเล็กโทรไลต์
- 7) มีเทพลอนเป็นองค์ประกอบหากชั้นปฏิกิริยาไม่บาง เพื่อช่วยในการเคลื่อนที่ของแก๊สและนำน้ำออกจากระบบ

2.3.9 วิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้า

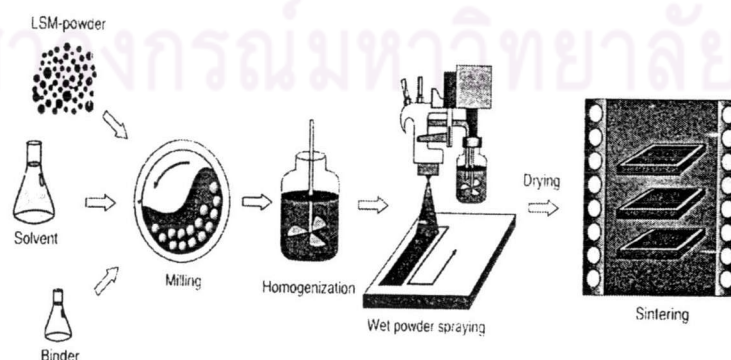
การเตรียมขั้วไฟฟ้ามีด้วยกันหลายวิธี เช่น การพิมพ์หรือการระบาย การสเปรย์ การเกาะติดด้วยไฟฟ้า เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีมีการเตรียมและองค์ประกอบที่แตกต่างกันออกไป โดยลักษณะการเตรียมและองค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมมีผลต่อคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าที่ได้ เช่น ความหนา ความพรุน การนำไฟฟ้าและความต้านทาน ซึ่งสมบัติดังกล่าวมีผลต่อสมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้า

2.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้า [Wolf, 2003]

การเตรียมขั้วไฟฟ้ามีด้วยกันหลายวิธีขึ้นอยู่กับลักษณะของขั้วไฟฟ้าที่ต้องการ และความยากง่ายในการเตรียม ดังนี้ การสเปรย์ การพิมพ์ การพอกพูนด้วยไฟฟ้า

2.4.1 การสเปรย์ (Spray)

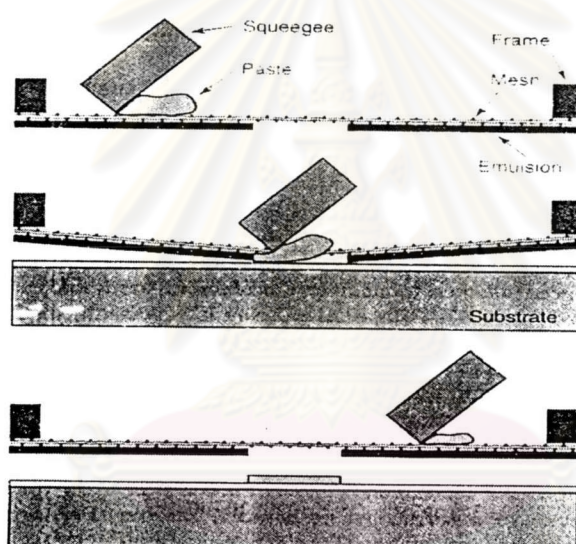
กระบวนการสเปรย์สารละลายที่ใช้จะต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความละเอียดสูง ผสมจนเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วนำไปสเปรย์บนแผ่นรองรับ แผ่นรองรับที่ใช้อาจมีรูพรุนหรือไม่ก็ได้ โดยทั่วไปมักจะใช้กระดาษคาร์บอน ขั้นตอนการทำแสดงในรูปที่ 2.10 เริ่มจากนำผงตัวเร่งปฏิกิริยาผสมกับตัวทำละลายและส่วนผสมอื่น ผสมให้เข้ากัน สมบัติที่สำคัญของสารผสมคือ ความหนืด (Viscosity) และระยะเวลาในการแห้ง (drying rate) เกิดการระเหยระหว่างการสเปรย์ทำให้ผงตัวเร่งปฏิกิริยาจับกับแผ่นรองรับ ความชื้นที่เหลือในสารผสมจะต้องมีความหนืดต่ำ เพื่อให้เกิดการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนแผ่นรองรับ หลังจากนั้นนำไประเหยให้แห้ง



รูปที่ 2.10 กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการสเปรย์ [Wolf, 2003]

2.4.2 การพิมพ์หรือการระบาย (Painting or brushing)

กระบวนการพิมพ์สารละลายที่ใช้มีส่วนผสมเหมือนกับการสเปรย์แต่สารผสมจะมีความหนืดสูงกว่าการสเปรย์ และต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง แล้วนำสารผสมไประบายบนแผ่นรองรับด้วยแปรงหรือแม่พิมพ์ แผ่นรองรับที่ใช้ อาจมีรูพรุนหรือไม่ก็ได้ แผ่นรองรับที่มีความพรุนที่นิยมใช้ได้แก่ กระดาษคาร์บอน ผ้าคาร์บอน เป็นต้น ถ้ามีการใช้แผ่นรองรับชั่วคราวไฟฟ้าจะมีชั้นแพร่ (Diffusion layer) เพื่อช่วยในการเคลื่อนที่ของเชื้อเพลิงและรักษาระดับน้ำในเซลล์ แต่ถ้าไม่ใช้แผ่นรองรับหรือใช้แผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุน เมื่อทำการอัดชั่วคราวไฟฟ้าเข้ากับเยื่อแผ่นจะต้องนำแผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุนออก โดยทั่วไปแผ่นรองรับที่ไม่มีรูพรุนที่ใช้ในการเตรียมชั่วคราวไฟฟ้าจะเป็นพวกพลาสติกที่ทนความร้อน เช่น เทฟลอน โดยมีขั้นตอนการทำแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 กระบวนการเตรียมชั่วคราวไฟฟ้าด้วยการพิมพ์ [Wolf, 2003]

2.4.3 การพอกพูนด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition) [เพ็ญศรี, 2542]

การเตรียมชั่วคราวไฟฟ้าด้วยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้าอาศัยหลักการทางไฟฟ้าเคมี คือ การทำให้โลหะไปเกาะบนผิวหน้าชิ้นงานในที่นี้คือ กระดาษคาร์บอน จุ่มกระดาษคาร์บอนลงในสารละลายมักจะเป็นโลหะที่ต้องการให้เกิดการพอกพูน โลหะที่ต้องการพอกพูนควรจับบนชั่วคราวไฟฟ้า(กระดาษคาร์บอน)ได้แน่น เรียบ สม่ำเสมอ เพื่อให้สามารถนำชั่วคราวไฟฟ้าที่มีผลปฏิกิริยาพอกพูนอยู่ไปล้างให้ปราศจากไอออนต่างๆ ทำให้แห้ง และชั่งน้ำหนัก

เมื่อการพอกพูนของโลหะบนขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ กระแสที่ไหลในวงจรจะลดลงจนเป็นศูนย์หรือมีค่าคงที่ที่น้อยมาก แม้ยังคงให้พลังงานแก่เซลล์ปฏิบัติการหรือการไหลของกระแสยอมไม่เกิดขึ้นอีก ซึ่งควรต้องนำขั้วไฟฟ้าที่มีการพอกพูนของโลหะออกจากวงจรของเซลล์ก่อนนำแหล่งพลังงานไฟฟ้าออก เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการผันกลับของปฏิกิริยาซึ่งทำให้สารที่จับกับขั้วไฟฟ้ากลับละลายไปในสารละลาย

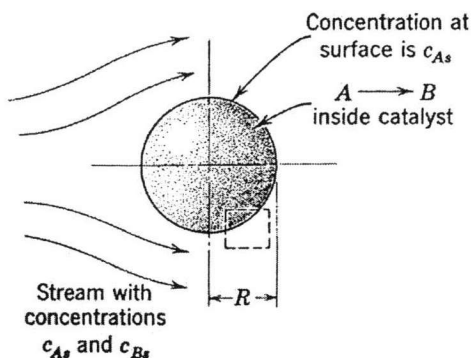
ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อลักษณะการพอกพูน ได้แก่ ความหนาแน่นของกระแสที่เกิดขึ้นระหว่างการพอกพูน โดยทั่วไปพลังงานศักย์ที่ให้แก่เซลล์ไม่ควรมากจนทำให้เกิดกระแสมากเกินไป จึงเหมือนเป็นการเร่งการพอกพูนของสารทำให้การพอกพูนของสารไม่เรียบ การที่ไอออนในสารละลายมีการเคลื่อนไหวตลอดเวลาด้วยแรงกวนสารละลายหรือการหมุนของขั้วไฟฟ้า มีส่วนช่วยให้การพอกพูนของสารเป็นไปได้ดี สม่าเสมอ การเพิ่มอุณหภูมิในสารละลายในระหว่างการพอกพูน มีส่วนช่วยการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายเร่งการพอกพูนสารที่ขั้วไฟฟ้า แต่ทั้งนี้ขึ้นกับลักษณะและภาวะในการเกิดปฏิกิริยาของสาร

สาเหตุหนึ่งของการทำให้การพอกพูนสารไม่เรียบ หลุดง่าย เพราะเกิดแก๊สขึ้นระหว่างการพอกพูน การเกิดรีดักชันให้แก๊สไฮโดรเจนหรือเกิดออกซิเดชันของน้ำให้แก๊สออกซิเจนในระหว่างการพอกพูน แม้ฟองแก๊สทำให้เกิดการพาไอออนดีขึ้นแต่ขณะเดียวกันก็สกัดกั้นการพอกพูนของสารบนขั้วไฟฟ้า ทำให้การเกาะตัวของสารไม่เรียบและหลุดออกได้ง่าย

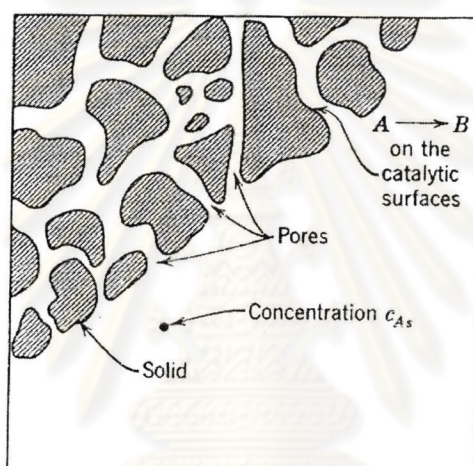
2.5 การแพร่และการเกิดปฏิกิริยาในตัวเร่งปฏิกิริยาพรุน [Byron, 1960]

การแพร่ของแก๊สหรือของเหลวในระบบ Geometry อาศัยดุลมวลสารและกฎข้อที่ 1 ของ Fick (Fick 's first law) ในการอธิบายการแพร่ในตัวเร่งปฏิกิริยาพรุน การแพร่จะเกิดในช่องว่าง (void) ระหว่างตัวกลาง (medium) การแพร่ของอนุภาคต่างๆวัดเป็นค่าเฉลี่ยที่เรียกว่า Effective diffusion coefficient เป็นค่าที่ขึ้นกับความดันและอุณหภูมิในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการแพร่ภายในรูพรุนขึ้นกับระยะระหว่างรูพรุนซึ่งต้องน้อยกว่าค่า mean free path ของอนุภาค

กำหนดให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีรูปร่างเป็นทรงกลม รัศมี R (รูปที่ 2.12) อนุภาคดังกล่าวทำหน้าที่เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic reactor) โดยที่มี A เป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยาได้ B เป็นผลิตภัณฑ์ ความเข้มข้นของ A ที่ผิวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น C_{AS} (mole A/volume) อนุภาค A จะเคลื่อนที่ไปตามช่องว่างในตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยา ณ พื้นที่เกิดปฏิกิริยาในตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์ B ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (รูปที่ 2.13)



รูปที่ 2.12 ตัวเร่งปฏิกิริยาพอร์ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลม [Byron, 1960]



รูปที่ 2.13 การแพร่และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในช่องว่างในตัวเร่งปฏิกิริยา [Byron, 1960]

2.6 การแพร่ในข้อไฟฟ้าแบบพอร์น [Wolf, 2003]

เซลล์เชื้อเพลิงหลายชนิดปฏิกิริยาเกิดที่บริเวณตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นข้อไฟฟ้าที่ใช้ควรจะมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูง แต่มีความต้านทานในการเคลื่อนที่มวลในเฟสของอิเล็กโทรไลต์และเฟสแก๊ส และความต้านทานในตัวนำไฟฟ้าจะต้องมีค่าต่ำ

การศึกษาพฤติกรรมในข้อไฟฟ้าแบบพอร์นทำได้ยากกว่าข้อไฟฟ้าแนวระนาบ เพราะมีโครงสร้างแบบ 3 ทิศทาง จึงมีการเคลื่อนที่ในหลายเฟส ในขณะที่ข้อไฟฟ้าแนวระนาบมีการสัมผัสระหว่างเฟสของแข็งกับเฟสของไหล อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความต้านทานในเฟสของแข็ง ความต้านทานในการเกิดปฏิกิริยาและความเข้มข้นของของไหล จำนวนและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในข้อไฟฟ้าทำให้ยากต่อการอธิบายพฤติกรรมของข้อไฟฟ้าภายใต้ภาวะที่กำหนด ดังนั้นในการอธิบายพฤติกรรมของข้อไฟฟ้าแบบพอร์นด้วยสมการเชิงตัวเลข โดยแยกการพิจารณาออกเป็นส่วนๆ

2.6.1 ปริมาณโดยเฉลี่ย (Average quantities)

การพิจารณาปริมาณตัวแปรในขั้วไฟฟ้าจะต้องพิจารณาที่บริเวณผิวหน้าของทุกเฟสบนขั้วไฟฟ้าเพราะทุกตัวแปรจะมีผลต่อทุกตำแหน่งบนขั้วไฟฟ้า โดยที่ $C_{i,k}$ เป็นความเข้มข้นโดยเฉลี่ยของสาร i ในรูพรุนในเฟส k โดยที่ความเข้มข้นของสาร i เปลี่ยนแปลงตลอดการเคลื่อนที่ในขั้วไฟฟ้าและ $N_{i,k}$ เป็นความหนาแน่นที่ผิวของสาร i ในรูพรุนในเฟส k แต่เนื่องจากการพิจารณาโดยรวมนั้นยังคงมีตัวแปรอื่นร่วมอยู่ด้วย ในการหาความหนาแน่นของสาร i ภายในรูพรุนในเฟส k จึงคำนวณจากสมการ 2.4

$$N_{i,k}^{Intertial} = \frac{N_{i,k}}{\varepsilon_k} \quad 2.4$$

สมมติให้โครงสร้างภายในในแต่ละเฟสมีค่าคงที่ สามารถคำนวณความหนาแน่นกระแสที่ผิวในเฟส k ดังสมการ

$$i_k = F \sum_i z_i N_{i,k} \quad 2.5$$

โดยที่ ε_k = Volume fraction ในเฟส k
 i_k = ความหนาแน่นกระแสที่ผิวในเฟส k (A/cm²)
 F = ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96487 C/eq)
 z_i = จำนวนอิเล็กตรอนของสาร i

2.6.2 จลนพลศาสตร์ในขั้วไฟฟ้า (Electrode kinetics)

โดยทั่วไปปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีสามารถเขียนได้ตามสมการ 2.6



โดยที่ n_h = จำนวนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยา h
 $M_i^{z_i}$ = สูตรเคมีของตัวแปร i ในเฟส k มีจำนวนประจุ z_i

อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีขึ้นกับความต่างศักย์ระหว่างผิวหน้าและความเข้มข้นของตัวแปร ในเซลล์เชื้อเพลิงมีปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่สำคัญ 2 สมการคือ Hydrogen oxidation reaction (HOR) และ Oxygen reduction reaction (ORR) ในปฏิกิริยา HOR จะเกิดปฏิกิริยาเร็วสามารถอธิบายโดยใช้สมการของ Butler – Volmer ดังสมการ 2.7

$$i = i_0 \left[\frac{p_{H_2}}{p_{H_2}^{ref}} \exp\left(\frac{(1-\beta)nF}{RT}(\Phi_1 - \Phi_2)\right) - \exp\left(\frac{\beta nF}{RT}(\Phi_1 - \Phi_2)\right) \right] \quad 2.7$$

- โดยที่ i_0 = ความหนาแน่นกระแสที่สภาวะมาตรฐาน (A/cm^2)
 n = จำนวนอิเล็กตรอน เท่ากับ 2
 β = Symmetry factor = 0.5
 p_{H_2} = Hydrogen partial pressure (bar)
 $p_{H_2}^{ref}$ = Hydrogen partial pressure ที่สภาวะมาตรฐาน 1 atm (bar)
 Φ_1 = ความต่างศักย์ในเฟสของแข็ง (V)
 Φ_2 = ความต่างศักย์ในเฟสตัวนำ (V)

ปฏิกิริยา ORR จะเกิดปฏิกิริยาช้าจึงมีผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์ ปฏิกิริยา ORR เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ ดังนั้นจึงใช้สมการ Tafel อธิบายกลไกของปฏิกิริยาที่อันดับปฏิกิริยาที่ 1 ได้ตามสมการ 2.8

$$i_n = -i_0 \left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^{ref}} \right) \exp\left(\frac{-\alpha F}{RT}(\Phi_1 - \Phi_2 - U^\theta)\right) \quad 2.8$$

- โดยที่ p_{O_2} = Oxygen partial pressure (bar)
 α = Cathodic transfer coefficient
 U^θ = Standard potential of oxygen reduction = 1.229 V, 25°C

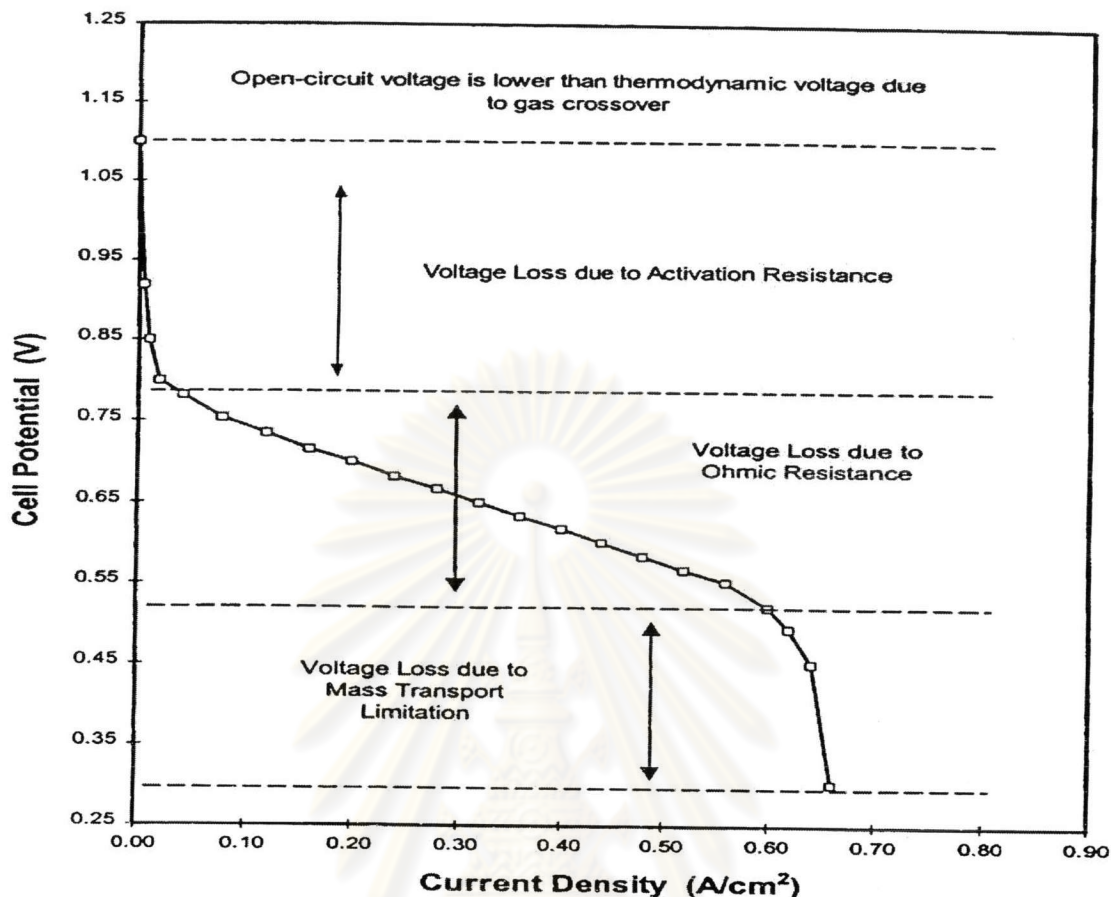
2.7 โพลาริเซชัน (Polarization)

เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงถูกต่อเข้ากับวงจรภายนอกและมีการป้อนแก๊สเชื้อเพลิงให้กับเซลล์เชื้อเพลิง เซลล์เชื้อเพลิงจะผลิตกระแสไฟฟ้าจ่ายให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้านั้น ๆ แต่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าที่ลดลงไม่เท่ากับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎี หรือที่ได้จากกระบวนการผันกลับได้ (Reversible process) ซึ่งในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนกับแก๊สออกซิเจนจะได้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎีจะประมาณ 1.229 โวลต์ ซึ่งผลต่างระหว่างค่าความต่างศักย์จริงที่จ่ายให้กับวงจรภายนอกกับค่าความต่างศักย์ตามกระบวนการผันกลับได้ตามหลักของอุณหพลศาสตร์ เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (overpotential) การลดลงของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจากค่าจริงเกิดในกระบวนการที่เรียกว่า โพลาริเซชัน (Polarization) โดยการเกิดโพลาริเซชันนั้นจะเกิดขึ้นทั้งที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ทำให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ได้ลดลง โดยศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้จริง (E_{cell}) สามารถเขียนได้ดังสมการ

$$E_{cell} = E_{cell}^O - |\varepsilon_c| - |\varepsilon_a| - IR \quad 2.9$$

โดยที่	E_{cell}^O	คือ	ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน (โวลต์)
	ε_c	คือ	ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแคโทด (โวลต์)
	ε_a	คือ	ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนด (โวลต์)
	IR	คือ	เทอมของศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่เกิดจากความต้านทานภายในเซลล์เชื้อเพลิง (โวลต์)

เมื่อนำค่าศักย์ไฟฟ้ากับค่าความหนาแน่นกระแสที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง มาเขียนกราฟโพลาริเซชันแสดงได้ดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 โพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน [Wood, 1998]

รูปที่ 2.14 พบว่าที่ค่าความหนาแน่นกระแสเท่ากับศูนย์ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จะมีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎี โดยเรียกค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Open-circuit potential) ซึ่งเกิดจากการแพร่ข้ามฝั่งของแก๊ส (cross over) ระหว่างขั้วแอโนดและขั้วแคโทดผ่านเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน เมื่อแก๊สข้ามไปยังอีกฝั่งหนึ่งจะมีการเกิดปฏิกิริยากับผิวขั้วไฟฟ้า ตัวอย่างเช่นเมื่อแก๊สไฮโดรเจนแพร่ข้ามไปยังขั้วแคโทดก็เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้น ประกอบกับฝั่งขั้วแคโทดมีแก๊สออกซิเจน จึงเกิดปฏิกิริยารีดักชันภายในขั้วแคโทดเดียวกัน ส่งผลให้เกิดกระแสภายใน (internal current) [Larminie, 2000] ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินขึ้นที่ขั้วแคโทด เช่นเดียวกันกับฝั่งแอโนดที่มีการแพร่ข้ามของออกซิเจน ก็จะทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินที่ขั้วแอโนดเช่นเดียวกัน จึงทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้มีค่าลดลง

เมื่อค่าความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้น จากรูปที่ 2.14 พบว่ามีการลดลงของศักย์ไฟฟ้า ซึ่งเกิดจากการเกิดโพลาริเซชัน โดยเมื่อสังเกตจากกราฟจะพบว่าสามารถแบ่งช่วงการเกิดโพลาริเซชันออกได้เป็น 3 ช่วงคือ โพลาริเซชันทางเคมี (Chemical Polarization) โพลาริเซชัน

เนื่องจากความต้านทาน (Resistance Polarization) และโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (Concentration Polarization)

โดยโพลาริเซชันทางเคมีเกิดเนื่องจากผลของกระบวนการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ลดลงไปเนื่องมาจากอัตราเร็วของปฏิกิริยา ส่วนจะลดลงมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและกระแสไฟฟ้าที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิง ถ้า อัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีมีค่าต่ำ จะเกิดโพลาริเซชันในทางเคมีมาก

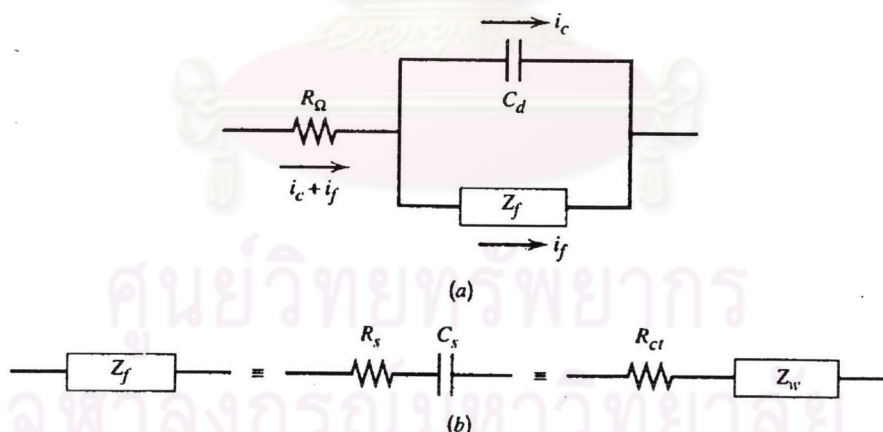
โพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทานเกิดขึ้นจากความต้านทานที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงในแต่ละส่วน เช่น การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่บริเวณขั้วไฟฟ้าและที่บริเวณแผ่นสะสมกระแส ความต้านทานในการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านเยื่อแผ่น วิธีในการลดโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน ในส่วนของขั้วไฟฟ้าทำได้โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวสะสมกระแสให้มีความนำสูง ๆ เพื่อลดแรงต้านทานในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ส่วนของอิเล็กโทรไลต์ ควรออกแบบให้มีขนาดบาง เพื่อลดระยะทางในการเคลื่อนที่ของโปรตอน หรือเพิ่มความชื้นในอิเล็กโทรไลต์ จะทำให้การเคลื่อนที่ของโปรตอนเป็นไปได้ง่ายขึ้น

โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น เกิดจากเชื้อเพลิงหรือตัวออกซิไดส์ถูกใช้ไปอย่างรวดเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า ทำให้ความเข้มข้นหรือความดันของสารตั้งต้นลดลง เนื่องจากสารไม่สามารถแพร่ผ่านชั้นต่าง ๆ เข้าไปที่ผิวขั้วไฟฟ้าเพียงพอต่อความต้องการในการเกิดปฏิกิริยา เป็นผลทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงตามสมการของเนิร์นสต์ ในกรณีที่ใช้แก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์มักจะไม่มีปัญหาเกิดขึ้น แต่เมื่อใช้อากาศเป็นตัวออกซิไดส์จะเกิดปัญหานี้ขึ้นเนื่องจากในอากาศมีความเข้มข้นของออกซิเจนน้อยกว่า ดังนั้นเมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิไดส์จำเป็นจะต้องมีออกแบบช่องทางเดินแก๊สให้อากาศสามารถสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าได้อย่างเต็มที่ เพื่อให้ออกซิเจนที่อยู่ในอากาศสามารถแพร่เข้าไปยังบริเวณขั้วไฟฟ้าให้มากที่สุด ทางด้านไฮโดรเจนก็มีโอกาสที่ทำให้เกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นได้เช่นกัน เกิดจากในกรณีที่ไฮโดรเจนที่ใช้เป็นไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming) ที่ไม่สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนให้กับระบบได้อย่างต่อเนื่องทำให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนบริเวณผิวขั้วไฟฟ้าลดลงทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินมากขึ้น

2.8 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) [Bard, 1980]

โดยทั่วไปการศึกษาความต้านทานกระแสลับในเซลล์ไฟฟ้าเคมีในรูปของอิมพีแดนซ์ (Impedance) จะอธิบายในลักษณะวงจรไฟฟ้าที่ประกอบด้วยตัวต้านทานและตัวเก็บประจุ โดยให้กระแสผ่านที่ค่าแอมพลิจูด (amplitude) และรัศมีเชิงมุม (phase angle) เดียวกัน ความถี่ที่ใช้ในวงจรไฟฟ้าเรียกว่า Randles equivalent circuit แสดงดังรูปที่ 2.15 (a) สำหรับวงจรไฟฟ้าที่ต่อขนานกระแสไฟรวมเท่ากับผลรวมของกระแสไฟฟ้าที่ผ่าน faradic process, i_f และ double – layer charge, i_c โดยที่ double – layer capacitance มีค่าใกล้เคียงกับตัวเก็บประจุและแทนด้วย C_d ใน faradic process ไม่สามารถระบุผลที่ได้เกิดจากตัวต้านทานหรือตัวเก็บประจุแต่ละแทนด้วยอิมพีแดนซ์, Z_f กระแสทั้งหมดจะแพร่ผ่านสารละลายเกิดความต้านทานที่เรียกว่า ความต้านทานจากสารละลาย (solution resistance, R_Ω) ดังนั้นความต้านทานของสารละลายจึงต่ออนุกรมกับอุปกรณ์ไฟฟ้าตัวอื่น

ความต้านทานใน Faradic process อุปกรณ์ไฟฟ้าจะต่ออนุกรมกันประกอบด้วย series resistance, R_s ต่ออนุกรม pseudocapacity, C_s ซึ่งมีค่าเท่ากับความต้านทานจากการเคลื่อนที่ของประจุ (charge – transfer resistance, R_{ct}) ต่ออนุกรมกับความต้านทานจากการเคลื่อนที่ของสาร (Warburg impedance, Z_w) ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 (a) วงจรไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมี (b) ลักษณะอิมพีแดนซ์ใน faradic process

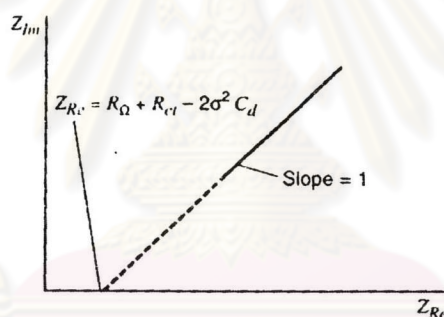
ความต้านทานรวมของเซลล์คือ Z ซึ่งประกอบด้วย R_B และ C_B โดยที่ R_B และ C_B แทนค่าจริงและค่าจินตภาพของ Z ($Z_{Re} = R_B$ และ $Z_{Im} = 1/\omega C_B$)

2.8.1 Low-Frequency Limit

ที่ค่าความถี่เข้าใกล้ศูนย์ ($\omega \rightarrow 0$) สามารถเขียนความสัมพันธ์ของอิมพีแดนซ์ตามสมการ 2.10

$$Z_{\text{Im}} = Z_{\text{Re}} - R_{\Omega} - R_{\text{ct}} + 2\sigma^2 C_d \quad 2.10$$

นำ Z_{Im} และ Z_{Re} ไปสร้างกราฟดังแสดงในรูปที่ 2.16 พบว่ากราฟที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรงโดยที่จุดตัดแกนจริง (Z_{Re}) มีค่าเท่ากับ $R_{\Omega} + R_{\text{ct}} - 2\sigma^2 C_d$ การที่ Z_{Im} และ Z_{Re} มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงและมีความชันเท่ากับ 1 แสดงว่าระบบถูกควบคุมด้วยการเคลื่อนที่ของสาร (diffusion control) หรือเรียกว่า Warburg impedance ซึ่งเกิดเมื่อมีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นที่บริเวณของขั้วไฟฟ้าหรือมีสารเคลือบบริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า เมื่อความถี่มีค่าเพิ่มขึ้นความต้านทานจากการเคลื่อนที่ของประจุ (charge-transfer resistance, R_{ct}) และ double layer capacitance จะมีความสำคัญมากขึ้น



รูปที่ 2.16 ลักษณะของกราฟอิมพีแดนซ์ที่ความถี่ต่ำ

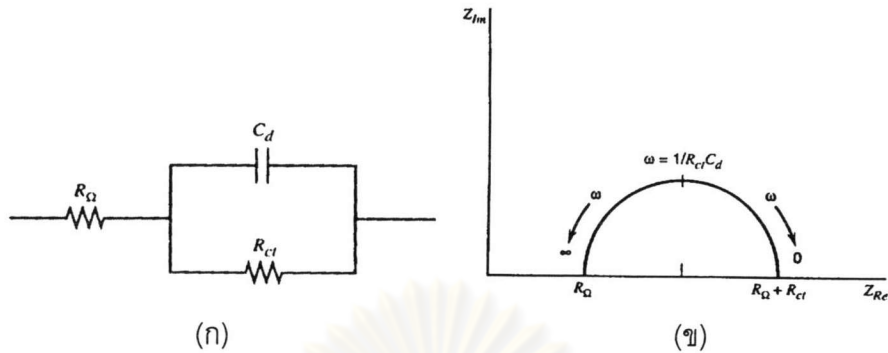
2.8.2 High-Frequency Limit

ที่ความถี่สูงๆ ความต้านทานจากการเคลื่อนที่ของสาร (Warburg impedance) มีความสำคัญน้อยลง ในขณะที่ความต้านทานจากการเคลื่อนที่ของประจุ (R_{ct}) มีค่าเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.17 (ก) และสามารถเขียนความสัมพันธ์ตามสมการ 2.11

$$\left(Z_{\text{Re}} - R_{\Omega} - \frac{R_{\text{ct}}}{2}\right)^2 + Z_{\text{Im}}^2 = \left(\frac{R_{\text{ct}}}{2}\right)^2 \quad 2.11$$

เมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Z_{Im} และ Z_{Re} จะได้กราฟในลักษณะครึ่งวงกลม ดังแสดงในรูปที่ 2.17 (ข) และพบว่า $Z_{\text{Re}} = R_{\Omega} + R_{\text{ct}}/2$ และ $Z_{\text{Im}} = 0$ โดยมีรัศมีเท่ากับ $R_{\text{ct}}/2$ นั้น

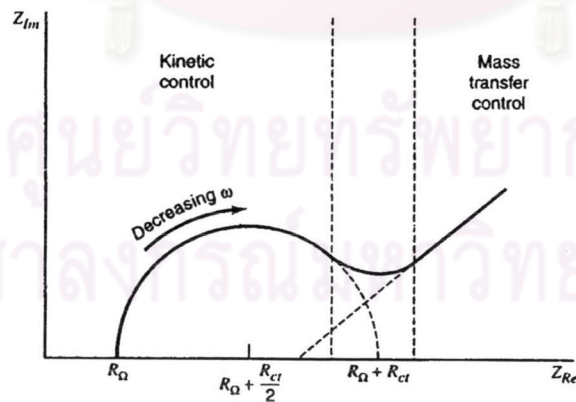
แสดงว่าระบบจะควบคุมการทำงานการเคลื่อนที่ของประจุ (Kinetic control หรือ Charge control)



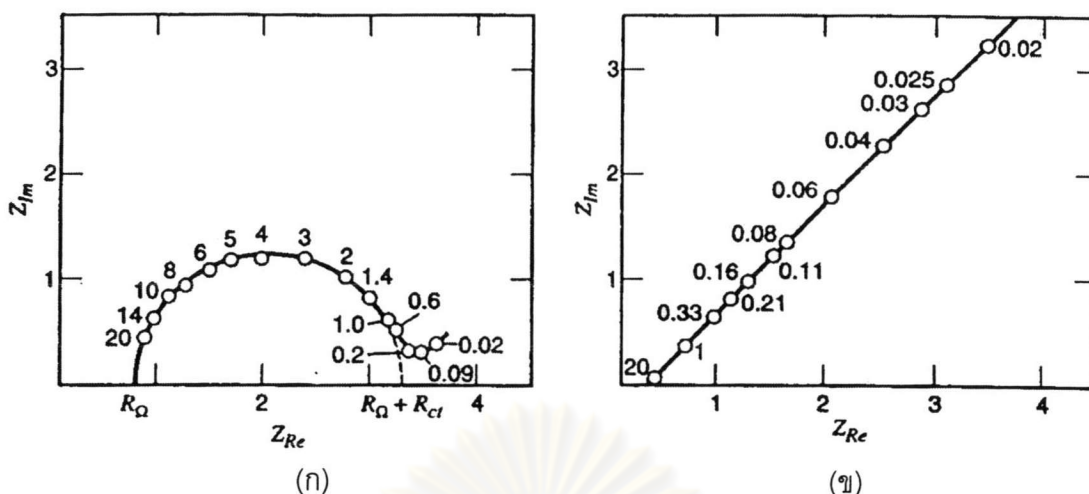
รูปที่ 2.17 แสดงการศึกษาอิมพีแดนซ์ที่ความถี่สูง (ก) วงจรไฟฟ้า
(ข) กราฟอิมพีแดนซ์ของวงจรไฟฟ้า

2.8.3 การประยุกต์ในระบบจริง (Application of Real Systems)

ในการทำงานจริงลักษณะของกราฟอิมพีแดนซ์จะควบคุมด้วยระบบ 2 ระบบ คือ ควบคุมจากการเคลื่อนที่ของประจุ (Kinetic control) และควบคุมจากการเคลื่อนที่ของสาร (diffusion control) ดังแสดงในรูปที่ 2.18 ถ้าปฏิกิริยาเกิดช้า แสดงว่า R_{ct} มีค่ามากและการเคลื่อนที่ของสารไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญ ดังรูปที่ 2.19 (ก) ในทางกลับกันถ้า R_{ct} มีค่าน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับความต้านทานไฟฟ้าและความต้านทานของ Warburg แสดงว่าระบบเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย จึงควบคุมด้วยการเคลื่อนที่ของสารดังรูปที่ 2.19 (ข)



รูปที่ 2.18 Nyquist plot ของระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมี



รูปที่ 2.19 Nyquist plot ของระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมี (ก) สำหรับปฏิกิริยา $Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn(Hg)$. $C_{Zn^{2+}}^* = C_{Zn(Hg)}^* = 8 \times 10^{-3} M$ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 โมลต่อลิตรของ $NaClO_4 + 0.001$ โมลต่อลิตรของ $HClO_4$ (ข) สำหรับปฏิกิริยา $Hg_2^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Hg$ ใน $HClO_4$ 1 โมลต่อลิตร $C_{Hg_2^{2+}}^* = 2 \times 10^{-3} M$ [Sluyters, 1960]

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

พิชญ์ เจริญสมศักดิ์ (1982) ทำการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนโดยใช้ไฟฟ้าที่ใช้จะเป็นตะแกรงสแตนเลสเคลือบด้วยแพลทินัมดำ (platinum black) ขนาด 20 ตารางเซนติเมตร และแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนจะใช้แผ่นแลกเปลี่ยนไอออน CR 61 AZL 389 (แบบหนา) และ CR 61 AZL 386 (แบบบาง) ปรับสมดุลแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนด้วยการนำแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนแช่ไว้ในสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้นต่างกัน 3 ค่าคือ 6, 3.85 และ 1 โมลต่อลิตร เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนกับสารละลาย แก๊สที่ใช้จะผ่านการเพิ่มความชื้นก่อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงโดยการผ่านแก๊สลงในน้ำ แล้วทำการศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิมีผลทำให้เซลล์ทำงานได้ดีขึ้น การปรับสมดุลของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนด้วยกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตรจะทำให้เซลล์ทำงานได้ดีกว่าการปรับสมดุลด้วยกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 3.85 และ 6 โมลต่อลิตร จากการทดลองใช้แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนหนาและบาง เพื่อทำการเปรียบเทียบกัน ผลการทดลองพบว่า การใช้แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบางให้ผลที่ดีกว่าเล็กน้อย เนื่องจากมีความต้านทานภายในแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนน้อยกว่า สำหรับอัตราการไหลของแก๊สพบว่าไม่มีผลต่อการทำงานของเซลล์ นอกจากกรณีที่ใช้อากาศเป็นสารออกซิไดซ์เท่านั้น โดยอัตราการไหลของอากาศขนาด 30 ลูกบาศก์

เซนติเมตรต่อนาที่ให้ผลดีที่สุด จากการทดลองเปลี่ยนพื้นที่ขั้วไฟฟ้าพบว่ากระแสไฟฟ้าที่ออกจากเซลล์แปรผันโดยตรงกับพื้นที่ขั้วไฟฟ้า และผลการทดลองต่อเซลล์ทั้งแบบอนุกรมและแบบขนานให้ผลสอดคล้องกับกฎการต่อเซลล์ไฟฟ้าทุกประการ ส่วนประสิทธิภาพรวมของเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนนั้นจะแปรผันตรงกับความต่างศักย์ไฟฟ้าใช้งานของเซลล์ เพราะประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์และประสิทธิภาพเชิงความร้อนมีค่าคงที่ในกรณีที่อุณหภูมิไม่เปลี่ยนแปลงมาก

Wilson และ Gottesfeld (1992) ศึกษาการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน คุณสมบัติที่ศึกษาประกอบไปด้วย ความหนา ความชอบน้ำ อัตราส่วนของ ionomer และตัวรองรับ การเตรียมขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นฟิล์มบางนั้นจะอัดชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปโดยตรงกับเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยผสม Pt/C ร้อยละ 19.8 โดยน้ำหนักกับสารละลายเทฟลอนความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก กลีเซอรอลและน้ำ อัตราส่วนของสารละลายเทฟลอนต่อ Pt/C เป็น 1:3 ในขณะที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อน้ำตอกลิเซอรอลเป็น 1:5:20 การอัดร้อนใช้ความดัน 70 – 90 atm 125°C เป็นเวลา 90 วินาที จากการทดลองพบว่าที่ปริมาณแพลทินัม 0.2 mg/cm² มีค่าความหนาแน่นกระแสสูงกว่าปริมาณแพลทินัม 0.35 mg/cm² ทั้งนี้เนื่องจากที่ปริมาณแพลทินัม 0.2 mg/cm² มีชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบางกว่าที่ปริมาณ 0.35 mg/cm² ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่บางช่วยในการเคลื่อนที่ของเชื้อเพลิงและโปรตอนไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาได้ง่าย จึงมีความหนาแน่นกระแสสูงกว่า การเตรียมขั้วไฟฟ้าแบบฟิล์มบางสามารถลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถึง 0.1 mg/cm² ซึ่งมีความหนาเพียง 4 μm และยังคงให้สมรรถนะการทำงานของเซลล์เท่าเดิม

Stoyanova และ คณะ (1998) ทำการศึกษาขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสมกับการเกิดปฏิกิริยา อิเล็กโตรออกซิเดชันของเมทานอล ขั้วอิเล็กโทรดทำจากคาร์บอนฉาบด้วยโลหะแพลทินัมที่เตรียมจาก PtO₂/C ในสภาวะต่าง ๆ กันคือ (1) ในอุณหภูมิ 380°C ในที่ที่มีอาร์กอน ไฮโดรเจน และอากาศผสมกัน (2) เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ในกรด H₂SO₄ และ (3) เกิดปฏิกิริยารีดักชันใน NaBH₄ จากการทดลองพบว่าสภาวะที่ได้ประสิทธิภาพดีที่สุดคือในการเตรียมที่มีอากาศ

Cha และ คณะ (1998) ศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้าเมื่อใช้แก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจนกับออกซิเจน โดยศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์และความหนาแน่นกระแส จากการทดลองพบว่ากระแสมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความต่างศักย์มีค่าลดลง และความหนาแน่นกระแสสูงสุดเท่ากับ 200 mA/cm² เมื่อใช้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิง ที่ความต่างศักย์ 0.7 โวลต์ ความต้านทาน 3.5 Ω/cm² เมื่อใช้แก๊สผสมที่มีไฮโดรเจนร้อยละ 80 ได้กำลังเพียง 1 เปรอร์เซ็นต์ที่ความต้านทานเดียวกัน แต่ถึงอย่างไรกำลังที่เซลล์เชื้อเพลิงจะลดลงมากกว่า 20 เปรอร์เซ็นต์ถ้าลดความต้านทานไปที่ 0.44 Ω/cm² อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจะลดลงเมื่อใช้แก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจน

Arico และ คณะ (1999) ทำการศึกษาเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของขั้ว Pt-Ru Anode ที่มีคาร์บอนเป็นตัว support และไม่มี รวมไปถึงปริมาณของ Nafion ใน MEAs ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยศึกษาที่อุณหภูมิ 90°C และ 130°C จากผลการทดลองพบว่าแบบที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุดคือแบบที่ไม่มีคาร์บอนเป็นตัว support และมี Nafion ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก

Pozio และ คณะ (2000) ทำการศึกษาประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าจากโลหะชนิดต่างๆ ได้แก่ Pt/C, Pt-Ru/C และ Pt-Mo/C ในอัตราส่วนต่างๆกัน และทำการวัดแบบครึ่งเซลล์และเต็มเซลล์ การวัดครึ่งเซลล์ศึกษาความต้านทานของขั้วไฟฟ้าโดยใช้ Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) ในสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ที่ 25 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของไฮโดรเจน 50 ml/min ช่วงความถี่ 20 kHz – 50 mHz จากการศึกษาพบว่าขั้วโลหะผสมของแพลทินัมมีค่าความต้านทานมากกว่าขั้วแพลทินัมบริสุทธิ์ถึง 10 เท่า ($Pt/C \ll Pt/Ru = 1 \leq Pt/Mo$) โดยปริมาณของแพลทินัมจะไม่มีผลต่อสมรรถนะของขั้ว แต่การลดลงของค่ากระแสจำกัดของขั้วไฟฟ้าชนิด Pt-Ru/C และ Pt-Mo/C มีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงค่า active surface area และอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน จากการศึกษาได้ค่า active surface area ดังนี้ Pt/C 90 m²/g, Pt-Mo/C 60 m²/g และ Pt-Ru/C 120 m²/g และพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเป็นดังนี้ $Pt/C > Pt-Ru/C > Pt-Mo/C$ การวัดแบบเต็มเซลล์โดยใช้ Pt/C และ Pt-Mo/C (อัตราส่วน Pt:Mo เป็นดังนี้ 3:1, 4:1 และ 5:1) ที่อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เท่ากับ 80 °C และใช้แก๊สไฮโดรเจนและอากาศเป็นเชื้อเพลิง จากการศึกษาพบว่า Pt-Mo/C ให้สมรรถนะการทำงานของเซลล์ต่ำกว่า Pt/C สามารถเรียงสมรรถนะการทำงานของเซลล์ได้ดังนี้ $Pt/C > Pt/Mo=3 > Pt/Mo=4 > Pt/Mo=5$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย